Celsius Degree / Grau Celsius
Negócios em Gestão do Conhecimento

Apostilas Curso Mestrado
UFV – 1977 a 1979

Branqueamento de Celulose

Aulas Teóricas

Augusto Fernandes Milanez
1977 – 1979

CIÊNCIA UFV	Disciplina BRANQUEAMENTO DE CELULOSE	1979 2º SEMESTRE

PROGRAMA DA DISCIPLINA

Augusto F. Milanez

Belo Oriente, MG

BRANQUEAMENTO DE CELULOSE

1ª Aula: 03.08.79
- Generalidades sobre branqueamento
- Cloração

2ª Aula: 10.08.79
- Cloração

3ª Aula: 17.08.79
- Prova escrita
  Extração alcalina

4ª Aula: 24.08.79
- Hipoclorito de sódio

5ª Aula: 31.08.79
- Prova escrita
  Dióxido de cloro

6ª Aula: 07.09.79
- Peróxido de hidrogênio

7ª Aula: 14.09.79
- Prova escrita
  Oxigênio

8ª Aula: 21.09.79
- Prática de branqueamento
  CEHDEDP

9ª Aula: 28.09.79
- Prova escrita
  Branqueamento industrial da CENIBRA

10ª Aula: 05.10.79
- Visita ao setor de branqueamento da CENIBRA

11ª Aula: 12.10.79
- Prova escrita

12ª Aula: 19.10.79

- Planta Química:
  Produção de clorato

13ª Aula: 26.10.79

- Prova escrita
  Planta Química
  Produção de dióxido

14ª Aula: 02.11.79

- Visita à Planta Química
- Visita à Secagem

15ª Aula: 09.11.79

- Prova escrita
- Testes físicos

16ª Aula: 16.11.79

- Prova final

O aproveitamento das aulas teóricas e práticas, será avaliado através de provas quinzenais com duração de 1 hora, e uma prova final.

<u>Aproveitamento</u>

7 provas parciais = peso 70 %
1 prova final = peso 30 %

CENTRAL
UFRJ

Disciplina

Branqueamento de celulose

TEC 333
Série: 2

Nº 1

1. Histórico sobre branqueamento

2. Cloração da celulose

Augusto F. Milanez

Agosto/1979

BRANQUEAMENTO DA CELULOSE

1. HISTÓRICO

A palavra branquear, é de origem Anglo-Saxônica, a qual significa, desbotar, aparecer gradualmente.

O branqueamento se originou devido a necessidade de se ter antigamente, tecidos claros, os mais brancos possíveis. Tecia-se uma fibra qualquer, e esta era seca ao sol, sofrendo com isto reações de oxidações sob o efeito da luz e do oxigênio, tendo-se por consequência o alvejamento das fibras. Utilizando-se destas operações é que os Egípcios conseguiam melhorar o aspecto dos tecidos por eles produzidos, e mais tarde das folhas feitas de papirus.

Somente em 1774 é que realmente se conheceu o branqueamento através de agente químico, no caso, o cloro elementar. Carl Wilhelm Scheele, o seu criador, notou que o cloro elementar exercia forte poder branqueante sobre fibras vegetais, e foi então o pioneiro do uso do cloro como agente de alvejamento. Entretanto, devido a dosagem excessiva de cloro para se ter o alvejamento, (feito em uma só etapa) as propriedades de resistência do produto final, eram muito afetadas, limitando com isto o seu uso. Apareceu então o francês Berthollet, o qual descobriu que o cloro quando absorvido em solução de carbonato de potássio, formava um poderoso e eficiente agente branqueante, com menor ação de degradação das fibras. Esta solução foi feita em Javelle, um suburbio de Paris.

Pouco tempo depois, um químico também francês, fez a absorção do cloro em carbonato de sódio e soda cáustica, conseguindo portanto um agente de custo econômico, e com propriedades branqueantes.

Charles Tennant descobriu na Escócia que, o cloro poderia ser absorvido em leite de cal, e colocado para decantar, formando uma solução com poder branqueante satisfatório. Tennant obteve a patente de seu invento em 1798, mas, em 1799 conheceu uma nova maneira de se observer o cloro e patenteou-a também. O cloro era absorvido em cal extinto e seca, originando o agente branqueador. Este processo se tornou muito conhecido na época.

Até então toda matéria para a produção de papeis, se originava de trapos. Quando apareceram as polpas soda, e sulfito, a situação se modificou, as polpas necessitavam de maior quantidade de reagentes para branquear, e maior tempo de retenção. Necessitava para isto, de muitos tanques agitadores, lavadores, e uma temperatura maior para melhor branquear.

Utilizava-se para esta operação de 6 a 8 tanques com consistência de 3 a 4 %. Foi então que apareceu os irmãos Bellmer. Elaborando tanques ovais que circulavam a polpa até a sua completa reação, a uma consistência de 5 a 7 %.

A partir daí obteve-se inúmeras invenções tecnológicas, para bombas, lavadores, tanques agitadores etc

Em 1898 CROSS e BEVAN, os pioneiros do processo de obtenção de viscose de rayon, publicaram na Inglaterra, um método analítico que determinava o isolamento da celulose. O material da planta era dividido finamente, sofrendo extração em álcool benzeno (para retirar extrativos) e posteriormente ser saturado com cloro gasoso e, depois com solução de sulfito de sódio. Esta operação era repetida por várias vezes, até se obter um material final bem branco. Este trabalho convenceu os fabricantes de celulose e papel, de que a cloração podia ser feita como um estágio dos muitos estágios de branqueamento. Em 1930, a fábrica Nekoosa Edwards Paper Co., passou a utilizar o processo, fazendo remodelações em equipamentos, e conseguindo o objetivo final.

Tais operações em múltiplos estágios aumentam demais o custo de equipamento e de energia, mas levam a polpa a melhores propriedades óticas. Este incentivo fez com que os fabricantes e cientistas procurassem por outras opções de branqueamento, até aparecer o dióxido de cloro(ClO_2). Um agente fortíssimo, explosivo, tóxico, e corrosivo, porém com ação branqueante ótima, ao lado de seletividade de ataque a lignina sem degradar a celulose. Este reagente passou a ser utilizado desde 1950, e daí para cá o seu uso se difundiu, principalmente dos últimos 15 anos para cá.

O método de obtenção do ClO_2 foi estudado por muitos pesquisadores, no Canadá, Suíça, Alemanha e Estados Unidos, todos baseados na redução do clorato de sódio em solução fortemente ácida. Muito cloro é produzido nesta reação, e o mesmo por ser menos solúvel em água do que o ClO_2 se separa facilmente pela absorção do ClO_2 em água. O Cl_2 resultante é absorvido em NaOH formando NaClO.

Outro reagente muito utilizado é o peróxido de hidrogênio, ou sódio, que tem boa ação branqueadora além de alta estabilidade de alvura, por esta razão justificando o seu uso em final de estágio.

Outros reagentes como peracitatos, perboratos, persulfatos, também tem sido estudados, porém sem muita aplicação pela sua forte degradação aos carboidratos.

Por volta de 1960, apareceu o processo de branqueamento por oxigênio, que teve seu estudo aumentado nos anos de 1970, sendo o mais forte competidor do Cl_2. O oxigênio apresenta como vantagem a eliminação da maior parte da cor e demanda de oxigênio dos efluentes da fábrica, além de ser um alvejante de maior poder que o cloro. O mesmo quando utilizado em pressões adequadas em média alcalinidade produz reações de quebra as moléculas de lignina, fragmentando-a e removendo-a das fibras celulósicas, principalmente aquela lignina situada superficialmente e na primeira camada da célula.

Será futuramente um processo muito usado nas sequências de branqueamento da celulose, como um estágio purificador (limpar) da celulose.

2. CLORAÇÃO

2.1 Introdução

A cloração da celulose visa fragmentar a lignina residual contida nas fibras a fim de que a mesma se torne solúvel, e facilmente removível em etapas subsequentes de lavagem, e estágios alcalinos.

DENCE citou em 1965 que a lignina é atacada seletivamente pelo cloro, com pequena degradação causada à celulose. Além desta vantagem, a cloração alveja mais a celulose, colocando-a em posição melhor no branqueamento, ou seja mais fácil de se branquear, principalmente à altas alvuras.

2.2 Cloro em solução aquosa

Quando o cloro é absorvido em água ele faz uma hidrólise reversível na qual são formados os ácidos hipocloroso e hidroclórico,

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + HCl \qquad (1)$$

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

O equilíbrio destas reações são dados pelas constantes de equilíbrio a saber:

$$(1) \quad K_1 = \frac{[HOCl]\,[H^+]\,[Cl^-]}{[H_2O]\,[(Cl_2]} = 3{,}94 \times 10^{-4} \qquad (3)$$

$$(2) \quad K_2 = \frac{[OCl^-]\,[H^+]}{[HOCl]} = 5{,}6 \times 10^{-8} \qquad (4)$$

Todas em temperatura 25ºC.

A diluição do sistema com água, causa uma mudança no equilíbrio da reação(1) para a direita, enriquecendo a mistura em ácidos. O efeito da diluição sobre a hidrólise do cloro é mostrado na figura 4.1.

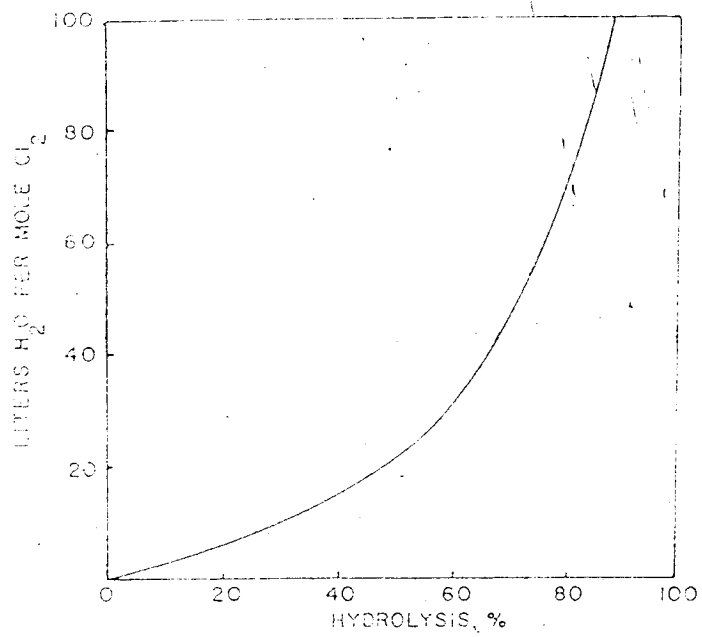


Fig. 4.1 - Dissociação do cloro em solução aquosa

O cloro é solúvel em água na extenção de aproximadamente 1 mol por 10 litros, e cerca de 30 % do cloro é hidrolisado em solução aquosa.

O aquecimento do sistema também causa uma modificação a direita no equilíbrio da reação. CONNICK e CHIA (1959) tem determinado a constante de hidrólise desta reação à várias temperaturas. Seus resultados encontram-se na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - O efeito da temperatura sobre a constante de hidrólise de soluções cloro-água.

$K_1 \times 10^{-4}$	Temperatura, ºC
1,46	0
2,81	15
3,94	25
5,10	35
6,05	45

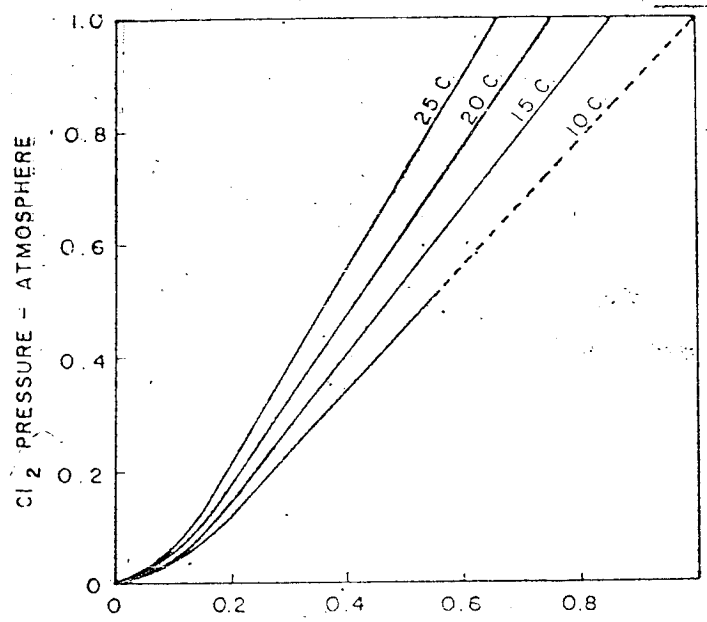


Fig. 4.2 - Solubilidade do cloro em água à várias pressões.

O método mais importante de controle da composição do sistema cloro-água é pelo ajuste do pH. Pela equação(1) pode-se notar que com o aumento ou decréscimo da concentração hidrogênio iônica o equilíbrio se dará pelo aumento da concentração do cloro molecular ou ácido hipocloroso, respectivamente no sistema. Quando a concentração hidrogênio iônica é diminuída progressivamente, por exemplo, a solução aumentar para o lado alcalino, um ponto eventualmente será alcançado onde o ponto de equilíbrio da reação (2), é deslocado para a direita de acordo com as relações dadas pela equação. Em pH 10, o ácido hipocloroso é 100 % dissociado em íon hipoclorito. Utilizando da equação (3) e (4) a distribuição da quantidade de cloro elementar, ácido hipocloroso, e hipoclorito podem ser calculados pelo pH. GIERTZ tem estudado o fenômeno e o mesmo é sumarizado na fig. 4.3.

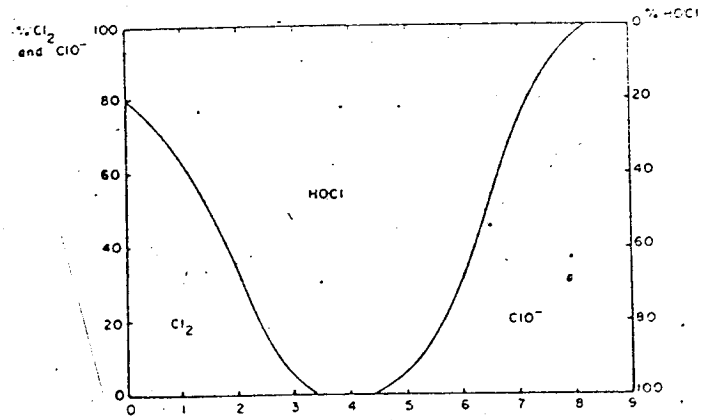
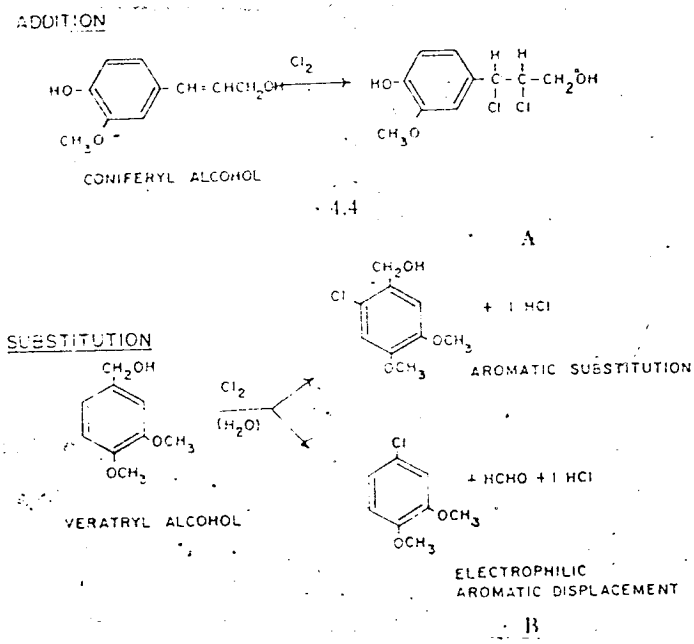


Fig.4.3 - A composição de uma solução 0,01N de cloro em água, em vários pH.

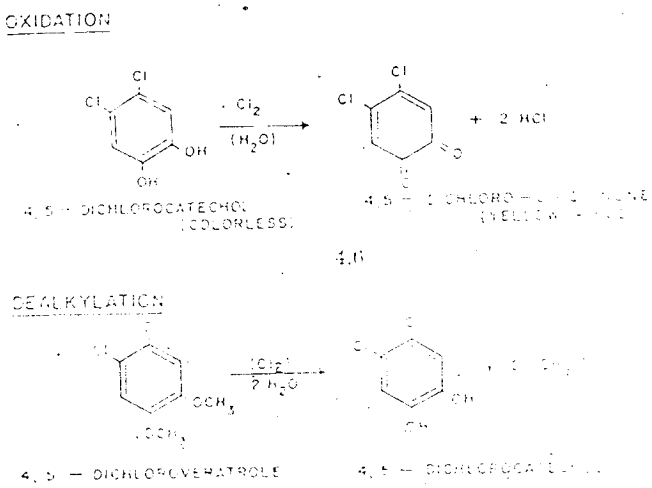
GIERTZ observou que com a mudança do pH poderia-se ter a dominância de qualquer das espécies Cl_2, HOCl ou OCl^-. Durante a cloração da polpa, o cloro age principalmente por processo de substituição enquanto que o ácido hipocloroso age primariamente por oxidação. Entretanto, preparado o substrato, o mesmo estará sujeito à ambas as reações de substituição e oxidação. A capacidade substituitiva ou oxidativa da solução aquosa do cloro será dependente da quantidade relativa de cloro molecular e ácido hipocloroso presentes, os quais dependerão do pH do sistema.

2.3 Reação do cloro com modelos da LIGNINA

As reações do cloro com compostos orgânicos em geral, podem ser, adição, substituição e oxidação. O cloro cataliza reações de desalquilação (hidrólises de ligações de eter alquilaril) a qual parece ser uma reação geral de substâncias contendo estas ligações. Estes processos são ilustrados da fig. 4.4 a 4.7 com unidades de compostos de lignina modelo:



4.4 e 4.5 - Reações características de cloro elementa com componentes de lignina: adição e substituição



4.6 e 4.7 - Reações características de cloro elemental com compostos de lignina modelo: adição e oxidação.

2.4 A cloração da celulose

A reação do cloro com celulose não branqueada é marcada por uma reação rápida inicial, indo crescendo com o tempo de exposição. Este comportamento é raciocinado de maneira que, há duas reações ocorrendo, em diferentes velocidades de reações. Supõe-se que a reação rápida, envolve substituição dos átomos, enquanto que a reação lenta ocorre oxidação.

Como um resultado de cloração de polpas NSSC GIERTZ encontrou que, o tempo de cloração, (correspondente ao tempo empregado para o consumo de cloro por substituição, resultou em maior quantidade de lignina removida em um subsequente tratamento alcalino.

Diante disto ele concluiu que, a substituição era o fator decisivo na dissolução da lignina.

GRANGAARD em 1956 mostrou que, enquanto a quantidade de cloro consumido por oxidação era dependente da temperatura, a quantidade de cloro consumida por substituição não foi, visto que, a quantidade de lignina dissolvida por tratamento com álcali foi dependente da temperatura na qual a polpa foi clorada, a oxidação, por razão maior foi considerada como uma reação crítica.

Polpas kraft requerem um longo período de reação para uma maior dissolução da lignina, do que polpas sulfito para um mesmo teor de lignina inicial. Portanto a clorolignina kraft é mais dificilmente removida, e isto é atribuido a lignina kraft ser mais condensada, isto é, os agregados de lignina são muitos grandes, e requerem um longo período para se ter a redução de seu tamanho, tão necessário para a sua solubilização em água ou álcali. HAGGLUND em 1939 acreditava que estas reações ocorriam no fim do estágio de cloração, contribuindo assim para a degradação da lignina, contudo, atualmente sabe-se que tal não ocorre como se pensa pois, é possível se fazer a cloração curta, chegando-se a um baixo teor de lignina após a extração.

Durante a cloração da celulose comercial o pH do sistema cai entre os limites 1,6 a 2,0 devido a formação de ácido clorídrico por reações de substituição e oxidação.

Quando o pH do sistema é diminuido, o consumo de cloro por substituição é aumentado como consequência do aumento da concentração do cloro elementar. A relação entre o consumo de cloro por substituição e o pH é mostrado na fig. 4.13.

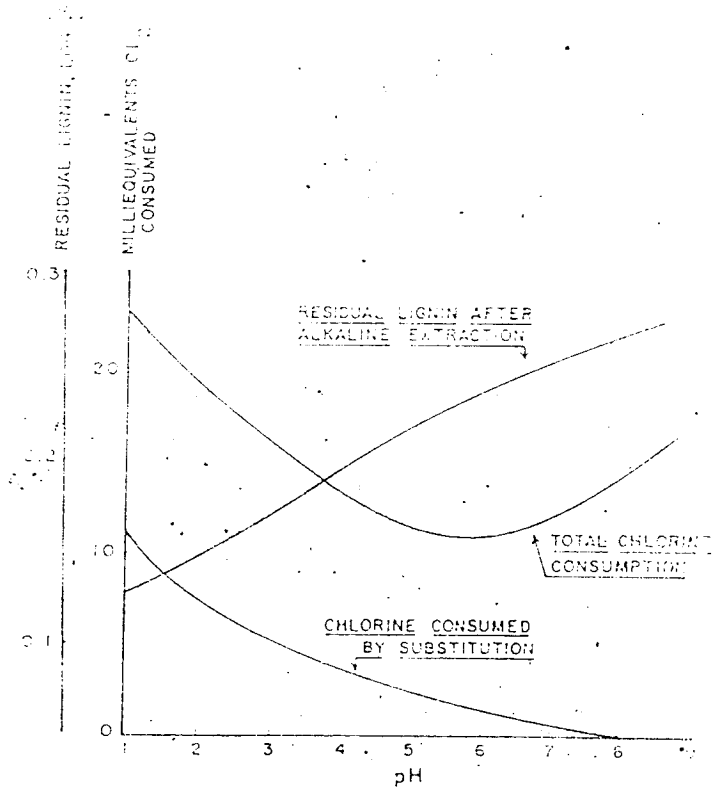


Fig.4.13 - Cloração de polpa sulfito variando-se o pH.

2.5 A tecnologia de cloração

O branqueamento em múltiplos estágios é realizado para se ter a melhor utilização dos reagentes químicos, enquanto se preserva ao máximo as propriedades de resistência da polpa. O cloro elementar é muito bom em estágios iniciais, uma vez que o mesmo é muito severo sobre as fibras, especialmente a lignina. A grande vantagem de se usar o cloro no estágio inicial, é que o mesmo é de menor custo e pode ser utilizado nas mais diferentes condições (temperatura, pressão, concentração etc)

No processo de cloração contínuo a polpa é diluída parcialmente em água, e recebe outra quantidade de água clorada perfazendo uma dada concentração e volume, para uma determinada vasão de celulose não branqueada. A polpa toma contato com o cloro no Premix, e vai então a entrada da torre, a qual é ascendente. Normalmente ± 95 % das reações se fazem em cerca de alguns minutos (±5) entretanto as torres são construídas para um tempo de retenção com cerca de 30 minutos, para se ter o consumo "total" do cloro.

Após saida da torre, a massa pode sofrer adição de soda para neutralizar o pH e estancar as reações e posteriormente lavada, ou então sofre a lavagem diretamente.

2.6 Variáveis do processo de cloração

2.6.1 Concentração do cloro

A quantidade ótima de cloro a ser aplicada na polpa, deve ser suficiente para causar a maior quebra possível da lignina com um mínimo de degradação dos carboidratos. Na prática a demanda de cloro total na polpa varia de 4 a 8, para polpas kraft, de 10-18 % para polpas sulfito neutro semi-químico, e 3 a 6 % para polpas sulfito. Para polpas kraft de eucalipto 2 - 5 %.

2.6.2 Consistência

Polpas são cloradas usualmente na consistência de 3,0 a 3,5 %, principalmente por causa da baixa solubilidade do cloro em água, mas também por causa da mistura, e operações de bombeamentos serem facilitadas.

HINRICHS em 1962 estudou o efeito da alta consistência e o efeito da cloração em fase gasosa, sobre a degradação da celulose. Notou que polpas kraft com número permanganato 23 a 26 quando cloradas a uma consistência de 30 a 35 %, não originava degradações da celulose, e os custos dos reagentes eram levemente inferiores à tratamentos em baixa consistência.

2.6.3 Temperatura e tempo

A temperatura da cloração é normalmente governada pela temperatura da água aplicada na fábrica desde que, não é econômico se resfriar ou aquecer a grande quantidade de água necessária no estágio. Desde que a temperatura da água varia com as estações do ano, a característica da polpa clorada são então alteradas de acordo com estas variações.

O consumo de cloro é grandemente dependente da temperatura e tempo de reação. Fig. 4.14 A e Fig.4.14B

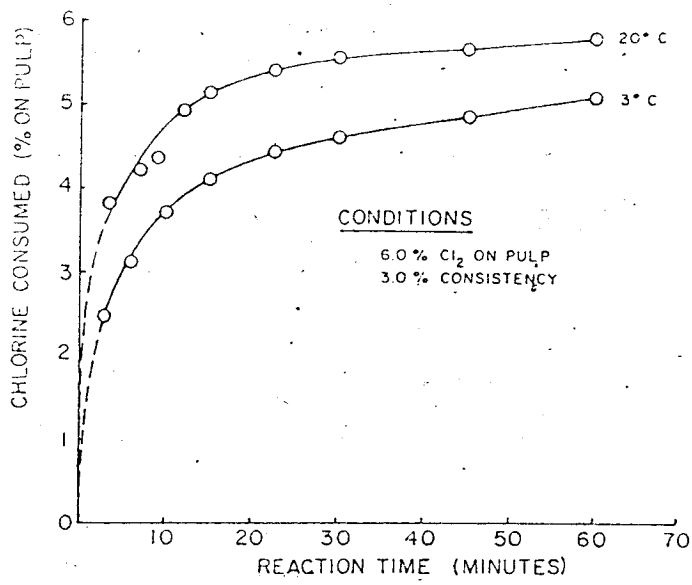


Fig. 4.14 A - Razão do consumo de cloro na cloração de polpas Kraft à várias temperaturas.

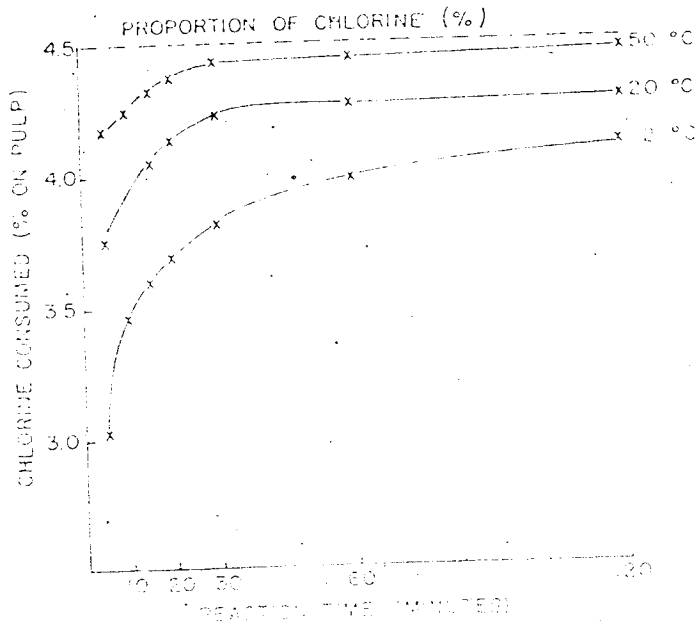


Fig.4.14 B - Razão do consumo de cloro na cloração de polpas sulfito à várias temperaturas.

RAPSON e ANDERSON (1960) mostraram o efeito da temperatura de cloração sobre a viscosidade da polpa (Fig.4.15) sulfito e polpa kraft. Os resultados indicaram que os danos a celulose aumentaram marcadamente com a temperatura e o tempo de retenção.

ERIKSON e STOCKMAN (1956) determinaram a viscosidade em diferentes temperaturas e por duas diferentes concentrações de cloro. Seus resultados mostraram que, a influência da temperatura sobre a degradação da polpa, era grandemente aumentada com a quantidade de cloro adicionado fig. 4.16.

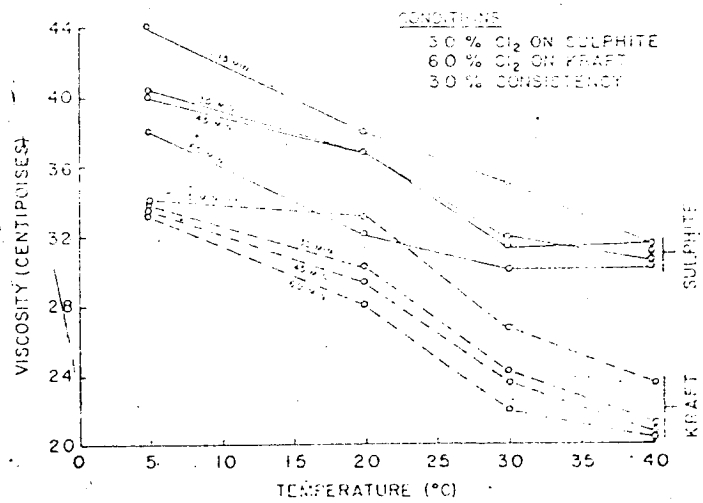


Fig.4.15 - Efeito da temperatura de cloração sobre a viscosidade

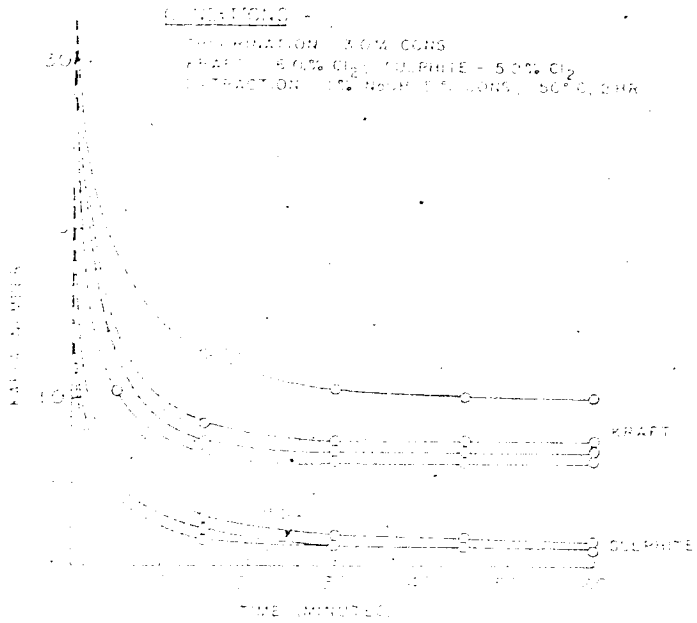


Fig. 4.16 - Efeito do tempo de cloração sobre o número kappa

Pela figura nota-se que a polpa kraft é mais dependente da temperatura do que a polpa sulfito.

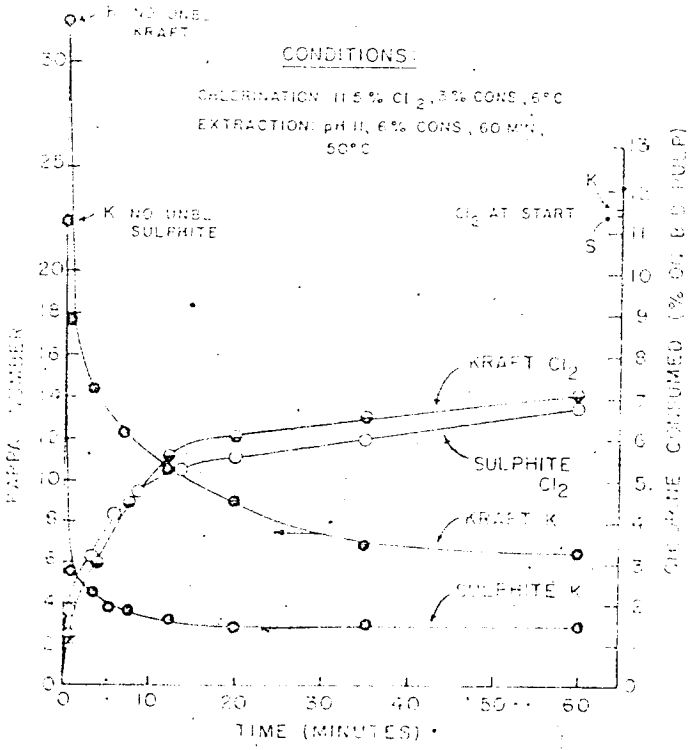


Fig. 4.17 - Efeito do excesso de cloro no nº kappa e consumo de cloro.

Nota-se nesta figura que a lignina residual (através do nº kappa) para polpas sulfito é menor do que para a polpa kraft. A figura 4.16 revela também que a polpa kraft é mais dependente da temperatura, no caso mostra também que o tempo tem pouco efeito sobre o número kappa para temperaturas acima de 20ºC.

Quando um grande excesso de cloro foi aplicado nestas mesmas polpas, a razão do consumo de cloro foi aproximadamente idêntico (fig. 4.17). Por outro lado, com o excesso de cloro a lignina residual foi maior para a polpa kraft. Uma outra explanação é que, as polpas sulfito possuem a lignina menos condensada, sendo portanto mais facilmente removidas, e,portanto com menor degradação dos carboidratos. Entretanto este problema tem sido contornado pelo uso de dióxido de cloro em multi-estágios de branqueamento. RAPSON tem interpretado estes fenômenos como sendo a maior acessibilidade do cloro à lignina das polpas sulfito.

Evidentemente cada tipo de polpa deve ter um ponto ótimo de utilização da relação tempo-temperatura, e adição do cloro, para se ter máxima deslignificação e menor degradação dos carboidratos. O tempo de retenção pode ser compensado pela maior temperatura da solução com cloro, conseguindo-se mesmas propriedades finais para a celulose.

Muitos trabalhos são feitos e sugerem modificações nas torres e razão de produção, para compensar as mudanças de temperatura de inverno e verão. Outros sugerem torres em série, as quais podem ser passadas afim de se modificar o mesmo tempo de retenção, entretanto, parece que estas sugestões não tem carater econômico.

2.6.4 pH

Normalmente, nenhum esforço é feito para se controlar o pH no estágio de cloração, o qual assume valores ditados pela concentração do cloro inicialmente presente e pelo ácido clorídrico produzido nas reações.

GIERTZ demonstrou que com o aumento da acidez tem-se a favor reações de substituição enquanto que,se deprime as oxidações. RAPSON em um trabalho bem atual citou um ponto ótimo do pH para a cloração genericamente como sendo 1,8, e alertou que o consumo de cloro é efetuado rapidamente para menores pH.

2.6.5 Mistura

Uma adequada mistura dos reagentes com a polpa, é essencial para se ter um ataque homogêneo na cloração. Entretanto, devido a própria heterogeneidade do sistema, (cloro, água, polpa, gás) se faz difícil a mistura em boas condições.

Nas regiões da polpa onde ocorrem excesso de cloro, o consumo passa a ser maior do que o necessário, diminuindo com isto a viscosidade da celulose causando queda nas propriedades de resistência da mesma, e introduzindo grupos carbonil os quais causam reversão de cor. As regiões que sofrem menor cloração, a polpa não é clorada o suficiente, não conseguindo portanto atingir altas alvuras em estágios subsequentes. Isto resulta em menor alvura média, e, usualmente se adiciona mais cloro para compensar esta falha.

Para evitar tais problemas se faz necessário um misturador antes da entrada da polpa na torre de cloração.

2.6.6 Aditivos na cloração

RAPSON e ANDERSON tem sugerido desde 1958, que em se adicionando dióxido de cloro na cloração, tem-se melhoria nas propriedades de resistência da celulose pela menor degradação causada aos carboidratos. Estes mesmos autores sugerem que o ClO_2 reage com a lignina para formar clorito, o qual reage com o cloro para formar mais ClO_2. A repetição deste ciclo deve diminuir a concentração de cloro e portanto diminuir o ataque aos carboidratos.

HEITMAN observou em 1956 que a alvura, resistência, e rendimento da celulose foram aumentadas quando se introduziu clorato de sódio no estágio de cloração. Acreditou o autor que o desenvolvimento da maior resistência se deu pelo efeito inibidor do clorato sobre as propriedades oxidantes do ácido hipocloroso no sistema RAPSON, ANDERSON e MILLEN encontraram que a adição de clorato de vanadio catalizado no estágio de cloração tem efeito benéfico, mas o seu preço não justifica o uso.

A adição de amônia também reduz a degradação (patenteado por DODSON desde 1949) . Contudo, nem o clorato, e nem a amônia tem o seu uso em fábricas de celulose instalada.

2.6.7 Condições para cloração

a) % de Cloro

Folhosas:

$$\% Cl_2 = 1,02 + 0,108 \text{ (Nº kappa)}$$

Coníferas:

$$\% Cl_2 = 1,28 + 0,135 \text{ (Nº kappa)}$$

b) Consistência

- 3,0 a 3,5 % para folhosas
- 5,0 % para coníferas

c) Temperatura

Ambiente ou até 50ºC

d) Tempo

30 minutos para folhosas

60 minutos para coníferas

e) pH

1,7 a 2,2 .

f) Homogeneização

- Rápida e uniforme

CENIBRA UFV	Disciplina Branqueamento da celulose	TEC 333 Série: 2 Nº 2

BRANQUEAMENTO COM HIPOCLORITO

Augusto F. Milanez

Belo Oriente, MG

BRANQUEAMENTO COM HIPOCLORITO

INTRODUÇÃO:

O primeiro agente branqueante utilizado para melhorar a cor de polpas não branqueadas foi o hipoclorito de cálcio. Apesar do hipoclorito ser ainda bastante utilizado por causa do seu baixo custo, a necessidade de se atingir polpas mais brancas e de maior resistência, tem resultado em um maior uso de dióxido de cloro e peróxido.

O hipoclorito foi primeiramente usado em um branqueamento de estágio único a baixa consistência. O tempo de branqueamento era longo e era necessário grandes tanques para permitir que o processo alcançasse a complementação. O desenvolvimento de processos e equipamentos para o manuseio de polpas a altas consistências, logo substituiu o branqueamento em baixa consistência. O branqueamento com hipoclorito em um único estágio foi substituido pelo branqueamento com hipoclorito em dois estágios, com uma consistência baixa no primeiro estágio e uma alta consistência no segundo estágio. Com o desenvolvimento posterior de materiais apropriados para o manejo de cloro líquido, o primeiro estágio de hipoclorito a baixa consistência foi substituido por clororação, com uma extração alcalina antes do estágio de hipoclorito a alta consistência. As polpas sulfito são facilmente branqueadas, e uma sequencia de branqueamento em 3 estágios com cloração, extração alcalina e hipoclorito pode ser utilizado para obter alvuras de 88 a 91° GE, com moderada resistência. As polpas sulfato são mais difíceis para serem branqueadas, e elas somente obtém uma alvura em torno de 85° GE com uma sequência em cinco estágios como por exemplo: cloração, extração alcalina, hipoclorito, extração alcalina e hipoclorito (CEHEH). Esta sequência geralmente resulta em degradação excessiva da celulose. As experiências de maiores alvuras, maiores resistências das polpas sulfato para a fabricação de papel, tem necessitado a substituição dos últimos estágios por dióxido de cloro (ClO_2) e peróxido (H_2O_2). Em muitos casos, o hipoclorito foi eliminado inteiramente da sequência de branqueamento. Quando usado,

ele geralmente aparece nos estágios intermediários, para minimizar a parte de agentes químicos mais caros utilizados nos últimos estágios. O hipoclorito é ainda bastante útil na produção de polpas semi-branqueáveis com uma alvura abaixo de 80. Se o branqueamento não é muito severo, a resistência da polpa branqueada pode ser mais alta do que a da polpa não branqueada. Com um branqueamento moderado, a perda de resistência pela degradação da celulose por ataque de oxidação é menor do que o aumento em resistência resultante da remoção de lignina e aumento da ligação fibra-fibra.

Apesar das sequências de branqueamento variarem entre fábricas as principais sequências no qual o hipoclorito é usado para polpas Kraft de maiores alvuras são: CEHDED e CEHEDP. As polpas sulfito são ainda branqueadas com a sequência CEH, mas para maiores alvuras a sequência CEHD é usada assim como outras sequências com hipoclorito. O branqueamento com hipoclorito pode ser feito em uma maneira contínua ou batch e com soluções de hipoclorito de cálcio ou sódio. O hidróxido de sódio é geralmente adicionado para tampão.

As celuloses para dissolução, as quais são utilizadas para a produção de derivados, geralmente tem exigências diferentes das polpas para fabricação de papel. Frequentemente é desejável se abaixar a viscosidade da polpa a um nível desejado, para desta forma facilitar a conversão para o derivado. O hipoclorito tem a vantagem de controlar a degradação da celulose e é geralmente usado para este propósito.

QUÍMICA DAS SOLUÇÕES DE HIPOCLORITO

A prática usual atualmente nas fábricas é preparar-se as soluções de hipoclorito na própria fábrica, a partir do hidróxido de cálcio ou sódio. O cloro reage com o álcali segundo a reação:

1) $2\ Ca(OH)_2 + 2\ Cl_2 \rightleftharpoons Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\ H_2O_2 + \text{Calor}$

2) $2\ NaOH + Cl_2 \rightleftharpoons NaClO + NaCl + H_2O + \text{Calor}$

As reações 1 e 2 são reversíveis de modo que um excesso de álcali é necessário para estabilizar solução de hipoclorito. Se um excesso de álcali não está presente, a solução de hipoclorito vai ser rapidamente decomposta em cloratos e cloretos e em muitos casos pode liberar oxigênio.

3) $NaOCl + H_2O \longrightarrow NaOH + HOCl$

4) $3\ HOCl \longrightarrow HClO_3 + 2\ HCl$

5) $HOCl \longrightarrow O + HCl$

O HCl liberado na equação 4 e 5 pode então atacar o NaOCl, formando desta forma mais HOCl o qual novamente reage de acordo com as equações 4 e 5. A decomposição é contínua até que todo o NaOCl tenha sido convertido para clorato e cloreto. As soluções de hipoclorito apropriadamente feitas são razoavelmente estáveis por um período em torno de 48 horas.

O cloro existe como cloro molecular, ácido hipocloroso e íon hipoclorito em uma solução aquosa. Um exame do sistema cloro-água na fig. 1, mostra que a baixo PH, o cloro molecular predomina. Quando o PH aumenta a quantidade de ácido hipocloroso também aumenta. A valores de PH entre 4 e 6, ele é quase que o único componente presente. Acima de PH 9,5 o íon hipoclorito é o único componente presente. O PH então é um importante fator na estabilização da solução de hipoclorito e, como será mostrado mais adiante, desempenha um importante papel nas reações de branqueamento.

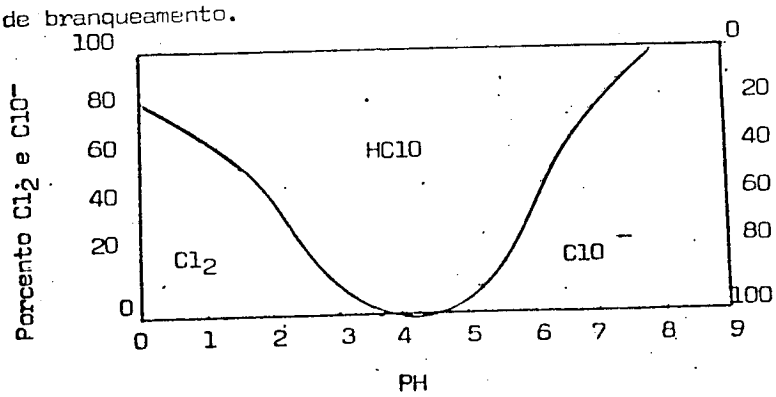


FIG. 1 - A distribuição de cloro, ácido hipocloroso e hipoclorito em vários níveis de PH de uma solução 0,01N de cloro em água.

A adição de hipoclorito para branquear está baseada no cloro disponível ou ativo. "Cloro desponível" é o termo usado para indicar o equivalente de oxidação (expresso como peso de cloro) e é uma medida do poder oxidante da solução de hipoclorito. A análise do licor de branqueamento é feita por titulação iodométrica com tiosulfato na presença de KI (iodeto de potássio) e amido. O iodo liberado é titulado com $Na_2S_2O_3$ com amido como indicador do ponto final.

EFEITO DO HIPOCLORITO SOBRE A LIGNINA

A cor das polpas não branqueadas é devido grandemente à lignina residual não removida durante o processo de conversão. No branqueamento em múltiplos estágios, grandes partes de lignina são removidas por cloração e num tratamento com álcali antes do estágio com hipoclorito. A cloração e o tratamento alcalino podem ser considerados como uma continuação do processo de polpeamento. O branqueamento da polpa não é acompanhado até que os agentes de branqueamento são utilizados. Uma polpa sulfito normal pode ter um número de permanganato ($KMnO_4$) de 1,0 a 1,5 depois da cloração e extração, enquanto que uma polpa de Kraft pode ter um número de $KMnO_4$ de 4,0 a 6,0. Isto é uma redução substancial na lignina comparada com a polpa original, mas é ainda sufiçiente para dar cor à polpa. A lignina residual ou os derivados de lignina que são menos reativos, mais condensados e menos acessivos são posteriormente sujeitos à oxidação no estágio de hipoclorito. Apesar de que ambos a cloração e a oxidação da lignina pode ocorrer em solução de hipoclorito o alto PH do branqueamento com hipoclorito dá a entender (sugere) que a reação primária é a oxidação.

Diferentemente da cloração ácida no primeiro estágio onde a lignina molecular é mais fácil para ser atacada e é facilmente removida, a oxidação com hipoclorito é vagarosa. A taxa de remoção da lignina por hipoclorito comparada com a taxa de remoção pelo cloro está comparada na fig. 2. A degradação mais severa da celulose pelo hipoclorito está mos-

trada na fig. 3. FORNI mostrou que em branqueamento de polpas sulfito, a remoção de lignina não ocorre até que 20 % da exigência de branqueamento da polpa tenha sido satisfeita. Acima de 20 % da exigência de branqueamento, a remoção de lignina se torna rápida, até 70 %, aproximadamente toda a lignina é removida- As polpas sulfito, nas quais as ligninas residuais estão parcialmente sulfonatadas e são mais prontamente solubilizadas por hipoclorito, podem ser branqueadas com um estágio de hipoclorito, enquanto que as polpas sulfato e soda requerem mais estágios de branqueamento.

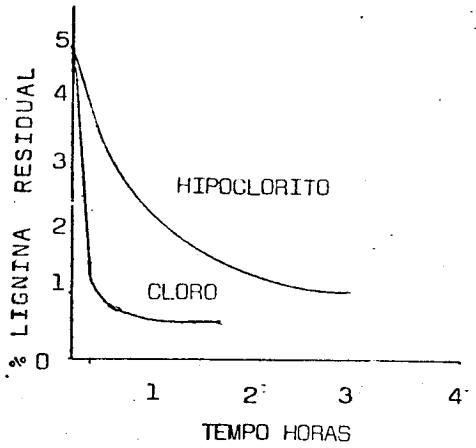


FIG. 2 - Comparação da taxa de reação de Cloro e hipoclorito na remoção da lignina.

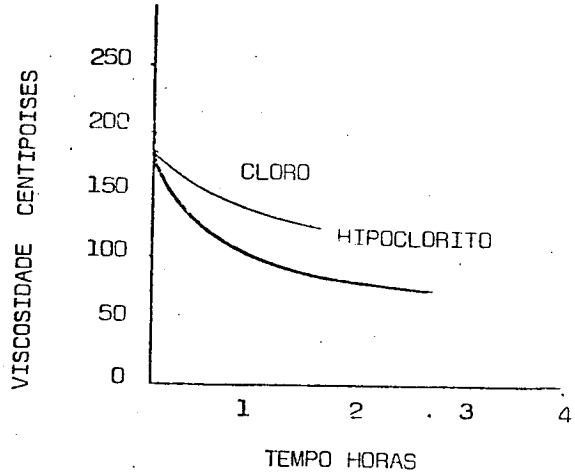
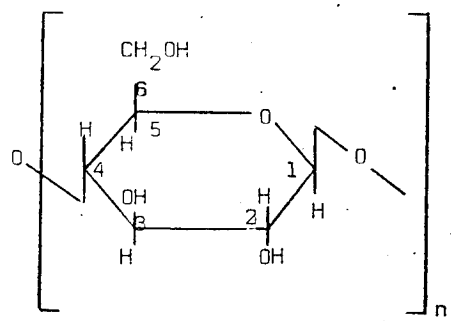


FIG. 3 - Comparação da degradação de carboidratos pelo cloro e hipoclorito como medida de variação pela viscosidade.

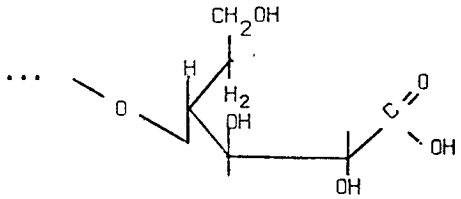
EFEITO DO HIPOCLORITO NA CELULOSE

Apesar dos hipocloritos serem razoavelmente efetivos como agentes branqueantes, eles são agentes oxidantes não específicos, atacando tanto a molécula de celulose como a lignina residual. A extensão de ataque na molécula de celulose é dependente do PH, temperatura, tempo de branqueamento, consistência e concentração do hipoclorito e o ataque resulta em dois tipos principais de celulose oxidada, isto é: redutora e

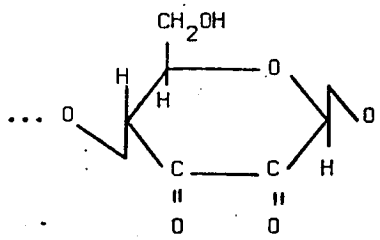
acídica. Um exame da molécula de celulose mostra que 6 tipos principais de ataque podem ocorrer:



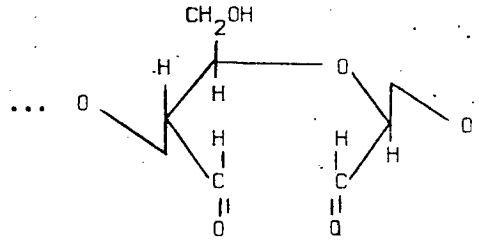
(1) Ataque sobre o átomo de carbono 1. Isto tem sido mostrado que ocorre somente em unidades terminais, e a menos que a oxidação esteja ocorrendo sobre condições fortemente ácidas nas quais a divisão hidrolítica da cadeia de celulose está ocorrendo, este ataque torna-se de menor importância. Os grupos carboxílicos são formados por oxidação na posição(1) fornecendo celulose ácida.



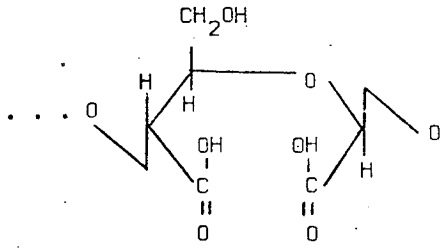
(2) Ataque no 2º e 3º grupos hidroxílicos. Isto pode ocorrer simultâneamente ou individualmente e forma grupos carbonil sem quebra do anel. Uma celulose oxidada com um alto valor redutor seria produzida neste caso.



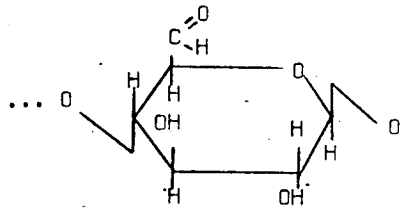
(3) Ataque no 2º e 3º grupos hidroxílicos simultâneamente para formar grupos aldeídicos com quebra do anel. Uma celulose oxidada tipo redutora é desta maneira formada.



(4) Novo ataque nos grupos aldeídicos na reação (3), convertendo-os a grupos carboxílicos que fornecem uma celulose oxidada, tipo ácida.

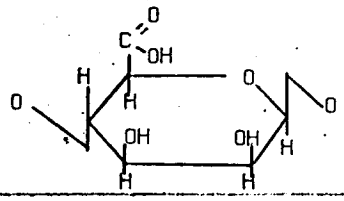


(5) Ataque na posição (6), formando um grupo aldeídico, resultando em uma celulose oxidada tipo redutora.



(6) Ataque na posição (6), para converter o aldeído a um carboxílico, de modo que uma celulose oxidada tipo ácida é formada.

As reações acima são importantes nas características da polpa resultante. Os grupos carbonil que são primeiramente formados por oxidação são rapidamente hidrolizados pelo álcali, de modo que a quebra do anel ocorrerá entre o 2º e o 3º átomos de carbono.



Isto pode ser observado por um decréscimo no teor de α celulose e por uma redução na viscosidade. RAPSON et alli, mostraram que há uma relação entre a porcentagem de grupos carbonila da celulose e a reversão de cor, isto é, quando o teor de grupos carbonila aumenta, a reversão de cor também aumenta.

No primeiro estágio de branqueamento com hipoclorito, o ataque sobre a celulose é relativamente vagaroso porque ela está protegida por impurezas. Quando o branqueamento prossegue, estas impurezas são removidas, aumentando dessa forma a superfície de exposição das fibras e a celulose fica em um estado mais reativo. O ataque na cadeia de celulose durante o branqueamento com hipoclorito é mostrado por um decréscimo gradual no teor de alfa celulose e viscosidade da polpa. O aumento do número de cobre e da solubilidade em álcali a quente são outras evidências do ataque à celulose.

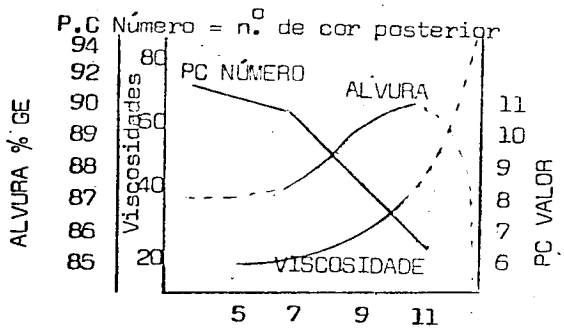
EFEITO DAS CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO

A taxa de reação e a parte de branqueamento feito com hipoclorito depende do controle de um número de variáveis que influenciam as propriedades da polpa final.

PH: No branqueamento com hipoclorito o PH é a variável mais importante que afeta as propriedades da polpa. Inicialmente o PH pode estar em torno de 11,0 a 11,5. O hipoclorito reage com polpas para formar ácidos orgânicos e dióxido de carbono (CO_2), os quais causam um decréscimo no PH. O decréscimo do PH resulta em uma dificuldade de controle da reação de branqueamento e degradação da celulose. Os valores finais de PH podem ser tão baixos como 6,0 - 7,0 e nesta faixa a atividade do ácido hipocloroso é grandemente aumentada. Isto aparentemente causa a reação indesejável obtida no branqueamento nesta faixa de PH.

Apesar das soluções de hipoclorito serem geralmente preparadas

com um excesso de álcali para manter o PH acima de 11,0, isto não é suficiente para reagir com os ácidos formados durante o branqueamento. Desde que é desejável branquear-se a um nível de PH no qual o agente branqueante ativo é o hipoclorito ao invés do ácido hipocloroso, deve-se adicionar álcali adicional para transformar a reação no início e manter o PH final desejado. O PH final desejado pode variar com o tipo de polpa, sendo branqueada kraft ou sulfito e com a posição do estágio de hipoclorito na sequência de branqueamento. No primeiro estágio do branqueamento com hipoclorito para polpas Kraft, o PH pode ser tão baixo como 8,0 e pode ser aumentado de 8,5 para o processo sulfito. No último estágio do branqueamento com hipoclorito, onde a fibra está mais aberta para o ataque, um alto PH é requerido e em muitos casos ele pode ser tão alto como 10,0. O efeito do PH na alvura, viscosidade e amarelamento a um consumo constante de hipoclorito é ilustrado na figura 4.



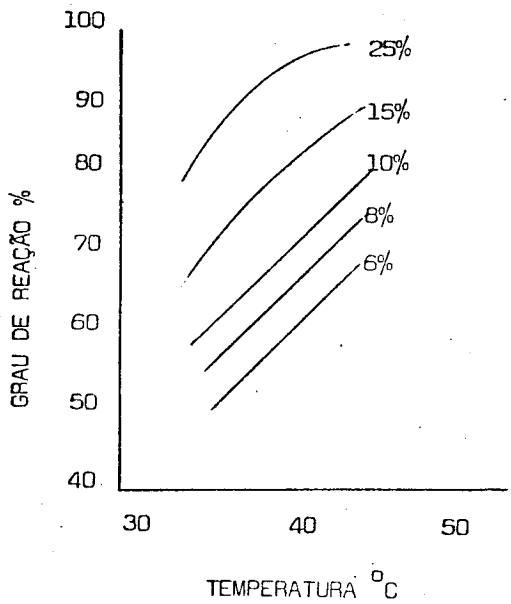
Decréscimo da alvura acima de PA 11 o hipoclorito perde um pouco seu poder oxidante

FIG. 4 - Influência do PH do hipoclorito, na alvurá, viscosidade e amarelamento.

A formação de grupos carbonil e grupos carboxílicos no branqueamento com hipoclorito é primariamente uma função do PH. Se uma alcalinidade suficiente for usada, a maior parte do cloro ativo estará presente como hipoclorito e os grupos oxidados formados serão principalmente grupos carboxilicos estáveis. Se o PH cair a valores bastante baixos, o ácido hipocloroso se torna o agente ativo oxidante e grupos carbonil instáveis serão formados. Isto conduz a uma degradação excessiva

e reversão de cor. Uma alcalinidade muito alta, entretanto, no início do branqueamento, abaixará a velocidade de reação, de modo que o branqueamento não pode ser conseguido no tempo estipulado. Idealmente, o estágio com hipoclorito deve ser conduzido a PH constante para manter uma alta taxa de reação com um bom controle. Entretanto, nenhum meio econômico para manter um PH uniforme durante a reação foi ainda desenvolvido. Tentativas tem sido efetuadas no branqueamento pelo sistema batch para adicionar pequenas quantidades de álcali durante o branqueamento. Esta prática é pretendida para neutralizar os ácidos assim que são formados. Um controle elaborado do processo é requerido e a tendência para estágios com hipoclorito contínuos tem complicado grandemente os problemas de adição de álcali durante a reação.

TEMPERATURA: A segunda variável importante no branqueamento com hipoclorito é a temperatura. As temperaturas de branqueamento podem variar de 30 a 60° C, mas a ótima temperatura vai variar com outras condições, com o tipo de polpa e com os resultados desejados. RUE & LEKANDER e STOCKMAN (1955) mostraram que para cada 9° C de aumento na temperatura a taxa de reação entre o hipoclorito e a polpa duplicava. O controle de temperatura pode ser acompanhado pela adição de água quente de chuveiro antes do estágio de hipoclorito, por meio de um misturador de vapor ou vapor direto no vaso de reação. Desde que um sobreaquecimento local com o hipoclorito presente vai resultar em degradação excessiva, o estoque deve ser aquecido antes do agente branqueante ser adicionado. O branqueamento com hipoclorito é uma reação esotérmica e para cada grama de cloro livre consumido, 1100 calorias são liberadas. A uma consistência de 15%, o consumo de 1% de cloro teoricamente aumentará a temperatura em torno de 1,8°C, mas devido à outras variáveis que afetam a elevação de temperatura durante o branqueamento, esta elevação é geralmente menor que a teórica. Ajustes na temperatura devem ser feitos para obter a temperatura final desejada. A influência da temperatura na taxa de reação à várias consistências e a uma carga constante está mostrado na fig. 5.



Menor a consistência, menor grau de reação, ou seja, leva mais tempo o branqueamento.

FIG.5 - Influência da temperatura e consistência na taxa de branqueamento com hipoclorito. Adição constante de 15 lbs/ton(RYDHOLM).

Para mesmo pH, uma temperatura muito baixa decresce a velocidade de reação, de modo que o branqueamento adequado não é conseguido no tempo estipulado. Se a temperatura é muito alta, o branqueamento será muito rápido e de difícil controle. Altas temperaturas também causarão a formação de ácido hipocloroso, para dar o movimento ao oxigênio mais facilmente, com redução da eficiência de branqueamento por conversão de parte do hipoclorito. CASEY sugere que a temperatura do estágio de hipoclorito deve ser baseada na consistência da polpa e quanto maior a consistência, mais baixa deve ser a temperatura. A temperatura de branqueamento não deve exceder 40°C a uma consistência de 4 a 6 %, 38°C a uma consistência de 6 a 10 %, ou 35°C uma consistência de 10-16 %. Para celuloses para papel o branqueamento pode ser conduzido a 45°C, e para celuloses para dissolução a 50°C, para encurtar o tempo de branqueamento sem afetar a qualidade da celulose.

CONCENTRAÇÃO DE HIPOCLORITO

A porção de licor hipoclorito utilizado para o branqueamento vai depender das exigências de cloro da polpa, do tipo branqueada, da alvura e resistência requerida e da posição do estágio de hipoclorito na sequência de branqueamento. Nos primeiros estágios de uma celulose kraft, a adição de hipoclorito pode variar de 1,5 a 2,5 % como cloro disponível. No estágio final de um branqueamento em múltiplo estágio ou um branqueamento sulfito (onde a pureza da polpa é alta), a adição de hipoclorito pode ser tão baixa como 0,5 % e raramente exceder 1,5 % de cloro disponível.

A taxa de branqueamento pode ser acelerada se a razão de hipoclorito/celulose é aumentada, mas este procedimento pode resultar em um mau controle e super branqueamento. Um super branqueamento vai causar a séria perda de resistência da polpa, sem um aumento proporcional na alvura. Quando o branqueamento prossegue, a concentração de hipoclorito decresce e a reação de branqueamento se torna muito vagarosa. Por esta razão, um excesso de hipoclorito deve estar disponível no final do branqueamento, para manter as condições. No final de um estágio inicial de branqueamento com hipoclorito, este excesso pode ser tão alto como 5 - 7 lb/ton de polpa e no fim de um estágio final, o excesso pode ser tão baixo como 1 a 2 lb / ton polpa.

TEMPO: O tempo de branqueamento no estágio hipoclorito é frequentemente uma função do projeto de instalação, mas está relacionado com o pH, temperatura e concentração de hipoclorito. Um mèlhor controle pode ser conseguido se o branqueamento é vagaroso. Em adição, sugere-se que, uma maior remoção de sujeira e feixes é conseguido por uma exposição mais longa ao hipoclorito. Torres de reação mais longas são requeridas, entretanto, se maiores tempos de branqueamento são utilizados. Nos estágios iniciais de um branqueamento em múltiplos estágios, onde a demanda de cloro é alta, uma ou duas horas de branqueamento é necessária. Nos estágios finais, onde é necessário um melhor controle de branqueamento, o tempo pode ser de 3 a 4 horas para altas consistências. A baixas consistências (6 %), o tempo total pode ser extendido por 5 a 8 horas.

CONSISTÊNCIA: A consistência, como o tempo de branqueamento é também uma função do projeto da fábrica. O tempo para branquear à baixa consistência é alto e maiores quantidades de calor são necessários. O branqueamento com hipoclorito a altas consistências tem a vantagem de economizar espaço e a parte de vapor requerida para aquecer a polpa.

HATCH mostrou que o tempo de branqueamento está diretamente relacionada com a consistência. O consumo de cloro é 90 % em 5 horas a 3% de consistência, enquanto que o mesmo grau de consumo é completado em 45 minutos a 15 % de consistência. Uma consistência muito alta, entretanto, pode prejudicar a fibra por ação mecânica e isto resulta em perdas de resistências na polpa final. A mudança de super branqueamento a alta consistência é também maior (por causa da maior concentração de hipoclorito), e o branqueamento pode ser menos uniforme do que a baixa consistência.

EFEITO DO HIPOCLORITO NA QUALIDADE FÍSICA

O hipoclorito, quando usado como único agente branqueante, ou em estágio de branqueamento em múltiplos estágios consistindo de C, E, H, geralmente resulta em super branqueamento da polpa, o qual apresenta um efeito degradante na resistência da polpa. Uma polpa super branqueada geralmente apresenta um alto número de cobre, alta solubilidade à álcali e uma baixa viscosidade. O estouro, dobra e rasgo serão mais baixos e a polpa se hidratará mais facilmente. Uma correlação razoavelmente foi estabelecida entre a viscosidade e as propriedades de resistência do papel. A viscosidade é frequentemente usada em plantas de branqueamento para notar algumas mudanças na resistência durante o branqueamento. A relação viscosidade-resistência variará, entretanto, dependendo do tipo de polpa(kraft ou sulfito) e do método de degradação. A relação pode não necessariamente ser usada para prever as propriedades de resistência de uma amostra isolada.

Com as exigências atuais de polpas de alta resistência e alvura, o uso de hipoclorito diminui. O hipoclorito foi relegado aos estágios intermediários onde sua ação degradativa é menos pronunciada. Entretanto, é ainda difícil se produzir uma polpa de alta alvura sem hipoclorito,o qual, quando usado com outros agentes de branqueamento, é ainda bastante efetivo.

UFV CENIBRA	DISCIPLINA Branqueamento da celulose	TEC: 333 Nº : 3

EXTRAÇÃO ALCALINA

Augusto F. Milanez

Outubro/1979

1. EXTRAÇÃO ALCALINA

1.1. Introdução

A extração alcalina como um estágio do branqueamento, tem sido aceita e praticada à cerca de 45 anos. Na manufatura de polpa para papel, o estágio de extração alcalina seguindo um tratamento com cloro ou hipoclorito, reduz a quantidade de reagentes nos estágios subsequentes de branqueamento e admite uma maior alvura com menor reversão. No estágio de extração é muito comum se ter diminuição do número kappa, associado a aumento de viscosidade, e isto é possível pela remoção dos carboidratos de cadeia curta.

A produção de celulose para a indústria de rayon tem a necessidade do estágio de extração, uma vez que o mesmo aumenta a concentração da alfa-celulose. A sequência CEH tem sido empregada desde 1930, sendo aceita até os dias atuais. Celulose de madeira altamente purificadas também são usadas na manufatura de certas celuloses e ethers (ethyl, methyl, carboximetil e outros), couros artificiais, papéis fotográficos e outros papéis especiais.

As condições empregadas na extração alcalina são dependentes do uso da matéria prima. Na manufatura de celulose para papel de refino rápido, como exemplo o glassine, onde se deseja o mínimo de dissolução das hemiceluloses, emprega-se uma simples neutralização e lavagem entre os estágios cloração e hipoclorito. As condições usadas são 0,25 a 0,5% de NaOH sobre a polpa e 1 hora a 50ºC.

Já com polpas mais fortes, as condições mais comuns são 0,5 a 5,0% de NaOH sobre a polpa, 1 a 2 horas com cerca de 60ºC. A consistência é usualmente realizada de 12% a 16%. Para polpas sulfato de melhor qualidade para papel, um segundo estágio de extração pode ser repetido, principalmente entre dois estágios de ClO_2. A segunda extração é bem mais suave que a primeira.

Para polpas solúveis, um maior limite das condições pode ser empregado, dependendo da quantidade de α-celulose desejada. Com polpas sulfito clorada, para se obter 89 a 90% de alfa-celulose, utiliza-se de 0,5 a 2% de NaOH, 2 horas de retenção com 50 a 80ºC e 10 a 18% de consistência. Para 90 a 93,5% de alfa-celulose usa-se 2 a 6% de NaOH, 45 a 150 minutos de retenção, 80 a 125ºC e 10 a 22% de consistência.

1.2. Neutralização após cloração

Existem polpas que sofrem até dois tratamentos de cloro, separadas por uma extração alcalina. O objetivo disto é diminuir o consumo de cloro e oxidar o mínimo possível a celulose. As condições normalmente empregadas para isto são:

Álcali	:	0,25 - 0,5% NaOH
Temperatura	:	20 - 60ºC
Tempo	:	1 hora
Consistência	:	6%

Na prática a quantidade de NaOH empregada dependerá da quantidade de lignina residual da polpa e da clorolignina, e isto é feito através do número Kappa. A neutralização é feita a pH 7 e em caso de extração deve-se elevar ainda mais o pH.

Alguns conhecimento têm sido associados, para se ter o valor das variáveis da extração alcalina. Por exemplo, a razão de refino das polpas sulfito é diminuida quanto maior for a intensidade de extração alcalina, e similarmente a isto, têm-se as respostas também das propriedades de resistência da celulose. Em geral, menor nível de extração alcalina favorece as resistências ao rasgo, e enquanto que altos níveis favorecem o estouro, dobras e opacidade. Entretanto a variação de resistência da polpa não se aplica somente à extração, sendo mais fortemente afetada pela espécie de madeira empregada, grau de digestão e efeitos de super-branqueamento.

Para maiores alvuras em polpas sulfato branqueada , WILSON & WAYMAN (1957) publicaram um artigo no qual demonstrava a adição de NaOH na extração em função do número kappa:

Nº KAPPA	ADIÇÃO (%) NaOH
22 - 25	5
20 - 22	4
< 20	3

Todos feitos a 70ºC por 1 hora e 15% de consistência.

LOESCHBRANDT (1941) encontrou que o prolongamento da extração em 30 minutos tem pouco maior efeito sobre a dissolução da clorolignina, mas o aumento da temperatura na razão de 25 a 75ºC resultou em um grande aumento na remoção de lignocompostos. Temperaturas acima de 70ºC removem os lignocompostos, mas também hemiceluloces pela maior temperatura. Encontrou também que a alvura final era afetada tanto pela temperatura quanto pelo tempo de exposição a extração.

Na manufatura de polpas sulfito solúveis a intensidade da extração alcalina determina o grau de purificação da celulose. O nível de alfa-celulose depende da razão total de álcali aplicado.

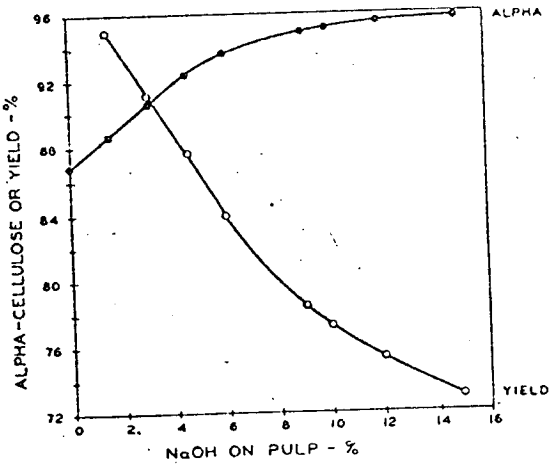


FIG. 5.4. ALPHA-CELLULOSE-YIELD RELATIONSHIP IN ALKALINE EXTRACTION OF CHLORINATED SULFITE PULP FROM WESTERN HEMLOCK-SPRUCE-BALSAM MIXTURE, 140°C., 25 MIN., 10% CONSISTENCY

Pela figura anterior nota-se portanto que com o aumento da adição de NaOH tem-se um aumento no teor de alfa-celulose e uma queda no rendimento.

Comparando tempo e temperatura para se ter otimização na produção de alfa-celulose, pode-se notar que a figura se torna em uma reta descendente, contra-indicadas para temperaturas superiores a 160ºC

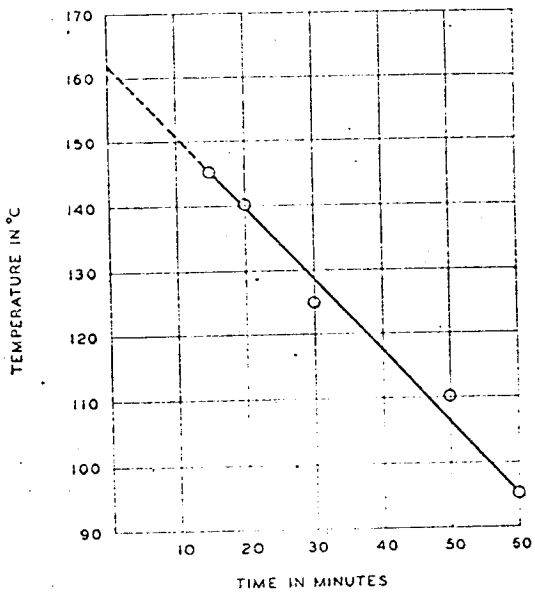


FIG. 5.5. HOT ALKALINE EXTRACTION OF CHLORINATED SULFITE WOOD PULP TO 93% ALPHA-CELLULOSE

Um mais completo consumo de NaOH tem lugar quando o tempo de reação é aumentada, mas neste caso o rendimento é diminuido (fig. 5.6), também conclue-se pela figura 5.5.

Uma importante implicação das figuras 5.4 e 5.7 é que a consistência da polpa e portanto a concentração cáustica, tem relativamente pouco efeito sobre o teor de alfa celulose.

O efeito da extração alcalina sobre a viscosidade da polpa depende principalmente da razão de NaOH empregado base polpa

Nota-se também que na figura 5.8, que com o aumento da dosagem do NaOH há um aumento na viscosidade da polpa, restaurando a queda cometida após cloração, e tomando posições de viscosidade maior.

EXTRAÇÃO ALCALINA FRIA

Para se ter níveis de alfa-celulose acima de 95 - 96% uma extração alcalina fria se faz com melhores resultados.

Soluções de NaOH com 4% até 20% de concentração tem melhor ação do que extração quente, sobre compostos não alfa-celulose. A figura 5.12 demonstra o efeito da concentração de NaOH sobre a alfa-celulose.

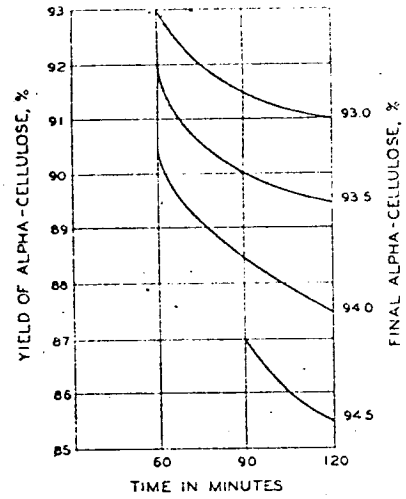


Fig. 5.6. Yield of Alpha-Cellulose in Alkaline Extraction of Chlorinated Sulfite Wood Pulp at 95°C.

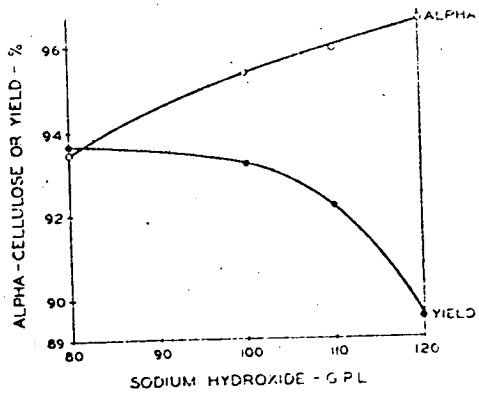


Fig. 5.12. Cold Caustic Extraction of Chlorinated Sulfite Pulp (Original alpha-cellulose 87.7%.)

REMOÇÃO DE RESINA NA POLPA

Resinas de madeira remanecente na polpa são impure - zas, as quais originam da madeira e não são completa mente removidas da mesma. Estas quase sempre são con troladas no estágio de extração alcalina.

Estas resinas são misturas de resinas ácidas, (prin- cipalmente ácidos abiéticos) esters, esterol e terpe nos. São determinadas através de éteres, álcool etí- lico, metanol-benzeno, álcool benzeno ou acetona.

A resina ocorre nas células parênquimatosas e em ca- nais resiniferos de coníferas e em células parenquimato - sas nas folhosas. BACK (1955) estudou a distribuição da resina entre os canais e células, e encontrou ser a resina da célula parenquimatosa do raio composto de substâncias insaponificáveis, enquanto que a re- sina dos canais resiniferos eram principalmente ści - das ou ester saponificável. A resina do canal da cé- lula é relativamente acessível e removida por reagen tes de extração. A resina na célula do parenquima tende a remanescer na célula.

No processo sulfato aproximadamente toda resina é dissolvida, na digestão fortemente alcalina. A acidi ficação posterior do licor preto possibilita recupe- rar a maior parte desta resina na forma de tall-oil.

Já nas polpas sulfito, uma grande parte desta resina perdura prejudicando o uso da celulose, para se fa- zer papel ou rayon. A resina embola os feltros, aglo meram nas bordas dos cilindros, emaranham na tela da mesa plana, e saem no produto acabado prejudican do a qualidade do mesmo.

Para se remover esta resina, muitos métodos são apli cados:

- remoção por depuração
- remoção por aditivos

A remoção por aditivos é muito antiga sendo no início realizada por certos óleos sulfonados. Mais modernamente passou-se a utilizar de condensados fenólicos com óxido de etileno.

A efetividade do NaOH em remover a resina é muito afetada pela presença de íons polivalentes na água do processo (cálcio, alumínio,ferro), os quais são menos solúveis do que sódio, podendo precipitar durante a extração cáustica. Os não ionicos são usualmente efetivos em água dura, mas a sua efetividade é aumentada por certos agentes, táis como pirofosfato tetrasódio ou tripolifosfato de sódio.

A remoção de resina de (hardwoods) madeira dura, é um especial problema. Como mencionado anteriormente a resina de hardwood é aquela praticamente mantida nas pequenas células parenquimatosas do raio, as quais são de difícil remoção.

A remoção de pequenas células por depuração, fracionamento da fibra é muito efetiva para hardwoods.

EXTRAÇÃO ALCALINA DA CELULOSE PARA PAPEL

Para se ter alvura, com preservação da resistência, estabilidade da cor e economia de reagentes, há necessidade de se remover os compostos resultantes da cloração. A drenagem e lavagem da celulose após cloração elimina cerca da metade destes compostos, portanto a extração vem a ser a etapa que favorece a remoção das impurezas "restantes". À cada etapa oxidativa, a extração deveria vir em seguida, salvo na etapa de último estágio.

Quando as condições das reações são intensificadas , o estouro, dobras duplas e opacidade são favorecidos, e o efeito do refino é refletido em aumentar a maciez e absorbância do papel. Há também uma pequena queda no nº kappa e aumento na viscosidade, além de diminuir pintas e aumentar a clareza da celulose.

Quando o propósito é polpas solúveis, a extração deve ser intensificada e encontram-se portanto dependentes de dois tipos de extrações a quente e a frio.

O tratamento a quente é efetivo somente em polpas sulfito, com o fino objetivo de aumentar o teor de alfa-celulose.

A extração alcalina quente foi desenvolvida especialmente para as indústrias de rayon, visando remover as moléculas de baixo peso molecular, grupos aldeídicos e resinas contidas nas celuloses de coníferas.

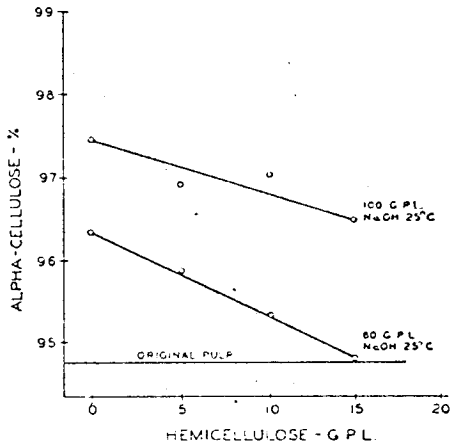


Fig. 5.16. Hemicellulose in Cold Caustic Extraction Lowers Alpha-Cellulose

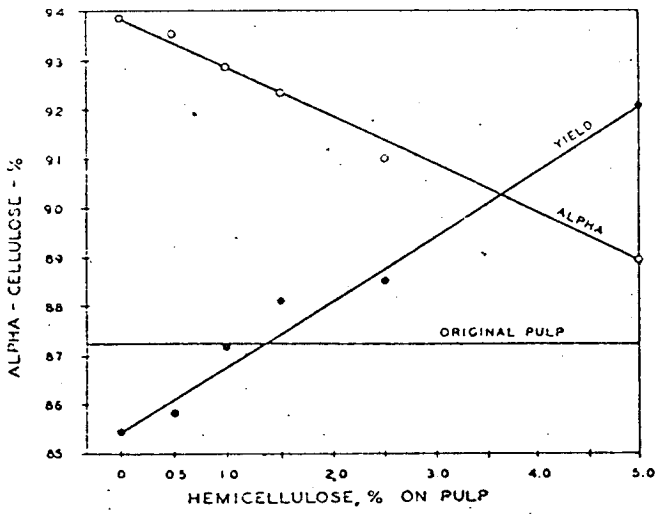


Fig. 5.17. Hemicellulose in Extraction of Chlorinated Sulfite Wood Pulp with 6% Sodium Hydroxide on Pulp at 140°C. for 20 Min. at 10% Consistency

CENIBRA UFV	DISCIPLINA Branqueamento da celulose	TEC 333 Série 2 Nº 4

BRANQUEAMENTO COM DIÓXIDO DE CLORO

Augusto F. Milanez

BRANQUEAMENTO COM DIÓXIDO DE CLORO

W. HOWARD RAPSON

A primeira utilização de dióxido de cloro comercialmente para branqueamento da celulose foi em junho de 1946 pela Companhia Internacional de Papel do Canadá. TEMISKAMING (QUEBEK) e ele foi industrializado pela fábrica pelo processo RAPSON WAYMAN. O processo foi desenvolvido originariamente para produzir este gás amarelo, explosivo e tóxico. (para substituir o cloro no 1.º estágio de branqueamento de celulose sulfito de folhosos) em ordem para decrescer o teor de resina da polpa e depois extração cáustica. Logo depois o ClO_2 foi usado para o final das sequências de branqueamento tanto em polpas sulfito como Kraft. No momento "todas" as sequências de obtenção de celulose de alta alvura Kraft e sulfito, são branqueadas com ClO_2.

O ClO_2 é utilizado (ponto inicialmente de partida) em pequenas quantidades substituindo parte do cloro, melhorando assim propriedades de resistência e diminuindo a reversão de cor, sendo possível assim, se fazer a recuperação de afluentes da planta de branqueamento, assim decrescendo a poluição dos rios.

É importante que os agentes oxidantes usados para o branqueamento da celulose sejam seletivos na oxidação da lignina e resina, sem atacar os carboidratos, a fim de produzir um máximo branqueamento, com o mínimo de perda de resistência da celulose.

O agente oxidante deve assegurar um mínimo de reversão de cor ou envelhecimento com os anos.

A adoção quase universal do ClO_2 para o branqueamento pode ser atribuido para a mais alta seletividade do reagente em destruir a lignina sem haver degradação dos carboidratos celulósicos ou hemicelulósicos preservando a resistência da polpa.

O ClO_2 é um extraordinário composto químico, sua molécula tem 19 valências eletrônicas, sendo 6 em cada oxigênio e 7 no átomo de clo-

ro. Assim ele tem um elétron não emparelhado e é realmente um radical livre. Esta é a provável explicação para sua relativa instabilidade, desde que detona expontaneamente em altas concentrações do gás em cloro e oxigênio. Ele pode explodir em baixas concentrações, com pouca violência se aquecido, exposto a luz ou sujeito à um choque elétrico. A sensibilidade do radical livre provavelmente explica também sua alta reatividade como um agente oxidante para certos tipos específicos de compostos orgânicos encontrados na madeira; tais como a lignina e ácidos graxos não saturados.

Em comum com outros agentes branqueantes, tais como hidrosulfitos, boridretos, peróxidos, ácidos peracéticos, etc, o ClO_2 reage com água sobre condições mais efetivas para branqueamento da celulose, formando íons clorato e íons clorito (ClO_3^- e ClO_2^-). Portanto, como outros agentes branqueantes, pode-se ter um ponto ótimo para seu uso, com poucas perdas por reações com água enquanto que a reação com a lignina e constituintes coloridos são maximizados e oxidação de carboidratos é minimizada.

Em 1954, na Universidade de Toronto, foi mostrado que o benefício máximo é obtido utilizando-se 2 estágios de ClO_2 com uma extração cáustica realizada no meio da sequência em fins de branqueamento. Esta sequência DED branqueia a celulose até 90° GE, com pouca perda de rendimento e resistência, desde que se utilize de proporções exatas em cada estágio. Este estágio somente precisa ser precedido de cloração e extração alcalina, dando a sequência CEDED, com isto, elimina-se o hipoclorito do processo o qual tem sido usado por cerca de 75 anos.

A quantidade de ClO_2 usada, dependerá da espécie de madeira, do tipo de celulose, do n.° Kappa (teor de lignina), da sequência de branqueamento usada e da alvura desejada no produto final. Para celulose Kraft de madeiras moles de n.° $KMnO_4$ 20 – 22, depois de sequência C.E. cerca de 1% de ClO_2 sobre a polpa é utilizado. Mas se tivermos um estágio hipoclorito após C.E. então deve-se utilizar somente 0,6 – 0,8 % ClO_2 sobre polpa A.S. Para polpas Kraft de madeira dura usualmente re-

quer menos ClO_2.

Enquanto a sequência CEDED tem se tornado mais comum, em muitas fábricas, o estágio hipoclorito é incluido normalmente em sequência CEHDED. Ambas as sequências permitem produzir-se celuloses com alvuras entre 88 - 92 GE, conseguindo com pouca perda da resistência e boa estabilidade da cor.

Cuidadosos experimentos de laboratório confirmaram as condições ótimas para a operação de cada um dos estágios para a fábrica. Estes estágios tem sido estabelecidos, muito embora nem todas as fábricas são equipadas para conseguir estas condições. As condições são as seguintes.

1. CLORAÇÃO

Cl_2 ativo = 5 - 7 % (base celulose a.s.) para dar um residual de 0,2 - 0,4% de cloro.

Consistência = 3,5%

Temperatura = 20° C

Tempo - 40 minutos

(Se a temperatura da água for menor, o tempo deve ser aumentado, e se for maior deve ser diminuido).

2. EXTRAÇÃO

NaOH ativo = 3 - 4% (base celulose a.s.) . (manter o pH em torno de 11 até o final).

Temperatura = 70° C

Tempo = 2 horas

Consistência = 12%

3. DIÓXIDO

ClO_2 ativo = 0,6 - 10% (polpa a.s.)

Consistência = 12%

Temperatura = 70° C

Tempo = 3 horas

(pH final entre 3,5 e 4).

4. EXTRAÇÃO

NaOH ativo = 0,5% (on pulp a.s.)

Consistência = 12%

Temperatura = 70° C

Tempo = 2 horas

5. DIÓXIDO

ClO_2 ativo = 0,3 - 0,5% (base polpa a.s.)

Temperatura = 70° C

Consistência = 12%

Tempo = 3 horas

(pH final preferencialmente entre 5 - 6)

6. HIPOCLORITO

Se o estágio de hipo for realizado depois da 1.ª extração cáustica as condições são:

Cloro ativo = 1% (base polpa a.s.)

Consistência = 12%

Temperatura = 40° C

Tempo =

PH > 8,0 entre 9,5 - 10

Quando se utiliza de estágio de hipo as quantidades de ClO_2 podem ser diminuidas aproximadamente proporcional a quantidade equivalente em cloro pelo estágio hipo.

EFEITO DA TEMPERATURA NO ESTÁGIO ClO_2

Dióxido de cloro reage rapidamente em baixas temperaturas com a lignina. Entretanto para a oxidação a pequenas quantidades de lignina que alcançam os estágios finais de branqueamento, uma maior temperatura pode ser usada para se conseguir máximo branqueamento com menor quantidade de ClO_2. Na metade da alvura, 60 a 75° GE, o aumento da alvura por unidade de ClO_2 consumido é quase constante, mas grandes quantidades de

ClO_2 são consumidos para produzir alvuras acima de 85° GE.

A quantidade de ClO_2 requerida é quase completamente econômica para alvuras de 88 a 90, perfeitamente aceito para celuloses Kraft de altas alvuras. Se ainda desejar-se alvuras maiores que estas, deve-se utilizar maiores quantidades de ClO_2 como também uma maior temperatura conseguindo-se chegar a 92° GE.

Uma condição importante que deve ser mantida em alguns estágios de branqueamento com ClO_2 é um positivo residual de ClO_2 através do tempo inteiro de branqueamento para qualquer produção e tempo de retenção. Se todo o ClO_2 é consumido a condição dominante é causar amarelecimento da celulose, porém, maior temperatura e maior umidade também contribuem. Além disto, a alvura pode cair 1 ou 2 pontos se a polpa permanecer na torre por um tempo a mais, após o consumo de ClO_2. Esta é a explicação para o fato empírico, que a temperatura de 70° C possui um ponto ótimo. Se a temperatura é substancialmente inferior a esta, pode-se ter consumo insuficiente de ClO_2 e não chegar a alvura desejada enquanto que se a temperatura é maior que 70° C a reação é mais rápida existindo um risco do total consumo de ClO_2 antes do fim do tempo de retenção tendo como consequência a reversão de cor.

Grande quantidade de ClO_2 pode ser adicionado, e a temperatura pode ser elevada para alcançar maiores alvuras, desde que se mantenha um residual de ClO_2 até o tempo final de retenção.

Quando se deseja alvura final inferior, a quantidade de ClO_2 adicionado deve ser diminuida, mas isto aumenta o risco de consumo total do ClO_2 antes do final do tempo de retenção. Portanto, para se fazer o semibranqueamento de polpas com ClO_2, deve-se diminuir a quantidade de ClO_2 e também diminuir a temperatura para obter um residual. Isto assegura que a celulose será tão branqueada quanto possível. Se a temperatura não é diminuida e todo o ClO_2 é consumido, a média de alvura desejada pode ser prontamente obtida, mas, a menos que o ClO_2 esteja disponível através todo o tempo de retenção, as fibras não serão penetradas pelo agente oxidante e a impureza será aumentada. Estes princípios

se aplicam a todos os estágios de branqueamentos, quando se deseja menores alvuras. Deve-se utilizar de todo o estágio útil de branqueamento em polpas semibranqueadas, para se minimizar as "impurezas" (dirt count).

O EFEITO DA CONSISTÊNCIA SOBRE O BRANQUEAMENTO COM DIÓXIDO DE CLORO

Experiências de laboratório demonstram que em consistências de 4 a 15% não há diferença para o estágio de ClO_2 em alvura, utilizando-se de mesma temperatura, pH, tempo de retenção e quantidade de ClO_2. Portanto, o efeito da consistência sobre a eficiência de branqueamento com ClO_2 é pequena e outros fatores podem determinar a consistência a ser utilizada. Usualmente, o custo para aquecer a água que acompanha a polpa faz com que se deseje polpa de consistência tão alta quanto possível, e associando-se aos problemas de ordem mecanica o ótimo de consistência está entre 11 e 12%.

O EFEITO DO TEMPO DE RETENÇÃO NO BRANQUEAMENTO COM DIÓXIDO DE CLORO

Em condições otimizadas para a melhor alvura o consumo de ClO_2 ocorre dentro dos primeiros 5 minutos. Entretanto estende-se este tempo para 3 horas aumentando-se um pouco mais a alvura.

Quando o tempo é estendido em 3 horas aumenta-se pouco a alvura e aumenta-se grandemente o risco do consumo total do ClO_2. Portanto, alvuras inferiores podem ser encontradas com 4 ou 5 horas de retenção.

O EFEITO DO PH SOBRE O BRANQUEAMENTO COM DIÓXIDO DE CLORO

Maiores alvuras são encontradas com ClO_2 dentro de uma longa faixa de pH de 2 até 7 a 8. Entretanto a quantidade de ClO_2 requerida para alcançar uma alvura particularmente horizontal, varia substancialmente com o pH.

Para pH acima de 7 a eficiência do ClO_2 diminui violentamente,

principalmente porque a razão da reação entre ClO_2 e a água aumenta muito com o aumento do pH, e também porque o ClO_2 reage com os constituintes da polpa mais rapidamente, e os carboidratos bem como a lignina e resina são degradados. Portanto, a resistência do papel feito desta celulose é diminuida quando o pH do branqueamento com ClO_2 é aumentado acima de 7. Abaixo de pH 7 o ataque sobre os carboidratos é desprezível, exceto que a viscosidade é diminuida por hidrólises dos carboidratos, quando o pH cai abaixo do pH 3. O efeito crítico do pH sobre a alvura é mostrado na figura 1 (anexo).

Todas as outras condições foram fixadas e a quantidade de NaOH adicionada para a polpa integram o estágio de ClO_2 aumentando de 0 a 2,2% sobre a polpa.

A alvura no 3º estágio mostrou um notável pico agudo em 0,75% NaOH base polpa. Depois, no 5º estágio o efeito foi menos drástico, mas não obstante a alvura máxima ocorreu para os mesmos 0,75 de NaOH em adição no 3º estágio quando no 5º estágio finalizou com pH 7.

Quando dados da alvura são plotados em gráfico contra o pH no fim do 3º estágio, no lugar de % NaOH sobre polpa, encontrou-se um ponto ótimo para o pH 3,8; figura 2 (anexo).

Estas duas curvas ilustram um ponto importante no branqueamento com ClO_2. Enquanto se deseja o pH tão próximo de 3,8 quando possível, se torna difícil conseguir este fato, desde que o álcali deve ser adicionado inicialmente ao estágio. Portanto, um melhor controle pode ser obtido pela titulação do residual de NaOH desde a extração alcalina, e, adicionar a quantidade de NaOH requerida para produzir o ótimo valor para titulação do álcali integral do estágio, como encontra a análise da polpa no fim do estágio.

A figura 3 mostra que um mínimo de reversão é encontrado na polpa branqueada quando se tem um ótimo pH no 3º estágio (anexo).

O pH no 2º estágio de dióxido de cloro é menos crítico que no 1º, desde que haja pouco material deixado para ser oxidado, a caída do pH é relativamente pequena. Como pouca soda cáustica é usada na extração entre os dois estágios ClO_2, a NaOH é usualmente colocada o suficiente para dar um pH em torno de 5 no final do último estágio de ClO_2. Enquanto se mantém o pH entre 5 e 6 os resultados não são seriamente afetados e se o pH abaixar para menos de 4 ou aumentar para mais 7 pode-se ter problemas. Entretanto se este pH estiver no fim do branqueamento do 2º estágio o ClO_2 se torna menos danoso que no 1º estágio.

DESTRUIÇÃO DO DIÓXIDO DE CLORO PARA EVITAR CORROSÃO

No final do tratamento com ClO_2 o residual do mesmo deve ser reagido com SO_2 (dióxido de enxofre) ou com NaOH para diminuir a razão de corrosão do ClO_2 no estágio de lavagem. Normalmente o pH é aumentado para 5 ou 6 pela adição de NaOH na polpa quando deixa a torre de ClO_2, e ocorre a seguinte reação:

$$2\ ClO_2 + 2\ NaOH \rightarrow NaClO_3 + NaClO_2 + H_2O \quad (1)$$

O clorato de sódio, $NaClO_3$, não é reativo sobre um amplo pH enquanto que o $NaClO_2$, clorito de sódio, não é reativo em pH acima de 5.

Em algumas fábricas o SO_2 é encontrado como vantajoso do ponto de vista de alvura, pois, destroi o ClO_2 pela adição do SO_2 em água no fim do estágio e aumenta um pouco a alvura pela seguinte reação:

$$2\ ClO_2 + SO_2 + 2\ H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2\ HCl \quad (2)$$

Os ácidos formados abaixam o pH até o ponto onde os íons metálicos, especialmente o ferro, são levados da polpa no subsequente estágio de lavagem. Tais íons são coloridos e podem baixar a alvura de muitos pontos. Portanto, tratamento com SO_2 no final do estágio de ClO_2, é tido como efetivo em muitas fábricas que tem um significante teor de Fe em suas águas ou na polpa.

Em fábricas que não possuem estas condições a neutralização com NaOH é mais adequada.

VÁRIAS SEQUÊNCIAS ENVOLVENDO DIÓXIDO DE CLORO

Enquanto a sequência CEDED é a mais nova e popular nos branqueamentos de celulose Kraft (seguido da CEHDED), outras sequências envolvendo um ou 2 estágios de ClO_2 no branqueamento também são existentes. A maior parte das variações envolvem um estágio de ClO_2. Estas são feitas usualmente em fábricas que tem adicionado 1 estágio ClO_2 em sequência que existe o hipo.

Pode-se branquear até 83 - 85° GE de alvura em sequência CED, entretanto não há plantas de branqueamento trabalhando com estes 3 estágios. É mais comum 4 estágios CEHD; e poucas fábricas utilizam do CEDH. Quando ClO_2 é seguido de hipo, pouco benefício se tem na lavagem da celulose entre os estágios e uma considerável quantidade de capital pode ser economizada por se omitir o caro sistema de lavagem do ClO_2.

Em fábricas de sequência CEHH, foram adicionados um quinto estágio (CEHHD) de ClO_2 no final ou colocado no meio dando CEHDH (em ordem para eliminar um lavador).

Se um lavador de ClO_2 é instalado, desde que o estágio hipo são resistentes à maiores temperaturas a estração cáustica, ele é preferencialmente convertido na sequência CEHED sendo a mais eficiente em 5 estágios de sequência que terminam com ClO_2. Um único estágio de ClO_2 usado nestes 4 ou 5 estágios da sequência, pode produzir alvuras de 85 a 87° GE, com boas propriedades de resistência, mas para maiores alvuras e melhores resistências deve-se usar mais um estágio de ClO_2, exceto quando já se usa o peróxido.

Sequência em sete estágios CEHEDH tem sido instaladas em fábricas menores e o final hipoclorito é feito com pH acima de 10, com somente uma pequena quantidade de hipoclorito. Enquanto esta, racionalmente aumenta 1 ou 2 pontos na alvura quando o 1.° estágio não tem sido encontrado próprio, ela possui a vantagem de melhorar a estabilidade da cor que provém destes tratamentos para maiores alvuras. O hipoclorito serve para remover a cor amarela produzida pela reação entre a NaOH e a polpa.

BRANQUEAMENTO DE POLPA SULFITO COM DIÓXIDO DE CLORO

Embora o ClO_2 ser o 1.° utilizado para branquear polpas sulfito seu uso foi atrasado uma vez que a celulose sulfito pode ser branqueada com o hipoclorito até 88 - 90° GE.

Em 1959 as fábricas sulfito iniciaram com um estágio de ClO_2 na já existente planta de branqueamento. Frequentemente isto era feito pela introdução do ClO_2 entre 2 estágios de hipoclorito dando a sequência CEHDH por possuir maior vantagem em resistência e alvura, com minimização do custo capital por se evitar instalação de caros lavadores após o estágio ClO_2. Esta sequência dará 92 a 94° GE de alvura para papéis sulfito. Em uma nova fábrica sulfito a sequência CEDED já foi instalada.

COMBINAÇÕES DE DIÓXIDO DE CLORO E PERÓXIDO

O peróxido é utilizado por poucas fábricas em sequência na

qual o ClO_2 é incluido. A 1ª sequência usada foi a CEHDP, iniciando com polpas Kraft resultando em boa alvura e pouca reversão de cor como a sequência CEDED, com pouca perda na resistência. A desvantagem desta sequência é que facilidades devem ser fornecidas e mantidas na fábrica para a preparação de três branqueamentos químicos em lugar de um, e os peróxidos são substancialmente mais caros do que dióxido de cloro. Em ordem para manter o custo mais baixo quanto possível quando essa sequência é usada, os primeiros quatro estágios são usados para branquear a polpa em cerca de 85 a 87° GE, na ordem para minimizar a quantidade de peróxido usado no final do estágio.

A principal vantagem é que esta sequência dá melhor estabilidade da cor na polpa, e portanto maior alvura depois de envelhecida do que CEDED para uma dada alvura de polpa. Isto tudo é verdadeiro, mas, pela inclusão do dióxido de cloro e aumento da temperatura na sequência CEDED, a mesma maior alvura depois de envelhecida pode ser encontrada com mais baixos custos, e a alvura original antes do envelhecimento seria levemente maior, o que não é uma séria desvantagem.

Enquanto a sequência CEHDP tem sido instalada em poucas fábricas para maximizar alvura e estabilidade de cor, tem sido recomendado o uso de peróxido na sequência CEDPD, CEHEDP, ou CEDEDP para o mesmo fim. Estas sequências dão excelentes resultados, mas também um significante maior custo do que a sequência CEDED. Quando se inclue o estágio peróxido a condição mostra ser tempo igual a 4 horas; consistência = 11 a 12% temperatura = 70° C e pH = 10.5.

Todos mantidos com um buffer de silicato de sódio contendo um pouco de sulfato de magnésio para aumentar a estabilidade do peróxido.

CLORITO DE SÓDIO PARA BRANQUEAMENTO DA CELULOSE

O clorito de sódio é comercialmente disponível na forma de sais cristalinos e é um excelente agente de branqueamento da polpa. Ele tem sido usado em poucas fábricas como uma conveniente fonte de dióxido de

cloro para as mesmas e, pelo menos em uma grande fábrica Kraft ele tem sido usado por mais de um ano em instalações de planta de dióxido de cloro.

O clorito de sódio pode ser usado diretamente para branquear celulose e, neste caso ele não é efetivo acima de pH 6, mas reage rapidamente quando o pH é abaixado. Ele branqueia bem, dentro de um pH entre três e meio e quatro (pH 3.5 e 4).

Temperatura = 160° .F

Consistência = 12%

Tempo = 3 horas

A mesma condição usada para o ClO_2.

Adicionando-se quantidades estequiométricas corretas de cloro na solução clorito de sódio, o ClO_2 é produzido muito rapidamente de acordo com a seguinte equação:

$$2\ NaClO_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\ ClO_2 + 2\ NaCl \quad (3)$$

Esta é uma maneira simples de se preparar o ClO_2 com o mínimo capital de investimento, mas é muito caro.

Infelizmente o clorito de sódio não pode ser tão barato como o ClO_2, porque ele é feito do ClO_2 pela redução com um peróxido em solução alcalina.

$$2\ ClO_2 + H_2O_2 + 2\ NaOH \longrightarrow NaClO_2 + 2\ H_2O + O_2 \quad (4).$$

O clorito de sódio pode ser comprado em grande escala, em solução de 35 a 40/lb. Embora ele possa ser um dos mais desejados agentes branqueantes, mesmo mais do que o ClO_2, por causa da conveniência de transporte e uso, o seu custo não justifica o seu uso.

DIÓXIDO DE CLORO NO ESTÁGIO DE CLORAÇÃO

Como o dióxido de cloro tornou-se mais barato, é óbvio que seu custo foi aproximadamente equivalente ao cloro utilizado. Desde que o dióxido de cloro tem eliminado o hipoclorito em muitas fábricas, pode ele também tomar o lugar do cloro no estágio de cloração?

O dióxido de cloro foi desenvolvido para deslocar o cloro do

estágio de cloração de polpas sulfito e portanto, ele pode fazê-lo. Entretanto em fábricas sulfito, o efluente da geração do dióxido de cloro não tem valor, desde que o subproduto sulfato de sódio não é usado em fábrica sulfito e nem há nenhuma planta de talloil para o uso do ácido sulfúrico. Portanto, dióxido de cloro é muito mais caro para ser manufaturado em fábricas sulfitos.

Com celulose Kraft o dióxido de cloro não pode substituir completamente o cloro sobre as condições comuns de temperatura da água (5 a 27° C), consistência (3 a 4%) e tempo (30 a 60 minutos), normalmente usados no estágio de cloração. Entretanto se a temperatura é elevada a 40° C ou mais, (isto poderá requerer maior consistência para a causa econômica de calor, as quais podem ser mais complicadas e requer equipamentos mais caros do que os normalmente utilizados no estágio de cloração), o dióxido de cloro pode deslocar completamente o cloro do estágio de cloração de celulose Kraft.

Em 1962 na Universidade de Toronto o efeito de substituição do dióxido de cloro por cloro no estágio de cloração de celulose Kraft foi estudado sobre uma completa faixa de 0 a 100% de substituição. Um efeito cinergético surpreendente foi descoberto; maior alvura foi obtida para a mesma quantidade de cloro útil com misturas de dióxido de cloro e cloro do que somente um ou ambos como mostrado na fig. 4. Mais tarde no mesmo laboratório e independentemente em outros três foi descoberto que a sequência de tratamento da polpa com dióxido de cloro e então com cloro deram levemente maior alvura do que a mistura para o mesmo cloro útil total. Operação em escala na fábrica, utilizando mistura de dióxido de cloro e com tratamentos em sequência com dióxido de cloro e cloro tem confirmado estas observações.

A combinação de ClO_2 + Cl não é somente utilizada na cloração para dar maior alvura, como também a viscosidade é melhorada (aumentando portanto a resistência) e a estabilidade da cor ou envelhecimento é melhorada. Além disto, a subsequente quantidade de NaOH requerida na estração cáustica é reduzida substancialmente, economizando cerca de 1% de NaOH base polpa quando 50 a 75% do Cl útil é aplicado como ClO_2. O

valor de 20 lb (+ 40 Kg) de NaOH economizado por tonelada pode ser creditado dentro de um custo adicional para a substituição do Cl por ClO_2 no estágio cloração. Em muitos casos, isto faz com que ele fique mais barato, tendo aumento de resistência e estabilidade de cor. Portanto na extração se requer menos NaOH para a reação quando se faz a substituição do Cl_2 por ClO_2, isto se deve ao ClO_2 o qual tem 5 oxidantes por cada átomo de cloro. Desde que parte do cloro é transportado com a polpa para a extração cáustica e tais cloros são convertidos em cloreto de sódio naquele estágio, é evidente que menos cloro seja transportado para o estágio de extração devido ao cloro ser substituido pelo ClO_2. Portanto, menos ácido clorídrico é formado como consequência menos NaOH é requerido. Isto diminui a produção de NaCl no processo de branqueamento tendo uma importante implicação na recuperação do efluente da planta de branqueamento.

O que acontece ao cloro introduzido no estágio de cloração durante o processo de branqueamento?

Como mostra a fig. 5, parte do cloro é lavado da polpa depois da cloração sob várias formas, Cl_2 não consumido ou ClO_2, HClO, uma pequena quantidade de lignina clorada dissolvida e uma pequena parte de cloro na forma de íon. A maior parte do cloro é transportado com a polpa para o estágio de extração, parte na forma solúvel mas não lavado e a maior parte na forma insolúvel de compostos orgânicos ligados com cloro. Durante a extração cáustica, quase todos os cloros são convertidos em íons cloretos, embora muito pouco permanece combinado com a lignina na polpa mesmo depois da extração cáustica.

É interessante notar na fig. 5 que quando o ClO_2 é substituído por cloro na cloração, a quantidade de cloro introduzido no estágio de cloração diminui, como mostrado no pico da reta. A quantidade de cloro preso organicamente diminui rapidamente quando o dióxido de cloro é substituido por cloro, até cerca de 70% de substituição.

Desde 1959 que se conhece a inclusão de pequenas quantidades de ClO_2 na cloração (0,05 a 0,1% base polpa a.s.) para aumentar viscosidade depois da extração e melhorar a resistência da celulose levemente.

Fábricas, as quais possuem equipamentos resistentes ao ClO_2 no estágio de cloração tem feito uso deste fenômeno. Quando grandes quantidades de ClO_2 são substituidos por quantidades equivalentes de cloro no estágio de cloração, a viscosidade aumenta até um máximo, caindo novamente, para depois aumentar até um máximo à 100% de ClO_2 (Fig. 6).

A forma desta curva tem sido confirmada e isto provavelmente explica a melhoria em resistência encontrada quando o dióxido de cloro é substituído por cloro no estágio de cloração.

RECUPERAÇÃO DO LICOR DA PLANTA DE BRANQUEAMENTO

Tem-se efluentes particularmente na extração e cloração que constituem a maior contribuição para a poluição dos cursos de água em uma fábrica Kraft. Ele pode ser substancialmente benéfico para um programa de abater a poluição, se o licor da planta de branqueamento puder ser concentrado e recuperado em caldeira de recuperação. O principal obstáculo é que uma grande quantidade de cloreto de sódio pode ser introduzido no sistema de recuperação e no momento existe uma presente falta de um método de purgação dos cloretos no sistema de recuperação química Kraft.

Tem sido proposto pelo autor que o efluente da planta de branqueamento pode ser recuperado pelo uso da sequência CEDED fazendo-se lavagens em contra corrente do 5.º estágio em série, utilizando do efluente da planta para lavar celulose não branqueada. O licor da planta pode também ser concentrado e introduzido na caldeira. Se este for realizado com sucesso, o cloro solitário não pode ser usado por 3 razões:

Primeira - Todo estágio de branqueamento deverá ser feito a quente e a cloração também (155 a 160° F = 65° C) e o estágio de cloração quente degrada a polpa substancialmente.

Segunda - Desde que todo o cloro introduzido no sistema fosse combinado com NaOH, a quantidade de NaOH requerida para a extração poderia ser dobrada, o que aumenta o seu custo.

Terceira - A quantidade de NaCl que teria que ser purgado no sistema de recuperação seria em tempo de 2 horas e meia tanto quanto se utilizar 75 % de cloro util como ClO_2.

Portanto, uma mistura de Cl_2+ ClO_2 ou tratamentos em sequência com estes compostos devem ser usados na cloração, se o licor da planta de branqueamento for recuperado para evitar poluição dos rios. Uma mistura de 75% de ClO_2 e 25% de Cl_2, todos como Cl_2 pode ser usada com temperatura tão alta quanto (150° F) 65° C sem haver significante abaixamento da viscosidade.

Quando se introduz pequenas quantidades de NaCl no sistema de recuperação química (produzida quando o ClO_2 é usado na cloração e nos últimos estágios do branqueamento) a concentração no estado sólido do NaCl no licor branco aumenta e o teor de NaCl precipitado aumenta. Em fábricas costeiras que utilizam de madeiras flutuantes, o teor de NaCl chega a alcançar 35 g/l e o precipitador de polir,25 a 38% de NaCl, quase todos os restantes são Na_2SO_4.

A purga do NaCl e o precipitador de pó se quiser podem remover o NaCl em lugar de retornar ao processo, mas 2 a 3 lb (0,9 - 1,3 Kg) de Na_2SO_4 será perdido para cada libra (Kg) de NaCl purgado. Esta perda pode ser reduzida para 0,17 lb (0,07 Kg) de Na_2SO_4/lb (Kg) de NaCl, pela diluição do precipitador com água para dissolver quase todo o NaCl, portanto, produzindo solução saturada com respeito a ambos os íons. Cerca de metade da solução pode ser introduzida para gerar o ClO_2 para suprir a necessidade de NaCl e o Na_2SO_4 acompanhará simultâneamente para a caldeira de recuperação. O sistema proposto integra a manufatura do ClO_2 no branqueamento CEDED e recupera o efluente da planta de branqueamento Fig. 7.

MANUFATURA DO DIÓXIDO DE CLORO

Desde que o ClO_2 é explosivo em altas concentrações na fase gasosa, ele não pode ser transportado na forma concentrada. Poucos métodos tem sido sugeridos para transportá-lo, por exemplo, em concentra-

ções 8 g/l, em blocos de gelo de 4 Kg contendo 15% ClO_2 e em Cl líquido contendo 25% ClO_2. Somente o transporte como blocos de ClO_2 sólido hidratados misturados com gelo tem atualmente sido usados e para pequenas quantidades onde o custo do mesmo pode ser tolerado.

Portanto, o ClO_2 pode ser produzido na fábrica imediatamente antes do uso. Em todos os casos ele é manufaturado a partir de $NaClO_3$, (clorato de sódio) em solução ácida forte (H_2SO_4) usualmente, embora HClO também tenha sido utilizado.

Desde que o clorato de sódio ($NaClO_3$) tem seis equivalentes oxidantes por molécula grama e o ClO_2, tem somente 5, um agente redutor deve ser usado em qualquer processo para manufatura do ClO_2.

Enquanto muitos agentes redutores podem ser usados, tais como qualquer material orgânico solúvel em água, ferro, enxofre elementar, carbono elementar, etc., somente três (3) agentes redutores são utilizados correntemente no USA, o dióxido de enxofre (SO_2), o metanol, e o NaCl. Em todos os métodos, a reação básica parece ser a seguinte:

IMPORTANTE

$$ClO_3^- + Cl^- + 2\,H^+ \longrightarrow ClO_2 + \frac{1}{2}\,Cl_2 + H_2O \qquad (5)$$

Quando o NaCl é usado como o agente redutor, como em R - 2, inventado pelo autor (RAPSON) o cloro elementar é um subproduto misturado com ClO_2.

Quando o SO_2 é usado como o agente redutor, como o processo MATHIESON, o SO_2 reage com o ClO_2 elementar formado na reação primária produzindo então HCl e H_2SO_4 de acordo com a seguinte equação:

$$SO_2 + Cl_2 + 2\,H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2\,HCl \qquad (6)$$

O íon cloreto produzido é útil para a reação com o clorato e o íon hidrogênio para a reação (5) e assim por diante de maneira a ser cíclica.

Quando se utiliza o metanol como agente redutor, ele reage com o cloro produzido pela reação 5 e com a água para produzir o ácido clo-

rídrico (HClO) e ácido fórmico de acordo com a seguinte equação:

$$2\ Cl_2 + CH_3OH + H_2O \longrightarrow 4.\ HCl + HCOOH \quad (7)$$

O íon cloreto é portanto útil na reação 5 e o processo continua de maneira cíclica.

Todos os três processos são normalmente utilizados nos USA.

Cerca de mais da metade da produção instalada para o ClO_2 é feita pelo processo R - 2.

Em todos os três processos a reação é feita em vasos cilíndricos. O ar é passado através do reator para remover o ClO_2 e o Cl_2 produzido, para manter o ClO_2 sob pressão inferior a 100 mm de Hg, portanto minimizando ambas a frequência de intensidade e explosão de ClO_2. O ClO_2 em forma de gás é diluido e passado através de uma torre de absorção pela parte inferior, fazendo contato com água com temperatura de 4 - 5° C. Disto resultará uma solução contendo 6 a 10 g/l usada para o branqueamento.

CUSTOS DO DIÓXIDO DE CLORO

Em muitos livros e revistas publica-se que o ClO_2 é muito caro mas isto não tem sido verdade durante 20 anos. Em quase todos os casos, o custo de branqueamento da celulose de 88 a 90° GE de alvuras usando ClO_2 é atualmente mais baixo do que o custo para branquear celulose até 82° GE de alvura sem utilizar o ClO_2. Em quase todos os casos o ClO_2 é mais barato do que uma quantidade equivalente de hipoclorito; em poucos casos ele é mais barato que o hipoclorito de cálcio e em certos casos, ele é quase tão barato quanto o cloro elementar.

O custo da matéria prima para fazer ClO_2 varia de 14 a 20 centos/libra, dependendo do processo e localização. Em fábricas sulfito, o produto efluente, sulfato de sódio (Na_2SO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), normalmente não tem valor e pode ser jogado fora.

Entretanto em fábricas Kraft, o sub produto tem considerável valor, o qual pode ser creditado ao processo para diminuir o custo químico

co do ClO_2 para 8 a 18 centos/lb dependendo da situação.

O crédito mínimo é obtido introduzindo o efluente do gerador de ClO_2 diretamente na fábrica Kraft para o sistema de recuperação. Isto é feito de várias maneiras, essencialmente por misturar um excesso de licor branco com o efluente da planta de ClO_2. O Na_2SO_4 automaticamente substitue a compra (aquisição) da massa de sal e o H_2SO_4 cuida de aumentar a sulfidez. Se o H_2SO_4 desloca o enxofre para aumentar a sulfidez o valor do enxofre do H_2SO_4 deve ser creditado.

Em algumas fábricas o efluente da planta de ClO_2 é usado como uma fonte de ácido sulfúrico (H_2SO_4) para separar o tall oil sabão do Na_2SO_4 e tall oil deslocando o H_2SO_4 comprado.

Em casos onde o efluente do ClO_2 pode ser usado para este propósito, o custo do ClO_2 é muito menor e em alguns casos tão baixo quanto 8 centos/libra. Desde que 1 lb de ClO_2 é equivalente a 2,63 lb de Cl_2, isto faz o custo químico do ClO_2 igual a 8/2,63 = 3,04 centos/lb de cloro útil, o que é aproximadamente o custo do cloro elementar.

Deve-se adicionar ao custo líquido dos compostos químicos, operações de custos de laboratório, energia e manutenção e á capital de investimento.

Estes normalmente adicionam 2 centos/lb de ClO_2.

Na tabela 1 são apresentados alguns custos de manufatura de ClO_2 pelos 3 processos usuais.

A QUÍMICA DO DIÓXIDO DE CLORO PARA BRANQUEAR

Quando a polpa é tratada com ClO_2, a reação envolvida é complexa e incompletamente entendida. Reações entre o ClO_2 e a água concorrem com as reações que ocorrem entre o ClO_2 e os componentes da celulose, principalmente lignina e resina.

O ClO_2 reage com a água de acordo com a seguinte equação:

$$2\ ClO_2 + H_2O \longrightarrow HClO_3 + HClO_2 \qquad (8)$$

Esta reação é lenta sob condições ácidas e uniforme para tem-

peraturas altas, mas a razão da reação aumenta com o aumento do pH. Ela é muito rápida em alto pH (figuras 8 e 9). O ácido clórico produzido não é reativo sob todo limite de pH e o ácido cloroso ($HClO_2$) não é reativo em pH > 6, mas ele é tido como um efetivo agente branqueante quando o pH cai abaixo de 6 e é muito reativo em pH menor que 4,5.

Portanto, a reação com água destroe pelo menos 60% do poder oxidante útil do ClO_2 e acima de pH 6, todo o poder oxidante do ClO_2 que reage com a água não se faz útil.

Fig. 10, 11, 12.

Contudo, a razão de reação entre o ClO_2 e os componentes da celulose é melhor e mais rápido, havendo um pH que otimiza a melhoria da alvura para uma dada quantidade de ClO_2 colocada. Isto acontece porque a razão relativa da reação com a água e com a polpa são otimizadas. Como mencionado previamente, para a sequência CEDED, o ótimo ocorre em pH 3,8 para o estágio de ClO_2 e pH 6 para o 2º estágio.

A principal reação para branquear ocorre entre o ClO_2e a lignina. A lignina fica solúvel em água por degradação oxidativa da macromolécula de lignina. O ClO_2 não reage significativamente com grupos alifáticos saturados, nitritos, amidos, etc. Enquanto que também não é reativo com aldeídos ou cetonas, porém o clorito formado durante a reação com a celulose ou a água, oxida aldeídos para grupos carboxílicos em pH menor que 4,5.

Portanto os carboidratos não são degradados pelo ClO_2.

Grupos alifáticos não saturados realmente reagem com cloro, para absorver as duplas ligações (double bonds); aumentando as duplas ligações são fixados próximos aos ácidos carboxílicos ou outros grupos de forte eletronegatividade. Isto responde pela reação com cadeias longas, não saturadas dos ácidos graxos, que fazem estes componentes da resina da madeira especialmente em madeiras duras de polpas sulfito (lenho tardio) solúveis em extração alcalina. Em contraste adicionando o cloro em semelhante resina anterior, aumenta o peso da resina fazendo-a menos solúvel no estágio de extração.

Enquanto os hidrocarbonetos aromáticos não são atacados pelo

ClO_2, o mesmo é particularmente efetivo em quebrar e oxidar o anel benzeno dos fenois, éter fenólicos e seus derivados, portanto produzindo ácidos dicarboxílicos tais como os ácidos oxalicos, maleicos e fumáricos.

Na estrutura da lignina há muitos grupos que podem reagir com o ClO_2 para então quebrar a sua molécula. Um ponto de ataque é na ligação entre o grupo 3 - metoxil e o 4 - fenólico ou grupo éter fenólico. Algumas dimetoxilação, dialquilação, cloração e formação de grupos carbonil, por exemplo benzoquinonas. Tais quinonas são coloridas e sua formação ocorre a cor alaranjada, produzida quando pastas mecânicas são tratados com ClO_2. As pastas mecânicas somente são branqueadas utilizando-se de uma grande quantidade de ClO_2, o qual óxida e quebra os anéis de quinonas. Este resultado fará com que se perca a eficiência em 30 - 40% de rendimento.

O FUTURO DO DIÓXIDO DE CLORO

As modernas celuloses Kraft branqueadas com ClO_2 estarão próximas ao limite assintótico de alvura, tendo alta estabilidade de cor e resistência tão forte quanto a celulose não branqueada. Entretanto, somente uma leve melhoria será esperada para a última qualidade.

Portanto, um significante progresso pode ser esperado somente para baixar o custo dos reagentes químicos de branqueamento, em melhorar a eficiência e em recuperar o efluente da planta de branquear para eliminar poluição dos rios e conservar a água. Isto será possivelmente feito pela substituição de ClO_2 em lugar do cloro no estágio de cloração na sequência de branqueamento.

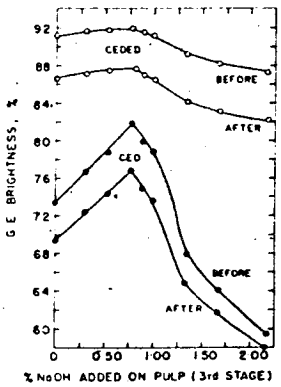


Fig. 1. Effect of NaOH addition in D_1 on brightness after $CE_1D_1E_2D_2$ conditions. Black spruce—Jack pine kraft pulp. C - 8% Cl, on pulp, 3% consistency, 25°C, 1 hr; E_1 - 2.5% NaOH on pulp, 15% consistency, 60°C, 2 hr; D_1 - 1.3% ClO_2, 6% consistency, 70°C, 3 hr, 0 to 2.4% NaOH added. E_2 - 2.0% NaOH on pulp, 15% consistency, 60°C, 2 hr. D_2 - 0.4% ClO_2, 6% consistency, 70°C, 3 hr, pH 7.

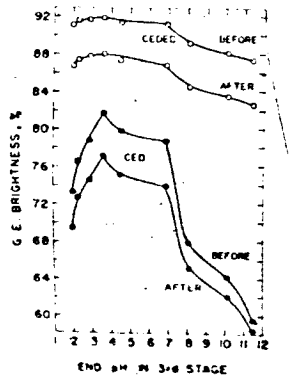


Fig. 2. Effect of pH in D_1 on brightness after $CE_1D_1E_2D_2$ conditions same as Fig. 1.

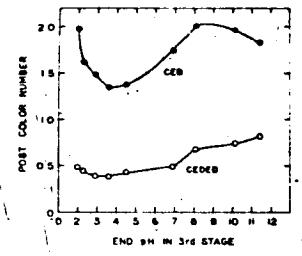


Fig. 3. Effect of pH in D_1 on color reversion after $CE_1D_1E_2D_2$. Conditions same as Fig. 1.

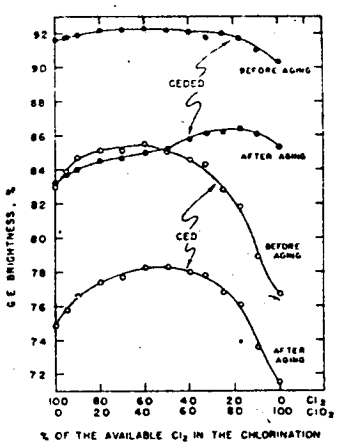


Fig. 4. Synergistic effect on brightness of equivalent mixtures of Cl_2 and ClO_2 in chlorination. Conditions: 7.5% available chlorine on pulp, 3% consistency, 25°C, 1 hr. This was followed by EDED stages in which the extraction stages were with 2.5% NaOH on pulp at 15% consistency, at 60°C, for 2 hrs, and the D stages were with 1.4 and 0.4% ClO_2, respectively, at 6% consistency, at 70°C, for 3 hrs, pH at the end 2.3 and 6.8, respectively.

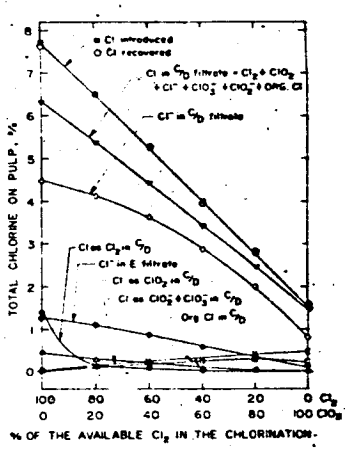


Fig. 5. Chlorine balance in chlorination and caustic extraction. Conditions: 6% ClO_2 on Pulp, 25°C, for 1 hr, with 3% NaOH on pulp, at 15% consistency, at 60°C, for 2 hrs.

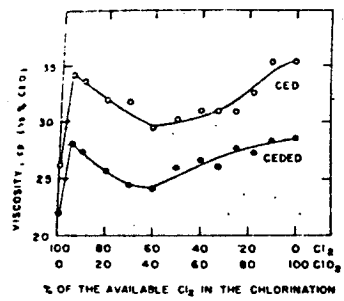


Fig. 6. Effect of mixtures of chlorine and chlorine dioxide in chlorination on viscosity. Conditions: same as Fig. 4.

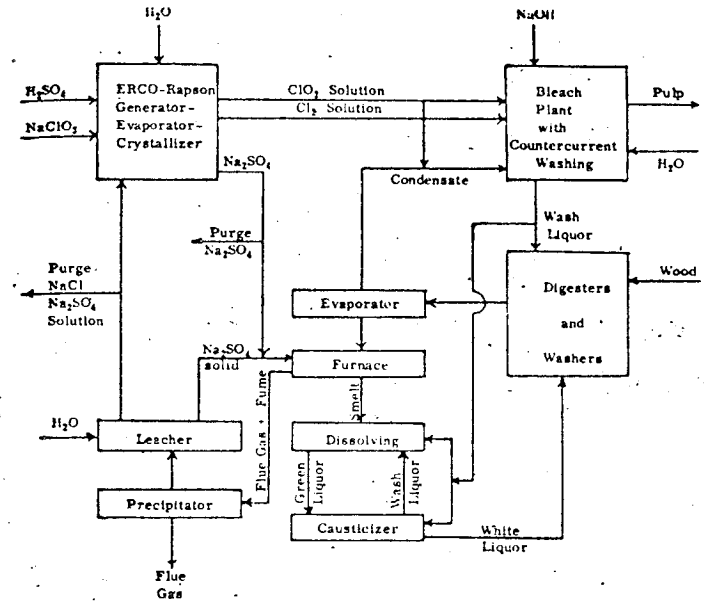


Fig 7. System for recovery of bleach plant effluents

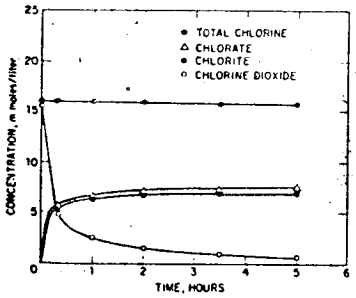


Fig 8. Rate of formation of decomposition products of ClO_2 in water at 70° C at pH 7

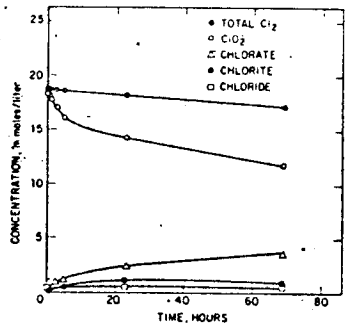


Fig 9. Rate of formation of decomposition products of ClO_2 in water at 70° C at pH 4

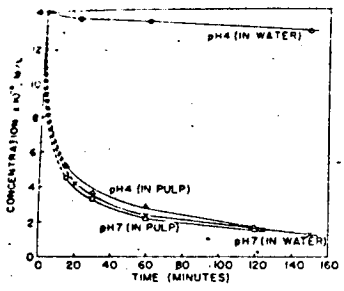


Fig 10. Rate of decomposition of ClO_2 in presence and absence of pulp at 70° C

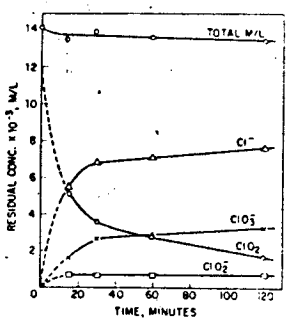


Fig 12. Rate of formation of decomposition products of ClO_2 in presence of kraft pulp at 70. C at pH 4

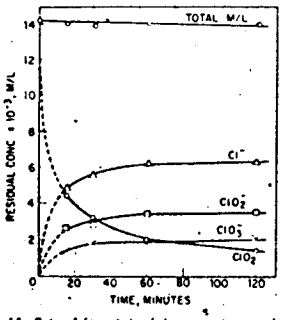


Fig 11. Rate of formation of decomposition products of ClO_2 in presence of kraft pulp at 70° C at pH 7

CENIBRA UFV	Disciplina	TEC 333 Série: 2
		Nº 5

BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Peróxido do Brasil

Ceslavas Zvinakevicius

Augusto F. Milanez

Belo Oriente, MG

O MANUSEIO E A ESTOCAGEM DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

INTRODUÇÃO

Este folheto não tem por finalidade cobrir todos os casos possíveis, uma vez que o Peróxido de Hidrogênio é utilizado em indústrias muito diversas, cujos equipamentos diferem entre sí e que utilizam um pessoal de qualificação variável.

Considerando-se tal situação, destacaremos determinadas características do produto, cujo conhecimento dará aos técnicos de cada fábrica, a possibilidade de adaptar as nossas recomendações gerais de manuseio e estocagem à situação local,

Este folheto não se refere à utilização propriamente dita do Peróxido de Hidrogênio (branqueamento, reações químicas, etc), porém, o Departamento de Assistência Técnica da Peróxido do Brasil Ltda. está à disposição dos utilizadores para examinar os problemas particulares que possam surgir em relação ao seu uso.

1 - PROPRIEDADES DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H_2O_2)

A.- Características Gerais:

O Peróxido de Hidrogênio pe um líquido incolor, pouco viscoso e miscível com água em todas as proporções.
Normalmente é fornecido sob forma de solução aquosa, essencialmente nas concentrações de 35% (130"volumes") e 50% (197 "volumes") em peso.

O Peróxido de Hidrogênio não é um produto inflamável nem tóxico.

Sua decomposição se efetua de acordo com a reação exotérmica seguinte:

$$H_2O_2 \ (liq) \rightarrow H_2O + 1/2 \ O_2 \ (gás)$$

Da reação acima, observa-se que a quantidade de gás liberado pela decomposição pode atingir níveis importantes (em função da concentração da solução de Peróxido). Esta característica do Peróxido de Hidrogênio é aproveitada em certos processos industriais, mas, como veremos mais adiante, deve ser tomada em consideração para a sua estocagem.

O Peróxido de Hidrogênio é um oxidante poderoso, o que é evidentemente a sua qualidade essencial, portanto obriga a certas precauções.

B. Estabilidade:

Nas condições normais de estocagem e manutenção, nossas soluções industriais de Peróxido de Hidrogênio são muito estáveis. Esta estabilidade é sobretudo, devida à grande pureza de nosso produto e à adição de pequenas quantidades de estabilizantes.
A estabilidade do Peróxido de Hidrogênio é influênciada pela temperatura, o pH e a presença de catalizadores de decomposição (certos metais e seus sais, poeiras minerais

oxigênio ativo, oposta a reação irreversível.

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2 \; O_2$$

1.- Influência da Temperatura

Um exemplo:

Uma solução de H_2O_2 50% contendo uma determinada quantidade de estabilizantes perderá 1% de oxigênio ativo em 1 ano se for estocado numa temperatura ambiente, mas perderá 2% em 24 horas se for estocada na temperatura de 100°C.

2.- Influência do pH

O Peróxido de Hidrogênio, ácido fraco, se dissocia em solução aquosa conforme o esquema:

$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^-$$

e o ion Perhidróxilo HO_2^- pode reagir consigo mesmo ou com Peróxido não dissociados e provocar liberação de oxigênio. Como indicado na reação acima, a formação de perhidroxilo é favorecida por um aumento do pH.

Em prática as soluções comerciais de Peróxido de Hidrogênio são estabilizadas num pH inferior a 5 e é preciso evitar qualquer risco de elevação acidental do Ph nas estocagens do H_2O_2.

3.- Contaminação

Certos metais e seus sais sob forma de pó (principalmente Ag,Co,Cr,Cu,Fe,Mn,Ni,Th,Zn) ou certas matérias orgânicas (fermentos, enzimas) podem decompor o Peróxido de Hidrogênio.

O efeito de uma contaminação pequena é reduzida pela presença de estabilizantes nas soluções comerciais de Peróxido de Hidrogênio. No entanto, não é o

caso quando há uma contaminação grave.

4.- Atividade de Superfície

A maioria dos materiais de construção correntes (aço normal, cobre e ligas) exercem, devido à sua atividade de superfície, uma ação catalítica sobre a decomposição de Peróxido de Hidrogênio.
Assim, somente são recomendados, na prática, os seguintes materiais: vidro, alumínio puro ($\leq$ 0,002%), algumas qualidades de aço inoxidável, certas matérias plásticas e cerâmica.

A fim de evitar qualquer risco de contaminação, é importante tratar esses materiais antes do seu contato com o Peróxido (por exemplo: decapagem e passivação para o alumínio e o aço inoxidável).

Todo material em contato com H_2O_2 deve ser não-poroso e completamente desengordurado.

5.- Adicionamento de Estabilizantes

Em condições normais de estocagem nosso produto é muito estável, porém sua estabilidade não prejudica sua atividade.

No entanto, em certos casos particulares de aplicação (não para a estocagem de H_2O_2) uma estabilidade superior pode ser requerida e, nesse caso, dispomos de uma qualidade especial super estabilizada.

Materiais Compatíveis com o Peróxido de Hidrogênio:

Nem todos os materiais são compatíveis com o Peróxido de Hidrogênio. Alguns podem, ao seu contato, serem alterados e/ou decompor a solução mais ou menos rapidamente. Fornecemos a seguir, algumas informações sobre materiais correntes. Todavia em caso de dúvida devem ser feitos testes de estabilidade (com a concentração prevista H_2O_2 35 ou 50%).

1.- Vidro:

Utilizado principalmente para o transporte de pequenas quantidades e a análise de laboratório.

O vidro ao boro, tipo "pyrex" convém perfeitamente ; o vidro comum é mais alcalino e, por este motivo, menos indicado.

Não expor os recipientes de vidro aos raios solares diretos, os raios ultra-violetas, sendo somente retidos (parados) em parte, podem provocar uma certa decomposição.

2.- Alumínio:

De grande pureza (99,5$ alumínio, teor em cobre ≤ 0,002%) depois de ter sido decapado e passivado cuidadosamente é corretamente utilizado para nossos tanques de estocagem. É o material que mais convém para a estocagem de longa duração.

Essa recomendação do alumínio so se aplica às soluções puras de Peróxido de Hidrogênio. Realmente, e é bem evidente que a presença de outros produtos químicos pode interditar seu emprego devido ao caráter anfótero do Alimínio e, consequentemente, a sua capacide formar aniones: (ex.: banho de branqueamento têxtil alcalino).

N.B. O Alumínio anodizado deve ser proscrito.

3.- Aço Inoxidável:

Os tipos AISI 316 e 317 convém à estocagem do Peróxido de Hidrogênio; em certos casos, o AISI 304 pode também convir, mediante certas restrições (concentração H_2O_2 curta duração de estocagem).

O acabamento dos materiais (notadamente as soldas) deverá ser de melhor qualidade possível, a fim de permitir uma decapagem e uma passivação convenientes.

4.- Polietileno:

(de preferência o polietileno de alta densidade) é compatível com o Peróxido de Hidrogênio, desde que as cargas sejam compatíveis com o Peróxido e, de todo modo, limitadas ao mínimo.

A incorporação de pigmentos anti UV é útil para limitar a ação da luz solar direta, mas em todos os casos recomendamos vivamente a estocagem ao abrigo do sol.

5.- Cloreto de Polivinila:

Pode ser utilizado com os mesmos comentários feitos para o polietileno.

6.- Polisulfeto Hidrocarbonetos:

Tais como o "Teflon", são compatíveis com o Peróxido de mas geralmente, seu uso é limitado às juntas e componentes de válvulas.

II . INSTRUÇÕES PARA ESTOCAGEM E MANUSEIO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.

Os fabricantes, vendedores e consumidores do Peróxido de Hidrogênio deverão respeitar, em suas respectivas instalações, as prescrições regulamentares nacionais ou locais, em matéria de segurança e higiene de trabalho.

Mas acreditamos que a segurança é, além disso, o fruto primeira convicção de que "todo acidente pode ser evitado" e, segundo, de uma reflexão centralizada sobre os dois grupos de perguntas essenciais a seguir:

GRUPO I

"Em minhas instalações de estocagem e de fabricação":

. Quais são as fontes potenciais de contaminação do H_2O_2?

. Quais são as possibilidades de escapamento ou de projeção do produto?

. Como eliminar essas fontes potenciais?

. Como limitar as consequências?

GRUPO II

"O meu pessoal que irá manusear o $H_2)_2$":

. Tem tido um treinamento adquado sobre o uso do produto?

. Está equipado com os devidos elementos de proteção pessoal?

Para isso pe necessário "percorrer" os planos da instalação projetada ou a instalação existente e pensar em função das propriedades do Peróxido de Hidrogênio. Não conhecendo todas as situações, podemos apenas citar as precauções essenciais.

A.-<u>Instruções Gerais</u>:

1.- Os recipientes e acessório (bombas, tubulações, etc)

destinados à manipulação do Peróxido de Hidrogênio, serão reservados exclusivamente a esse uso. Deverão ser cuidadosamente limpos e, se necessário, desengordurados antes de sua utilização e depois, regularmente inspecionados.

2.- A estocagem principal (tanques recipientes, barris, etc), deve ser realizado em lugar limpo e rigorosamente isento de materiais combustíveis oxidáveis, tais como: madeira, papel, texteis, etc. Dentro da zona de Peróxido (estocagem secundária), o produto deverá estar presente apenas na mínima quantidade, razoavelmente requerida: algumas bombonas, um pequeno reservatório de carga, etc.

3.- Os tanques de estocagem principal deverão ser isolados mediante muros de construção simples (tijolos) e a área ter um sistema de esgoto conveniente.

4.- As estocagens principais e secundárias serão colocadas ao abrigo das fontes de calor e dos raios solares. Consideramos não ser aconselhável que a temperatura do H_2O_2 ultrapasse 50°C.

5.- É necessário dispor, nas diversas áreas de manuseio do H_2O_2 de um suficiente abastecimento de água para diluir rapidamente e eliminar todo derrame acidental de Peróxido de Hidrogênio.

6.- Jamais deixar jogados panos embebidos de H_2O_2 tendo sido utilizado na limpeza; uma inflamação espontânea é sempre possível.

7.- Os tanques e acessórios devem ser realizados em materiais compatíveis com o H_2O_2. Isso diz respeito não só ao contato com o líquido mas também ao contato com os vapores de H_2O_2 acima do líquido. (Por ex.: não só um flutuador deve ser em inox ou alimínio, mas também o

B.- RESERVATÓRIOS DE ESTOCAGEM (PRINCIPAIS E SECUNDÁRIOS) E ACESSÓRIOS

1.- Os tanques de estocagem, qualquer que seja o volume, serão munido de um respiro. Para os reservatórios em matéria plástica deve-se dispor, além disso, de um disco de ruptura no céu do reservatório(a ser colocado, por ex. : sobre a tampa de inspeção).

2.- Como para todas as estocagens de líquidos corrosivos, recomendamos vivamente prever-se apenas o mínimo de acessórios sob o nível máximo de líquido: número limitado de tubulações de saída de H_2O_2 tampa de inspeção acima do reservatório, enchimento por cima do reservatório, etc:

3.-Recomendamos colocar os reservatórios sobre um solo cimentado e azulejado que permitirá um escoamento fácil do líquido.

4.-Nas zonas de fabricação, cada caso deve ser examinado individualmente, com a preocupação de não deixar "escapar" o líquido de maneira não controlada.(Prever super enchimento do reservatório, etc). Um transbordamento do reservatório de carga, ou a queda de uma bombona é sempre possível.

5.-Os reservatórios e circuitos de distribuição serão construídos de tal maneira que não haja perigo de penetração de impurezas (poeiras do meio ambiente ou das zonas de fabricação, água de chuva contaminada, etc).Os respiros serão equipados com filtros simples, por exemplo, um estojo cheio de lã de vidro (nunca de materiais combustíveis) e serão orientados convenientemente.

6.-Excluir toda possibilidade de retorno do H_2O_2 não utilizado à estocagem principal, tal como transbordamento de reservatório de carga(que deve ir ao esgoto).Verificar que um retorno de H_2O_2 por sucção não é possível.

7.- Impossibilitar o "fechamento" do Peróxido de Hidrogênio entre duas válvulas.

8.- Antes de se autorizar a inspeção de um reservatório, verificar se este está completamente vazio e se foi lavado e ventilado.

C.- Precauções de Montagem:

1.- Para os reservatórios e acessórios metálicos (alumínio, aço inox) é extremamente importante não juntar metais diferentes a fim de não criar "pares elétricos", levando à uma corrosão rápida de matal menos nobre. Em todos os casos, as soldagens devem ser particularmente tratadas.

Deve-se evitar o eletrodo de tungstenio quando da solda elétrica. A presença de vestígios deste metal constitui um risco de decomposição catalítica.

Nas zonas onde existem correntes errantes importantes deve-se isolar convenientemente reservatório e tubulações para evitar corrosões eletrolíticas.

2.- Para os reservatórios e acessórios em matéria plásticas é preciso lembra-se da fragilidade desses materiais em particular para com os choques. Na medida do possível é necessário colocar o equipamento "fora de acesso" e, particularmente, fora das zonas de passagem obrigatória. (Orientar convenientemente as válvulas sobre os reservatórios, etc.).

Em caso de impossibilidade, é útil prever-se uma proteção adequada, ou escolher equipamentos metálicos. (tubulações, válvulas, etc.).

3.- Quando as tubulações forem de plástico (PVC rígido) as correspondentes válvulas deverão ser seguradas com suportes adequados, independentes, para impedir esforços mecânicos excessivos no circuito quando as válvulas estão sendo operadas.

4.- De maneira geral é preciso evitar as instalações "provisórias" (tubos flexíveis, etc). Realmente sua resistência é duvidosa e o pessoal poderia demasiado facilmente utiliza-los em outros empregos, além do manuseio do H_2O_2.

D.- Manuseio das Bombonas

1.- É preciso evitar as projeções de água oxigenada durante o esvaziamento das bombonas de H_2O_2, na medida do possível e prever as instalações em consequencia.

2.- É preciso proibir todas e qualquer tentativa de sifão "com a boca"; pequenos aparelhos de concepção muito simples evitam que se corra tais riscos.

3.- Finalmente, existem bombas portáteis que permitem esvaziar com muita facilidade as bombonas.

E.- Instruções Para o Pessoal

Nem as soluções de Peróxido de Hidrogênio, nem seus vapores são tóxicos, são no entanto, irritantes da pele, particularmente dos olhos.

Para proteção do pessoal, recomendamos acentuadamente as medidas de segurança, a seguir:

INDIVIDUAIS:

- Óculos de Proteção total.
- "protetor de Face" que será sobreposto aos óculos, quando houver risco de projeções de soluções fortes.
- Luvas de Neoprene ou P.V.C., em todos os casos de manipulações com H_2O_2.
- Botas de Neoprene ou P.V.C., para as manipulaçoes de

- Avental de Neoprene ou P.V.C. em casos de possíveis projeções de solução forte.

COLETIVAS

- Afixar as instruções (ver modelo anexo) nas zonas de manipulação com H_2O_2.

- Fixar placas "PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO" nos pontos estratégicos. Realmente, pelo seu aspecto incolor e na quase ausência de odor, o Peróxido de Hidrogênio pode facilmente ser confundido com água.

NOTA: As instruções médicas são objetivo de uma coletânea separada.

Finalmente queremos deixar claro que nossas sugestões tem o sentido de colaboração para a segurança no emprego do Peróxido de Hidrogênio, não podendo substituir as normas legais de Medicina Higiêne e Segurança do Trabalho, que devem ser obrigatoriamente respeitadas por todos que mantem atividade no país.

PRIMEIROS SOCORROS

PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

INTRODUÇÃO

As instalações industriais e as medidas de proteção foram concebidas para o manuseio de Peróxido de hidrogênio de forma segura. Não há portanto, nenhuma razão para que o pessoal receba projeção de Peróxido de Hidrogênio sobre o corpo, nos olhos ou que chegue a respirar os vapores ou ainda ingerí-lo.

Porém, o acidente é justamente algo fortuíto e, portanto, é necessário agir rápido e metodicamente, sem precipitações. Na maioria dos casos, a intervenção correta do pessoal de segurança transformará o acidente num incidente sem grandes consequências.

GENERALIDADES:

1. É para o pessoal de segurança que foi redigida esta brochura, que se limita aos Primeiros Socorros. Esta brochura não pretende substituir a intervenção do médico ou do oftalmologista.

2. Cabe aos colegas do acidentado informar corretamente ao pessoal médico as circunstâncias do acidente. A título de exemplo: um banho de branqueamento têxtil contém pouco peróxido de hidrogênio em relação aos outros reativos químicos presentes (soda cáustica etc.) e atribuir o acidente unicamente ao Peróxido de hidrogênio, orientaria o pessoal médico a um caminho inútil e até perigoso.

3. As informações contidas nesta brochura refere-se unicamente ao Peróxido de Hidrogênio, mas numerosas medidas propostas são normas de

boa prática para os acidentes de trabalho em geral.

4. Nem as soluções de Peróxidos de Hidrogênio, nem seus vapores são tóxicos. Todavia são irritantes da pele, das membranas mucosas e particularmente dos olhos.

A. PRIMEIROS SOCORROS EM CASO DE PROJEÇÃO NOS OLHOS

O Peróxido de Hidrogênio provoca a irritação dos olhos, assim como queimaduras graves (ação oxidante de produto) Os vapores provocam uma irritação.

1. Afastar o acidentado do local de contaminação e levá-lo, o mais rápido possível, à torneira ou ao chuveiro mais próximo.

2. Enxugar suave e rapidamente o excesso do produto ; SEM DEMORAR-SE nesta operação.

3. Irrigar logo o ôlho ou os olhos atingidos com água corrente sob pressão fraca, durante pelo menos quase quinze minutos, mantendo as pálpebras do Acidentado aberta e pedindo-lhe que mova os olhos em todas as direções.

4. Se, após esta operação, uma dor forte permanecer, a enfermeira poderá indtroduzir no ôlho uma ou duas gotas de colírio anestesiante (ou melhor, uma gota de NOVESINE 0,4%).

5. Repetir a irrigação no ôlho durante quinze minutos.

OBSERVAÇÕES:

1. Deve-se enxugar os olhos o mais rapidamente possível.

2. Nunca introduzir no olho, sem conselho médico,

óleo ou unguento.

3. Mandar avisar ao médico da natureza do produto e do acidente.

4. O Departamento Médico encaminhará o acidentado para um oftalmologista, colocando-o ao par da natureza do acidente, assim como das circunstâncias do produto.

B. PRIMEIROS SOCORROS EM CASO DE PROJEÇÃO NA PELE OU NA ROUPA

O Peróxido de Hidrogênio pode causar graves irritações, provocando queimaduras químicas muito dolorosas na pele, que fica branca e que pode sucitar um estado de choque.

1. Afastar o acidentado do local de contaminação e levá-lo o MAIS RÁPIDO POSSÍVEL ao chuveiro mais próximo.

2. Despir as partes atingidas o mais rápido possível, cortando a roupa, caso necessário.

3. Enxugar o excesso do produto SUAVEMENTE E SEM DEMORAR-SE.

4. Lavar as partes atingidas debaixo do chuveiro.

5. Salpicar as partes atingidas com Bicarbonato de Sódio em pó.

6. Lavar novamente debaixo do chuveiro.

7. Enxaguar com água morna.

8. Enxugar delicadamente com a toalha limpa.

Em caso de queimadura (placas vermelhas, bolhas ou lesões) e na ausência do médico ou da enfermeira:

9. Aplicar um curativo seco e estéril.

10. Obter para o acidentado roupas limpas ou cobertores.

11. Transportá-lo até a enfermaria.

Se o acidentado estiver em estado de choque:

12. Evitar que pegue frio.

13. Transportá-lo numa padiola, deitado de costas.

OBSERVAÇÕES:

1. É indispensável aplicar os primeiros socorros imediatamente.

2. Em caso de projeção do Produto, aspergir água no acidentado, (ducha fria ou mangueira), tomando cuidado com os olhos.

3. Os socorredores vigiarão sua própria segurança ao manipular as roupas sujas do produto.

4. Mandar avisar ao médico assinalando a natureza do produto e do acidente.

5. Nunca untar as partes atingidas com um material gorduroso sem conselho médico.

C. PRIMEIROS SOCORROS EM CASO DE INALAÇÃO DO PRODUTO

A inalação de doses importantes de vapor de Peróxido de Hidrogênio provoca a irritação das membranas mucosas respiratórias e dos pulmões.

1 . Em todos os Casos

1.- Evacuá-lo o mais rápido possivel da área de trabalho.

2.- Transportá-lo para uma sala calma, fresca e bem arejada.

3.- Deitá-lo numa padiola ou numa cama, o tronco bem levantado e mantido por almofadas.

4.- Desatar gola, gravata e cinto, tranquilizando-o

5.- Cobri-lo com uma coberta para evitar-lhe o ris

2. Se o acidentado tosse muito.

Além do recomendado no item C1:

1.- Fazê-lo respirar um tampo de algodão embebido com:

- um pouco de álcool
- umas gotas de éter.

2.- Fazê-lo inalar oxigênio sob pressão fraca.

3. Se o acidentado está inconsciente, mas respira

Além do recomendado no item C1:
Fazê-lo respirar oxigênio sob pressão fraca utilizando um aparelho tipo "PNEOPHORE" ou "AIROX" até a chegada do médico.

4. Se o acidentado parar de respirar

Rapidamente:

1.- deitá-lo de costas em cima de um cobertor.

2.- desata gola, gravata e cinto.

3.- começar a respiração artificial (método HOLGER-NIESEN) muito delicadamente, para não lesar os pulmões O boca a boca é desaconselhável, no entanto, pode-se utilizar um aparelho de fole tipo "AMBU" ou "EMERSON". A respiração artificial por manobras externas deve ser feita muito delicadamente.

4.- Assim que for possível, administrar o oxigênio sob pressão fraca, utilizando um aparelho tipo "PNEOPHORE" ou"AIROX".

5.- Continuar a operação até a chegada do médico, ou até o acidentado recomeçar a respirar por si mesmo.

6.- Assim que a respiração recomeçar, deitar o acidentado com o tronco levantado e continuar a fazer-lhe respirar oxigênio.

D. PRIMEIROS SOCORROS EM CASO DE INGESTÃO DO PRODUTO

A ingestão do Peróxido de Hidrogênio provoca queimaduras graves nas membranas da boca e das vias digestivas. A rápida emanação de oxigênio do produto ingerido pode provocar lesões internas devida à dilatação do esôfago e do estômago.

1. Se o acidentado está consciente.

1.- Afastá-lo da área de trabalho.

2.- Fazer com que o acientado enxague a boca com água fresca.

3.- Transportá-lo e senta-lo numa sala calma e bem arejada.

4.- Desatar gola, gravata e cinto.

5.- Se for possível, adiministrar-lhe leite a vontade, ou leite de cal, ou magnésia, magnésia calcinada, ou ainda emolientes com óleo ou ovos frescos. Pode-se também administrar o antídoto específico: 15 a 20g de Hipossulfito de sódio em solução aquosa.

6.- Deitá-lo com o tronco levantado, cobri-lo com um cobertor e não permirtir-lhe esforços ou movimentos inúteis.

2. Se o acidentado está com o rosto azul

1.- Deitá-lo de costas com a cabeça virada para o lado.

2.- Fazê-lo inalar oxogênio sob pressão fraca, utilizando um aparelho tipo "PNEROPHORE" ou "AIROX" (nunca CARBOGENO) até a chegada do médico.

3. Se o acidentado está inconsciente, mas ainda respira

tá-lo com a cabeça para baixo e virada para o lado, para evitar que sufoque.

2.- Desatar gola, gravata, cobri-lo com um cobertor.

3.- Fazê-lo respirar oxigênio sob pressão fraca, utilizar um aparelho tipo " PNEOPHORE " ou "AIROX" (nunca "CARBOGENO") se o rosto estiver azul, até a chegada do médico.

4. Se o acidentado parar de respirar:

Vide item C4.

OBSERVAÇÕES

1. Os socorredores cuidarão de sua própria segurança, caso se torna necessário penetrar na zona contaminada, para socorrer o acidentado.

2. Sempre evacuar o acidentado da atmosfera contaminada.

3. Com urgência mandar avisar o médico indicando-lhe a natureza do produto inalado, assim como os sintomas do acidentado.

4. Proibir a todo acidentado esforços e movimentos inúteis.

5. Nunca dar nada para beber ao acidentado que estiver inconciênte.

6. O médico conservará o acidentado sob vigilância médica o tempo necessário para seu restabelecimento.

Finalmente queremos deixar claro que nossas sugestões tem sentido de colaborar para a segurança no emprego do Peróxido de Hidrogênio, não podendo substituir as normas legais de Medicina, Higiêne e Segurança do Trabalho, que devem ser obrigatoriamente respeitadas por todos os que mantêm atividades no País.

GUIA RESUMO DE PRONTO SOCORRO EM CASO DE ACIDENTES COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

OLHOS:

Irrigar, imediata e longamente (mínimo 15 minutos) com água corrente, mantendo as pálpebras bem abertas, movimentando os olhos em todas as direções.

Recorrer à Assistência Médica.

PELE:

Remover os indumentos contaminados

Lavar longamente com água corrente e abundante (chuveiro).

Salpicar as partes atingidas com Bicarbonato de sódio em pó.

Lavar novamente debaixo do chuveiro.

Em caso de queimadura (placas vermelhas, bôlhas ou lesões recorrer à Assistência Médica.

APARELHO RESPIRATÓRIO:

Afastar o acidentado do ambiente inquinado, transportá-lo para um lugar fresco e arejado.

Deitá-lo com o tronco bem levantado.

Se o acidentado tossir muito:

Fazê-lo respirar um tampo de algodão embebido com um pouco de álcool ou umas gotas de eter.

Fazê-lo inalar o oxigênio sob pressão fraca.

Recorrer à Assistência Médica.

APARELHO DIGESTIVO:

Fazer o acidentado enxaguar a boca com bastante água.

Administrar à vontade: leite, ou leite de cal ou magnésia ou emolientes como o óleo ou ovos

em solução aquosa.

Recorrer à Assistência Médica.

GUIA RESUMO "PERIGOS E PROVIDÊNCIAS

PERIGO	SUMÁRIO	PROVIDÊNCIAS
DECOMPOSIÇÃO	Apesar de ser estabilizado o Peróxido de Hidrogênio é sujeito a decomposição em presença de vários metais, raios ultra-violetas e temperaturas elevadas.	Não expor os recipientes (tanques, bombonas, etc) aos raios solares. Evitar a penetração nos recipientes de poeira, metais, materiais estranhos diversos. Usar para armazenamento os recipientes de materiais adequados e absolutamente limpos. Caso o aumento de temperatura com sinais de borbulhagem adicionar Ácido Fosfórico a razão de 200 ml/m³ e agitar em seguida ou enviar o Peróxido de Hidrogênio para o esgoto diluindo-o com grande quantidade de água.
FOGO	Peróxido de Hidrogênio não é inflamável, mas sendo oxidante poderoso pode causar fogo em contato com materiais inflamáveis e nas altas temperaturas.	Mantenha o local de armazenamento de Peróxido de Hidrogênio isolado, ventilado, limpo e isento de materiais como madeira, papel, combustíveis, estopa e outros tecidos, principalmente de Algodão. Caso de incêndio apagar somente com água. Para isto tenha as tomadas de água perto do armazenamento.
VAZAMENTOS	Em contato com a pele, olhos, mucosas, o Peróxido de Hidrogênio provoca queimaduras e em contato com materiais combustíveis pode provocar o incêndio.	Caso haja vazamento (Flange, Válvula, Recipiente) encaminhar o produto para o esgoto diluindo-o com grande quantidade de água evitando contato com materiais combustíveis.

Manipulando o PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO use SEMPRE o material de proteção

ÓCULOS DE PROTEÇÃO TOTAL
LUVAS DE PLÁSTICO (PVC)

BRANQUEAMENTO COM ÁGUA OXIGENADA

PREPARAÇÃO E ESTABILIDADE DOS BANHOS DE BRANQUEAMENTO

PERÓXIDOS DO BRASIL

SUMÁRIO:

No presente boletim, damos informações para a seleção de melhores condições para o branqueamento.
Para a preparação do licor de branqueamento, existem dois fatores importantes:

- a introdução do silicato em meio alcalino, pode provocar a precipitação da silica, se o pH não for ajustado convenientemente.

- Introdução da água oxigenada antes que os estabilizadores, pode provocar uma perda de oxigênio ativo

---

GENERALIDADES:

Geralmente, o licor de branqueamento é uma solução aquosa, diluída, contendo peróxido de hidrogênio, soda Cáustica e silicato de sódio. A esta solução, junta-se algumas vezes, componentes diversos em função sulfato de magnésio que melhora a estabilidade, aumentando a dureza da água mole.

Para a preparação do licor de branqueamento, existem dois fatores importantes:

- A introdução do silicato em meio alcalino, pode provocar a precipitação da silica, se o PH não foi ajustado convenientemente.

- Introdução de água oxigenada antes que os estabilizadores pode provocar uma perda de oxigênio ativo.

A introdução dos reativos, deverá ser na medida do possível nesta ordem:

1º) - Agua

2º) - Sulfato de magnésio (se necessário)

3º) - Silicato de sodio 38º Be

4º) - Soda cáustica

5º) - Peróxido de hidrogênio

Cada adição deverá ser agitada suficientemente para assegurar a homogeneidade da solução.

Composição dos Banhos de Branqueamento

A composição dos banhos de branqueamento, deve ser adaptada ao tipo de fabricação (tecidos, pasta de papel etc) ao tipo de aparelhagem utilizada. No presente boletim, não queremos modificar os diversos tipos de branqueamento. De qualquer forma, nossa ajuda à clientela poderá ser no sentido de encontrar a fórmula adaptável à cada caso.

Estabilidade dos Banhos de Branqueamento

Em função de suas condições próprias, cada fabricante define a relação ótima Na_2O/SiO_2 para seu branqueamento, (Na_2O proveniente da soda cáustica, do silicato e eventualmente o carbonato de sódio).
O silicato poderá ser o vitro solúvel (tipo 38º Be; 8,5 Na_2O/SiO_2 = 1).
Nas relações de peso de H_2O_2 - silicato 38º Be seguintes 1/1, 1/2, 1/3 e 1/5, foram testados os seguintes pontos: risco de gelifidação e estabilidade de H_2O_2. No caso de 1/1, o

H_2O_2

BRANQUEAMENTO DE PASTA MECÂNICA E TERMOMECÂNICA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

INTEROX

1 - INTRODUÇÃO:

O peróxido de hidrogênio descoberto por J.L. THENARD, foi objeto de patentes cobrindo o branqueamento de polpas para papel desde o início do século XX. Em 1941 entrou em operação, nos Estados Unidos, a primeira unidade comercial para o branqueamento de pasta mecânica com peróxido.

Mantendo o alto rendimento da polpa, o peróxido de hidrogênio tornou-se reagente ideal para o branqueamento de pasta mecânica e mecano-química.

2 - REAÇÕES NO BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO:

O peróxido de hidrogênio é um ácido fraco, que se dissocia de acordo com a equação:

$$1)\ H_2O_2 \rightleftharpoons HOO^- + H^+$$

A formação do íon peridroxila (HOO^-) é favorecida em meio alcalino.

$$2)\ H_2O_2 + OH^- \rightleftharpoons H_2O + HOO^-$$

Sob certas condições, o íon peridroxila reage com o peróxido de hidrogênio não dissociado, ou consigo mesmo, iniciando a liberação de oxigênio gaso-

$$3)\ H_2O_2 + HOO^- \longrightarrow H_2O + O_2^{\nearrow}$$

$$4)\ HOO^- + HOO^- + 2H_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2^{\nearrow}$$

Por outro lado, o peróxido de hidrogênio não dissociado também pode se decompor como segue:

$$5)\ H_2O_2 + H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2^{\nearrow}$$

As equações (3), (4) e (5) representam as reações globais, as quais, provavelmente ocorrem por diversos estágios intermediários. Algum conjunto intermediário possui as duas propriedades, oxidantes e redutoras, de modo que, na presença de um substrato, oxidável ou reduzível, todas as ações de oxidação, redução e decomposição, são influenciadas por uma série de variáveis.

O pH da solução exerce um efeito determinante na velocidade das diferentes reações e, aumentando o pH, forma-se o íon peridroxila na reação de branqueamento (equação 2). A introdução do íon peridroxila na reação de branqueamento, de um modo geral, é aceita. Todavia, as condições de branqueamento devem ser controladas, a fim de provocar a reação (2) e, para limitar aquelas de formação do oxigênio gasoso. Na prática, a alcalinidade ótima para o branqueamento com um mínimo de decomposição fica entre pH 10,0 e 11,0.

A velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio (5), aumenta na presença de íons metálicos pesados, tais como: ferro, cobre, manganês e níquel. Algumas enzimas com grupos prostéticos metálicos (HAEMIS tal como catalase) exercem o mesmo efeito catalítico.

Estas impurezas podem provir da polpa, da água utilizada ou do equipamento. O efeito catalítico é particularmente acentuado quando o pH da solução aproxima-se do limiar de precipitação de hidróxidos co

efeito de uma adição de soda, foi igualmente considerada. As medidas foram efetuadas com materias primas de qualidade comercial e voluntariamente, as concentrações em H202 são realmente superiores às condições habituais nos banhos de branqueamento.

Os resultados são encontrados no quarto anexo.

Deste quadro podemos tirar as seguintes conclusões:

- Nas concentrações fortes, constatamos um fenômeno de gelificação que se amenisa se aumentarmos a diluição. A concentração máxima em H202 evitando esta gelificação, depende da relação H202/silicato (por R = 1, esta concentração é de 100 g/l).

- Para uma concentração forte em H202, num PH relativamente baixo (8,2) o risco de gelificação é mais elevado do que no PH mais alto (9,3).

- Mesmo numa concentração elevada em H202, (100 gr/l) a decomposição de H202, não ultrapassa 10 % no fim de 6 horas. Com todos os banhos de branqueamento classíco, onde a concentração não ultrapassa 10 gr/l, a perda de oxigênio ativo é inferior a 2 % em 24 horas.

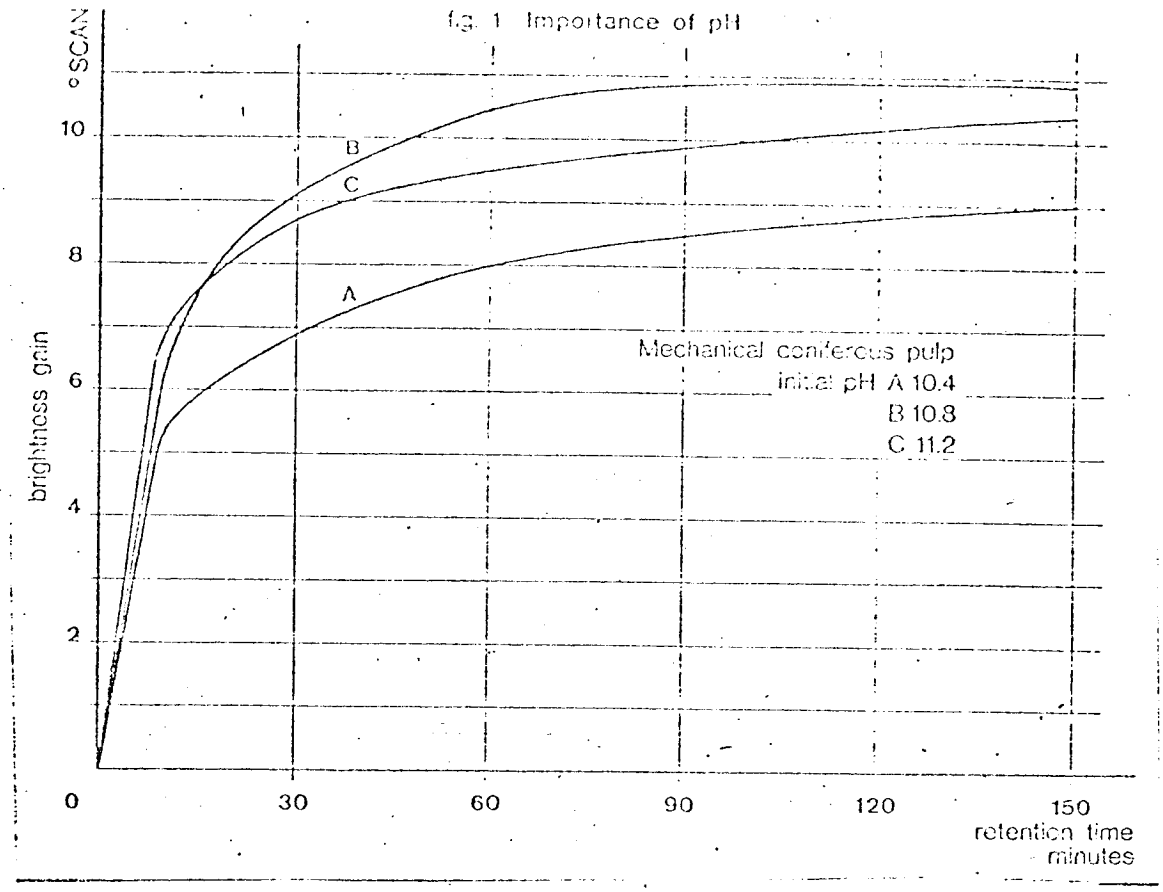
NOTA:

No caso do emprego do metassilicato, as condições do PH serão diferentes, mas para um controle do pH, o operador encontrará as características no quadro anexo:

CONCLUSÃO:

Para uma preparação correta do banho de branqueamento, a instrução poderá evitar a precipitação da silica, problema que ocorre algumas vezes quando a sequência de introdução dos reativos, não é respeitada ou quando o banho de branqueamento é preparado em concentrações muito elevadas.

Além disso, toda a água oxigenada introduzida nas banhos de branqueamento será utilizada no branqueamento, o que constitui uma vantagem suplementar



Durante o processo de branqueamento, o pH cai devido à formação de ácidos orgânicos. É necessário que a alcalinidade seja sempre na forma de base fraca, atuando como um tampão, a fim de evitar uma queda acentuada do pH, enquanto se processa a reação. Para este fim, normalmente é utilizado o silicato de sódio.

O total de álcali depende muito de outros parâmetros, principalmente o conteúdo de peróxido e a consistência da polpa. No caso da torre de branqueamento, são recomendadas as quantidades abaixo:

NaOH :- 1 a 2 g/100 g de polpa absolutamente seca.

Silicato de sódio, 38ºBé :- 3 a 5 g/100g de polpa absolutamente seca.

loidais. O valor do pH para a velocidade máxima de decomposição, varia de uma impureza para outra. Em muitos sistemas de branqueamento com peróxido, são selecionados estabilizadores, a fim de reduzir a decomposição, devido à contaminação metálica.

A temperatura é uma variável importante. Um acréscimo na temperatura, aumenta tanto a velocidade de branqueamento, como a da decomposição.

3 - PARÂMETROS DE BRANQUEAMENTO:

O resultado do branqueamento depende do tipo de madeira e a qualidade da polpa em tratamento. Além disso, depende dos parâmetros físicos e químicos do branqueamento.

3.1 - ALCALINIDADE:

Elevando o pH aumenta:

- a velocidade do branqueamento
- a decomposição do H_2O_2.

Consequentemente, é necessário encontrar um valor de pH concordante, o qual, preferivelmente, deve estar entre 10,5 e 11,0 no início da reação. De um modo geral, maiores níveis de alvura podem ser atingidos neste intervalo de pH. A importância do pH é ilustrada na fig. 1.

3.2 - ESTABILIZAÇÃO DO PERÓXIDO:

O silicato de sódio, além de atuar como um tampão em relação ao pH, possui também a propriedade de estabilizar o peróxido de hidrogênio contra a decomposição catalítica.

A presença adicional de pequenas quantidades de íons magnésio é benéfica. Se a água industrial disponível é muito branda, às vezes é aconselhável introduzir pequenas doses de $MgSO_4$ na solução branqueadora.

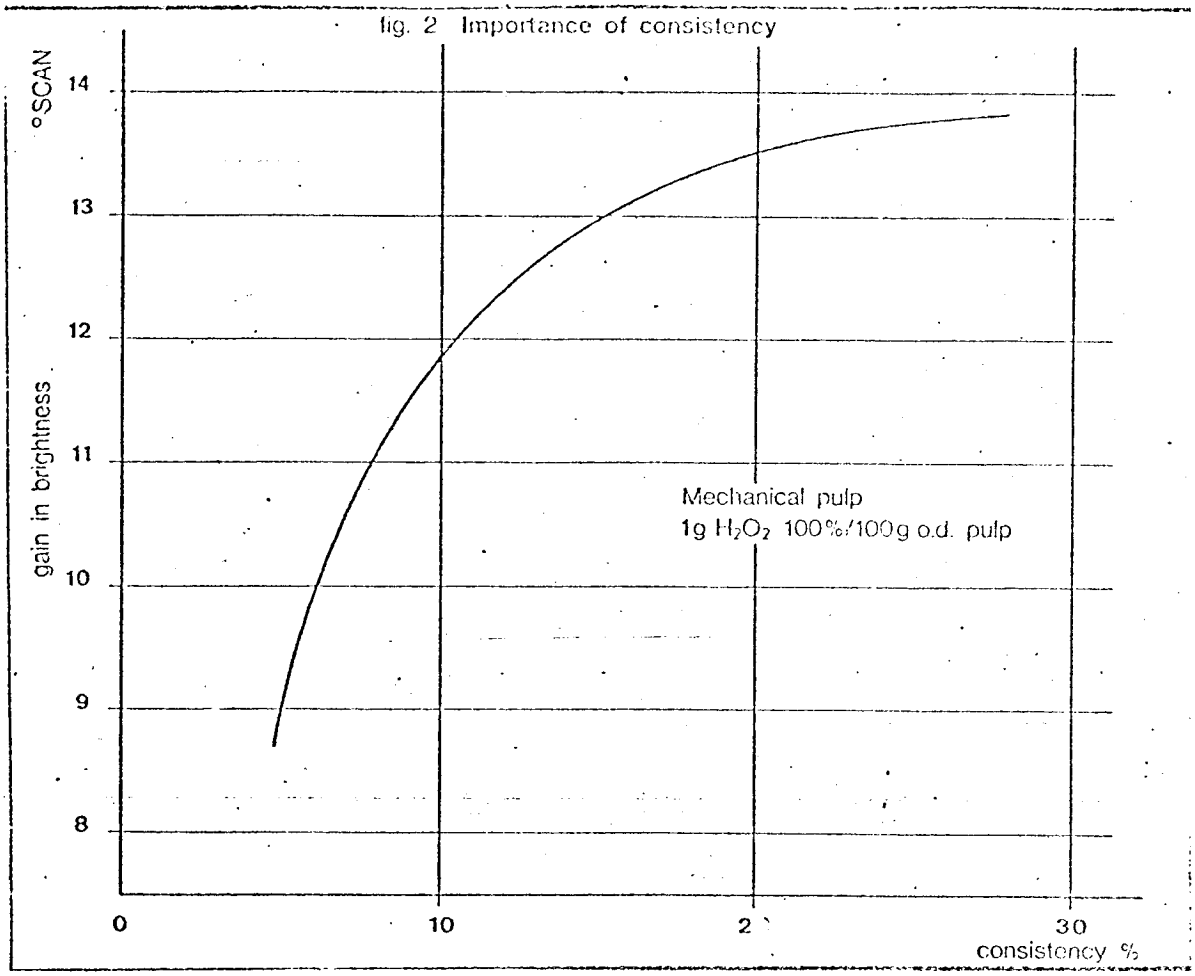
A presença de magnésio na polpa é recomendada e 0,05 g de $MgSO_4 - 7H_2O$ por 100 g de polpa absolutamente seca.

3.3 - CONSISTÊNCIA DA POLPA:

Aumentando a consistência resulta em:

- um aumento na alvura final
- redução no consumo de vapor.

A fig. 2 mostra o efeito deste parâmetro na alvura final. Para fins de operação, é aconselhável uma consistência acima de 10% e, se possível, 18 a 22%.



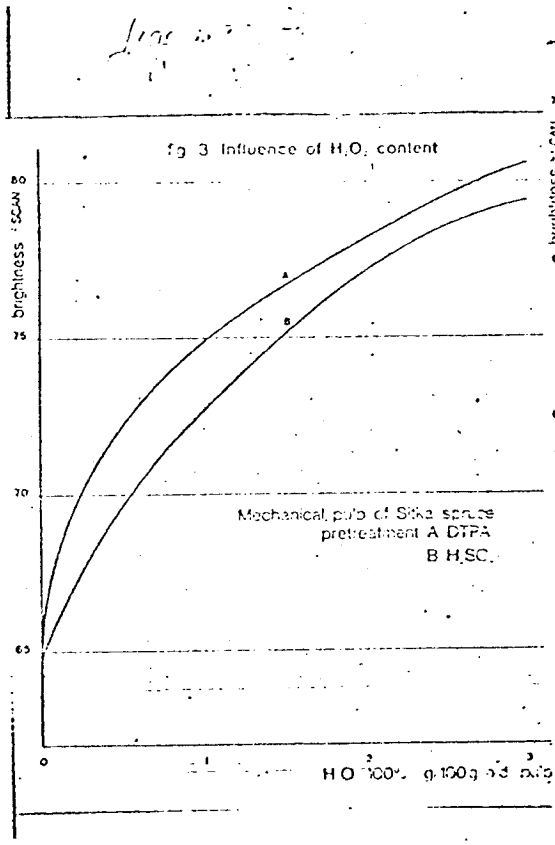
3.4 - CONTEÚDO DE PERÓXIDO:

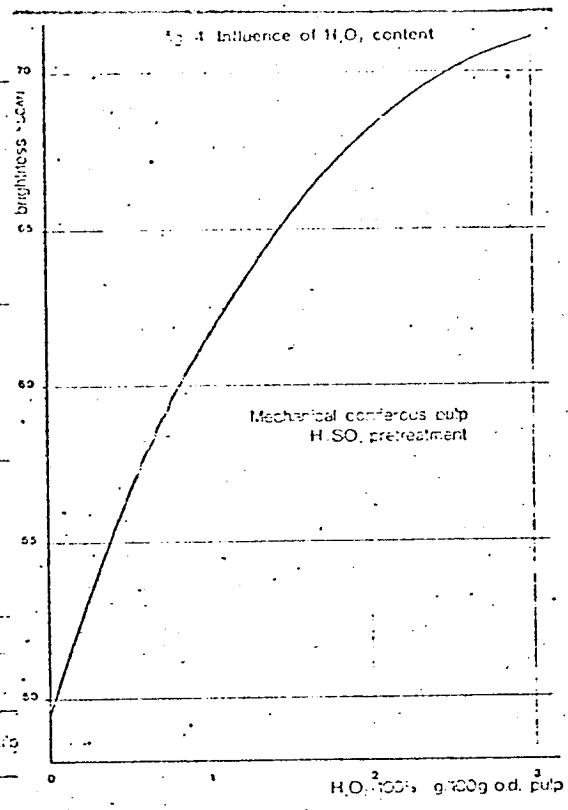
A quantidade de peróxido a ser empregado depende de:

- a natureza da polpa
- o aumento desejado em alvura
- o nível de outros parâmetros do branqueamento.

De um modo geral, são usadas as quantidades entre 1,0 e 2,0 de H_2O_2 a 100% por 100 g de polpa

absolutamente seca. O aumento de alvura, como função do conteúdo de peróxido, é ilustrado nas figs. 3 e 4.





3.5 - TEMPERATURA:

Aumentando a temperatura, a velocidade do branqueamento é acelerada. A temperatura ótima está contida entre 40 e 60ºC. As temperaturas excedendo este intervalo podem levar à reversão de alvura.

3.6 - TEMPO:

O tempo de branqueamento varia de acordo com:

- a natureza da polpa
- todos os parâmetros previamente citados.

Os tempos frequentemente empregados são

O tempo deve ser fixado de modo tal que haja uma quantidade de peróxido residual na polpa, no fim do processo de branqueamento. A quantidade de peróxido residual deve ser da ordem de 10 a 20% do total inicialmente introduzido. O consumo total pode provocar uma reversão na presença de álcalis.

4 - PRÉ-TRATAMENTOS:

A polpa, frequentemente contém íons metálicos pesados e enzimas, os quais decompõem o peróxido e assim são prejudiciais à eficiência do branqueamento. Estes metais pesados, consistindo principalmente de ferro, cobre, níquel, manganês, cromo, podem provir da madeira, da água ou do próprio equipamento. As enzimas tais como catalase, podem formar-se com o crescimento de bactéria durante a estocagem prolongada da polpa.

Com o objetivo de diminuir a concentração destes agentes catalíticos de decomposição, é vantajoso efetuar um pré-tratamento da polpa em baixa consistência (1 a 5%) em temperatura ambiente. Este tratamento é seguido por um engrossamento e lavagem, a fim de remover as impurezas, tanto quanto possível.

4.1 - SEQUESTRANTES:

A adição de DTPA (Dietileno triamina do ácido penta-acético) na polpa é o tipo de pré-tratamento mais usado contra os íons de metais pesados.

Dosagem do DTPA (40%): - 0,2 a 0,4 g (100 g de polpa absolutamente seca).

Tempo de tratamento: - aproximadamente 10 minutos.

Alguns técnicos recomendam o uso de um meio ligeiramente ácido, a fim de atingir o máximo de eficiência.

4.2 - ACIDULAÇÃO:

O pré-tratamento da polpa com H_2SO_4, às vezes dá bom resultado, como ilustra a fig. 5.

fig. 5 Effect of H_2SO_4 and DTPA pretreatments

Pulp	Wood	Brightness unbl pulp ° SCAN	Dosage H_2O_2 100 % g/100 g o.d. pulp	Brightness gain ° SCAN		
				no pretreatment	H_2SO_4 pretreatment	DTPA pretreatment
mechanical	conifer	51	1.0	8.7	14.4	
mechanical	conifer	52	1.0	9.6	11.6	
mechanical	pinus radiata	60	1.0	0	10.2	0
mechanical	Sitka spruce	65	1.0		7.9	10.1
mechanical	poplar	71	1.0	11.0	11.8	11.0
chemi-mechanical	eucalyptus	43	1.0		17.4	11.8
chemi-mechanical	poplar	60	1.0	10.8	13.1	

Pode-se notar no caso do pinus radiata, que o branqueamento somente foi possível após um tratamento ácido. Os elementos metálicos são dissolvidos e removidos durante o processo de engrossamento.

O tratamento com H_2SO_4 também resulta na remoção dos íons cálcio e magnésio. Esta perda pode ser compensada pela lavagem com água dura ou pela adição do sal de Epson.

Dosagem de H_2SO_4: aproximadamente 1,5 g/100 g de polpa absolutamente seca, a fim de reduzir o pH para 2-3.

Tempo de tratamento: - 5 a 10 minutos.

5 - NEUTRALIZAÇÃO E REDUÇÃO:

A polpa em um meio alcalino pode tornar-se amarela na ausência do oxidante. Assim, após o branqueamento com peróxido, é necessário restaurar a polpa para um pH ligeiramente ácido.

Em certos casos, é vantajoso remover qualquer excesso de peróxido por intermédio de um agente redutor. Para ilustrar este fato, uma mistura de pasta mecânica branqueada com peróxido e uma polpa não branqueada sulfito, pode adquirir uma ligeira coloração rósea como resultado da ação do peróxido residual na polpa sulfito não branqueada.

Além disso, a adição de um agente redutor possibilita converter qualquer íon férrico (colorido) à forma de íon ferroso (incolor).

A polpa pode assim, ser neutralizada por adição de ácido sulfúrico, ou um ácido mais brando como o dióxido de enxofre, o qual também atua como agente redutor. Este tratamento é geralmente efetuado em baixa consistência (5%) na saída da torre de branqueamento. A suspensão de polpa é acidificada para um pH aproximadamente 5.

6 - PROCESSO DE BRANQUEAMENTO INDUSTRIAL:

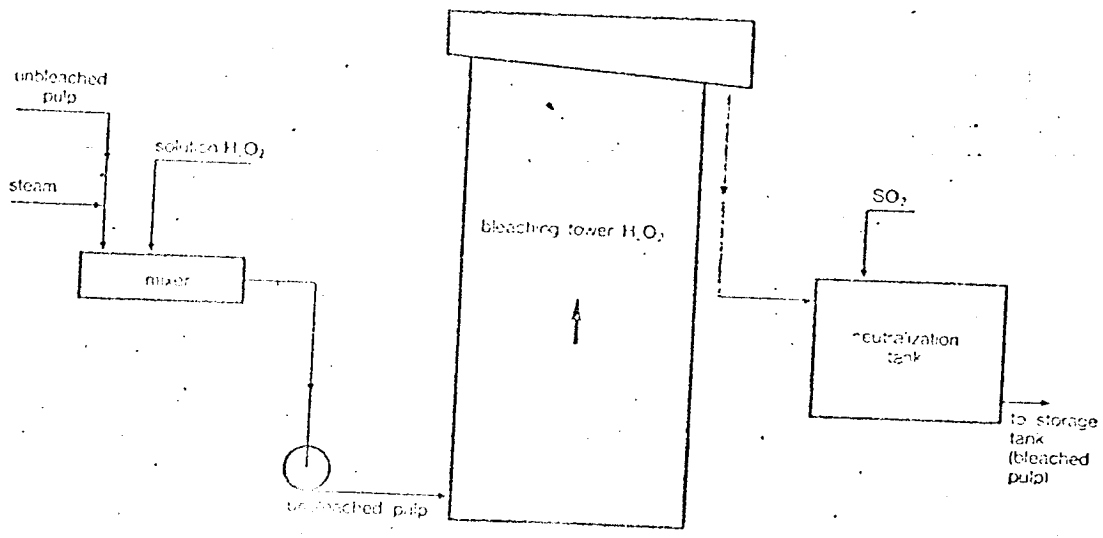
6.1 - TORRE DE BRANQUEAMENTO:

6.1.1 - SIMPLES ESTÁGIO DE H_2O_2:

BAIXA CONSISTÊNCIA (3-6%)

O branqueamento em baixa consistência fig. 6, requer um tipo convencional de equipamento.

Fig 6 Single-stage bleaching plant (low consistency)



Em resumo, a planta pode ser reduzida a uma bomba de alimentação, na entrada da qual a solução branqueadora é introduzida, um tanque de armazenagem onde a polpa é reti da por algumas horas com certa agitação e uma bomba de descarga na entrada da qual o SO_2 de neutralização é introduzido.

Estas condições, todavia, não possibilitam o total aproveitamento do peróxido.

Trabalhando em baixa consistência e sem qualquer pré-tratamento, aumenta o consumo e limita a alvura final. O ganho em alvura geralmente é limitado para cerca de 10º SCAN.

6.1.2 - SIMPLES ESTÁGIO DE H_2O_2:

CONSISTÊNCIA MÉDIA (10-15%):

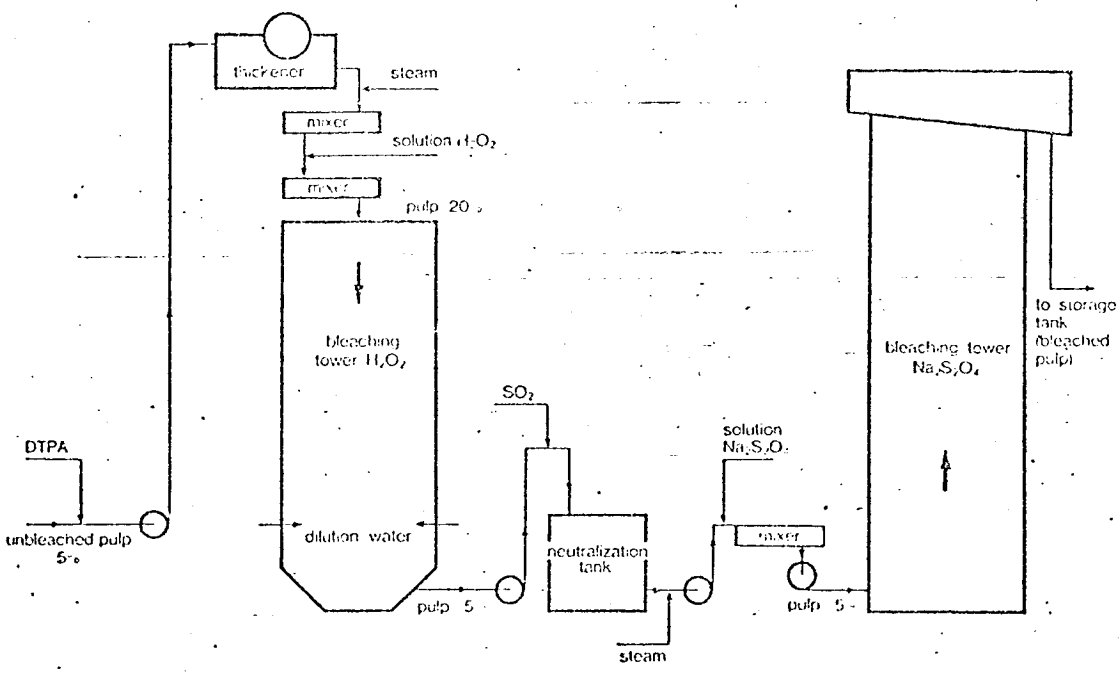
É o processo intermediário entre os dos ítens 6.1.1 e 6.1.3.

6.1.3 - SIMPLES ESTÁGIO DE H_2O_2:

ALTA CONSISTÊNCIA (20-35%)

A torre de tratamento, em alta consistência, recomendada no processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio de polpas com alto rendimento, está representada na fig. 7, lado esquerdo.

fig 7 Two-stage bleaching plant. The H_2O_2 stage is carried out at high consistency.



O equipamento requerido, inclui um engrossador de alto grau, dando uma consistência excedendo 20%, um ou dois misturadores para homogeinizar o vapor e reagentes químicos, uma torre de armazenagem com o fluxo de cima para baixo, dando o controle do tempo de retenção independente da produção, um sistema de diluição e neutralização.

A presença do engrossador antes do branqueamento também possibilita pré-tratamentos da polpa.

Este sistema possibilita um ganho na alvura da ordem de 10 a 15º SCAN para 1% de H_2O_2 a 100%. Ganhos de 15 a 20º SCAN são possíveis aumentan-

deste tipo dão alvura com certas polpas de até 80º SCAN.

6.1.4 - DOIS ESTÁGIOS:

PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO - HIDROSSULFITO:

A fim de atingir elevados graus de alvura, um estágio de hidrossulfito pode ser instalado após o estágio de peróxido de hidrogênio (fig. 7). Com este sistema é possível obter aumentos em alvura de 15-20º SCAN Há diversas instalações deste tipo em operação, porém, a tendência recente é em favor dos sistemas de simples estágios com alto conteúdo de peróxido.

Deve-se destacar que a sequência reversa, isto é, onde o estágio de hidrossulfito precede o estágio de peróxido, dá resultados menos satisfatórios, com alvura final inferior.

As condições típicas para o uso do peróxido de hidrogênio e outros reagentes químicos no processo de branqueamento são dados na fig. 8.

fig. 8 Tower bleaching — Typical treatment conditions

	Pretreatment or stage	Reagent	Reagent content g/100 g o.d. pulp	Temperature °C	Time hr	Consistency %	initial pH	final pH
Pretreat.	DTPA	DTPA 40 %	0.2 - 0.4	Ambient	1/6	1 - 5	4 - 8	4 - 8
	H_2SO_4	H_2SO_4 100 %	1.5	Ambient	1/6 - 1/12	1 - 5	2 - 3	2 - 3
Bleaching stage	P	H_2O_2 100 %	1 - 2	40 - 60	1 - 4	3 - 35	10.5 - 11	> 8.5
		NaOH 100 %	1 - 2			Depending upon material available		
		Silicate 38° Bé	3 - 5					
		$MgSO_4.7H_2O$	0.05					
	R	$Na_2S_2O_4$ 100 %	0.5 - 1	60	1	3 - 5	6 - 7	6 - 7
		$Na_2P_2O_{10}$ 100 %	0.5					

A fig. 9 contém alguns exemplos em aumento de alvura obtidos com várias polpas.

fig. 9 Tower bleaching — Brightness gains obtained with certain pulps

	Type of pulp		Pretreat.	H_2O_2 100 % g/100 g o.d. pulp	Consist. %	Brightness ° SCAN Unbl. pulp	Bleached pulp 1 Stage H_2O_2	Bleached pulp 2 stages H_2O_2 + $Na_2S_2O_4$
Low consistency	Mechanical	poplar	—	0.75	5	62.7	72.8	
	Mechanical	conifer	—	1.0	5	59.1	66.1	
	Mechanical	conifer	DTPA	1.0	4	57.7	62.6	
	Mechanical	spruce	DTPA	1.0	5	63.8	68.7	
Medium consistency	Mechanical	conifer	H_2SO_4	1.0	12	51.5	65.9	70.6
	Mechanical	conifer	H_2SO_4	1.25	12	51.5	67.3	71.5
	Mechanical	poplar	H_2SO_4	1.25	12	71.5	83.3	85.7
	Chemi-mechan.	poplar	H_2SO_4	1.0	10	59.6	72.7	76.1
	Chemi-mechan.	eucalyptus	H_2SO_4	1.0	15	43.0	60.4	
High consistency	Mechanical	poplar	—	1.25	20	62.7	78.2	
	Mechanical	Sitka spruce	DTPA	1.0	20	64.8	74.3	77.5
	Mechanical	Sitka spruce	DTPA	3.0	20	64.8	80.6	82.2

1 g $Na_2S_2O_4$/100 g o.d. pulp

6.2 - BRANQUEAMENTO POR IMPREGNAÇÃO:

(OU BRANQUEAMENTO CONTÍNUO)

Uma técnica de branqueamento muito simples consiste de impregnação da folha na saída da prensa úmida, com solução de peróxido. O branqueamento se desenvolve durante a estocagem da polpa ou durante o transporte para a fábrica de papel.

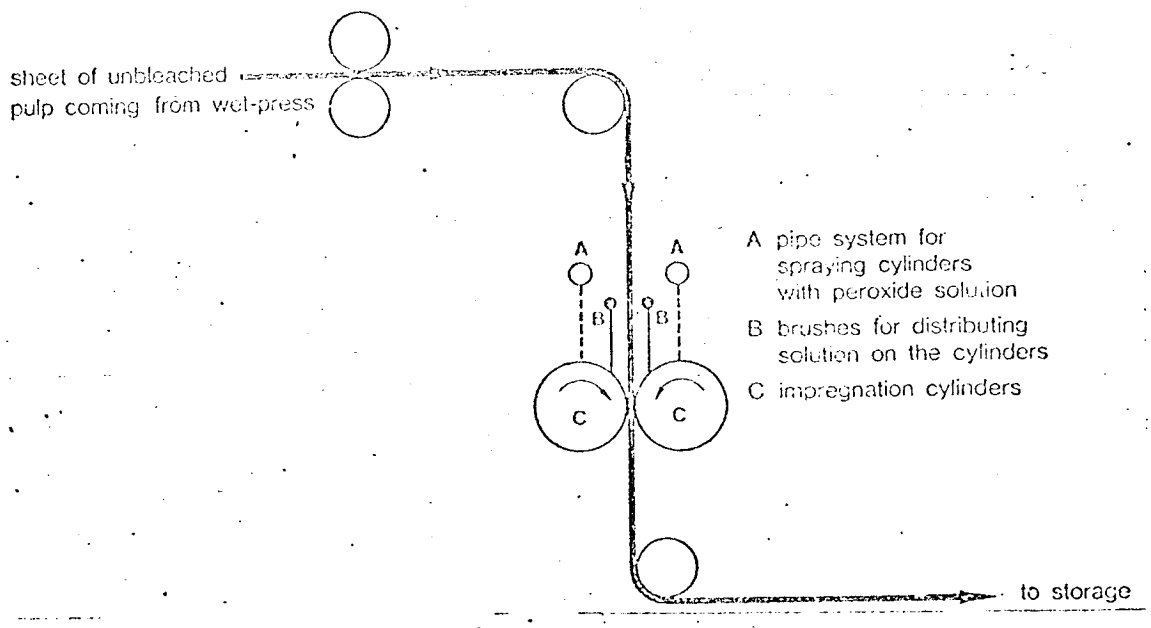
O branqueamento da polpa em alta consistência (30-50%) é beneficiado. A baixa temperatura, que é aquela do meio ambiente, exceto durante as primeiras cinco horas, imediatamente após a produção, é

compensada pelo longo período de retenção de 1 a 7 dias.

Se, por outro lado, a polpa é vendida no exterior, com a possibilidade de estocagem prolongada, a alcalinidade deve ser cuidadosamente ajustada, de modo que a polpa seja neutra ou ligeiramente ácida, quando o peróxido for totalmente consumido, com a finalidade de evitar uma grande reversão de alvura. Como o pH inicial é baixo, o tratamento pode se prolongar e a alvura final pode não ser tão alta. Neste caso, a alcalinidade usual é na forma de silicito ou polifosfato.

A solução branqueadora é aplicada à folha de polpa por meio de chuveiro direto ou de cilindros distribuidores (fig. 10).

fig. 10 System of bleaching by impregnation



O volume da solução é usualmente confinado para 500 l/ton de polpa absolutamente seca, sendo o objetivo disto evitar qualquer quebra na folha pela redução excessiva de consistência.

O quadro abaixo dá um exemplo do branqueamento por impregnação.

PASTA MECÂNICA DE ÁLAMO

TEMPERATURA: - 50ºC na saída da prensa úmida, a temperatura cai para ambiente (25ºC).

TEMPO: 24 horas.

CONSISTÊNCIA: 35% após a impregnação.

pH INICIAL: 10,5 - 11,0

REAGENTES, g/100g de polpa absolutamente seca:

H_2O_2 100%	= 1,0
Silicato 38ºBé	= 1,5
NaOH	= 0,9
Alvura inicial	= 61º SCAN
Alvura final	= 71º SCAN

7 - PROPRIEDADES DA POLPA BRANQUEADA:

VANTAGENS DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO:

O branqueamento com peróxido de hidrogênio mantém o alto rendimento da polpa e não tem nenhum efeito rigoroso em todas as propriedades mecânicas. Apesar da redução na cor da polpa, somente uma pequena redução ocorre na opacidade.

Comparado com o hidrossulfito, o peróxido de hidrogênio oferece as seguintes vantagens:

- Ganho em alvura é distintamente maior. Contrário dos resultados do hidrossulfito, um aumento na dosagem do peróxido, além de 1% é efetivo e possibilita atingir elevados níveis de alvura.

- Dá melhor estabilidade da alvura na polpa durante o envelhecimento como demonstram as figs. 12 e 13.

fig. 12 Brightness reversion

(réf. O Jansen, V. Lores - Norsk Skogind., 19, 1966)

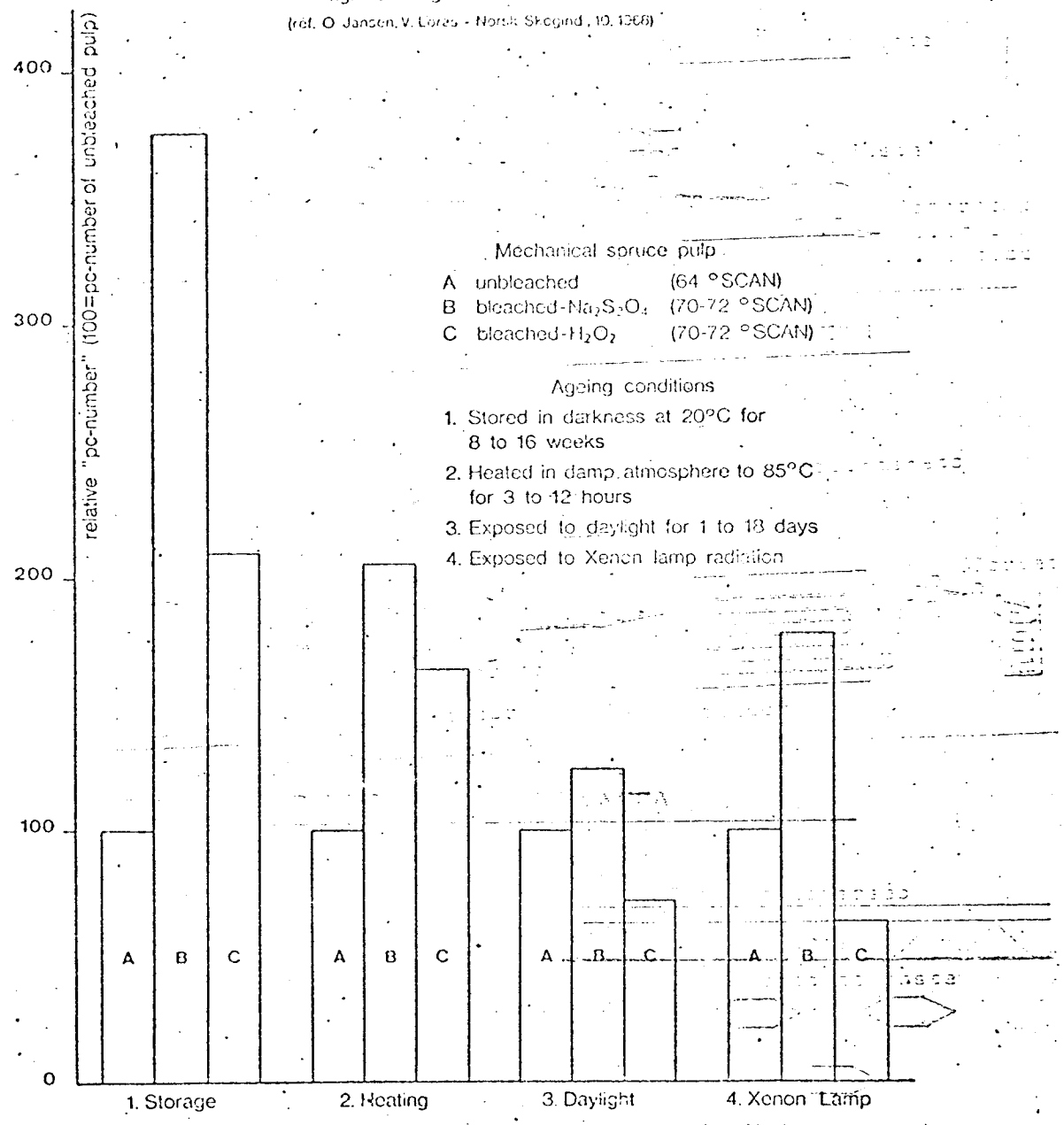


fig. 13 Effect of type of bleaching on brightness reversion in the case of a mechanical pulp of coniferous wood.

Bleaching sequence	Pretreatment	Reagent dosage (g/100 g o.d. pulp)		Brightness °SCAN		Post colour number
		H_2O_2 100 %	$Na_2S_2O_4$ 100 %	after possible bleaching	after 24 hr 105 C dry	
Unbleached pulp	—	—	—	51.2		
$Na_2S_2O_4$	—	—	1.0	57.7	53.4	4.83
H_2O_2	—	1.25	—	62.7	60.5	1.80
H_2O_2	H_2SO_4	0.7	—	60.6	57.6	2.80
H_2O_2	H_2SO_4	1.25	—	65.2	61.8	2.52
H_2O_2 + $Na_2S_2O_4$	H_2SO_4	0.7	1.0	63.2	60.6	3.52

Também pode ser visto na fig. 12 que a polpa branqueada com peróxido de hidrogênio é mais estável do que a polpa não branqueada por um período de envelhecimento sob a luz solar ou radiação da lâmpada de gás XENON.

- Em oposição ao hidrossulfito, o peróxido adapta-se muito bem ao branqueamento da polpa em alta consistência, a qual, por sua vez, possibilita reduzir o consumo de vapor quando a polpa deve ser aquecida.

- O branqueamento com peróxido não apresenta nenhum problema de corrosão na tela da máquina de papel, o que é particularmente sensitivo ao hidrossulfito.

- Como resultado em um meio alcalino, o branqueamento com peróxido melhora a capacidade posterior de absorção da água e a maciez das fibras, o que é vantagem particular no caso da polpa ser usada na manufatura de papel descartável: papel toalha, higiênico, etc. Desintegração da polpa "FLASH DRIED" é também simplificada.

8 - VANTAGENS DA PASTA MECÂNICA DE ALTA ALVURA OBTIDA PELO TRATAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO:

Para o consumidor de polpa, as pastas mecânicas oferecem as vantagens de baixo custo e um alto nível de certas características físicas, tais como opacidade e volume.

Por algum tempo, a pasta mecânica tinha pouco uso na manufatura de papéis de alta qualidade, devido, principalmente, à sua alvura relativamente baixa. Atualmente, graças à possibilidade de atingir graus de alvura excedendo 80% SCAN pelo uso do peróxido de hidrogênio, este obstáculo desapareceu. Entre outras coisas, isto possibilita uma redução no total de reagentes branqueadores a serem adicionados sobre a polpa, a fim de obter uma determinada alvura, ou o uso de pasta mecânica de menor alvura.

As pastas mecânicas de alta alvura podem ser obtidos não somente por um tratamento em dois estágios peróxido - hidrossulfito, porém, também em um simples estágio com alta dosagem de peróxido. Para uma alvura final idêntica, o custo de reagentes é ligeiramente maior para o processo de simples estágio. Em compensação, o aumento no custo do investimento mais a reduzida estabilidade da alvura devido ao hidrossulfito no processo de dois estágios (fig. 13), justifica o maior custo do processo de simples estágio ser vantajoso.

9 - PREPARO DA SOLUÇÃO BRANQUEADORA:

As soluções de branqueamento são preparadas em banho ou em uma base contínua, como segue:

1 - Água.
2 - Sulfato de magnésio (dependendo do caso).
3 - Silicato de sódio.
4 - Soda cáustica.
5 - Peróxido de hidrogênio.

O sulfato de magnésio deve somente ser adicionado quando a dureza da água é inadequada, se menor do que 10ºHF (isto é, 100 mg de $CaCO_3$ por litro).

A despeito da presença do estabilizador, o peróxido tende a decompor-se neste meio alcalino. Assim, é aconselhável diluir a solução branqueadora ao máximo e introduzir o peróxido de hidrogênio o mais tarde possível e manter o período de estocagem da solução preparada em um mínimo.

Em geral, uma concentração da ordem de 5 a 20g de H_2O_2 100% por litro de solução, pode ser usada. O preparo do banho somente é indicado no caso de instalações pequenas, onde o baixo consumo de reagentes somente justifica o abastecimento em tambores.

Onde quer que a condição justifica fornecimentos volumosos de peróxido de hidrogênio, o preparo contínuo é preferível. Ele oferece uma vantagem adicio

nal de estocagem limitada da solução branqueadora.

As figs. 14 e 15 ilustram dois sistemas possíveis de preparação contínua.

fig. 14 Preparation of bleaching solution. Compartmentalized tank system.

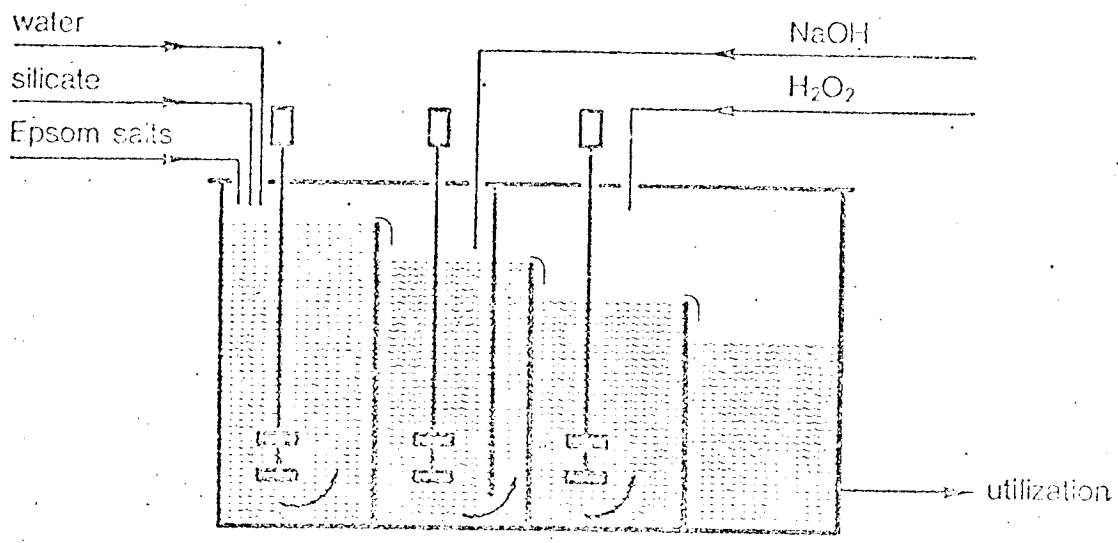
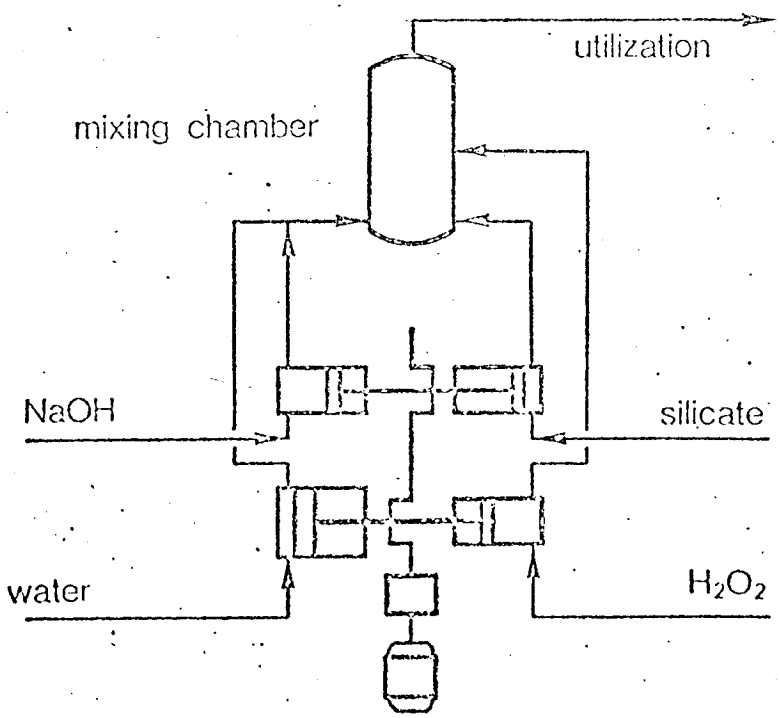


fig. 15 Preparation of bleaching solution. Metering pump system.



10 - MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO:

O equipamento para o uso no branqueamento com peróxido deve ser de materiais que atendem as seguintes condições:

- resistência à corrosão
- não decomposição do peróxido.

Aço inoxidável, preferivelmente AISI 316 concreto revestido com azulejo, aço revestido com azulejo, aço vulcanizado são apropriados para esta aplicação.

Alumínio de 99,5% de pureza, o qual é apropriado para estocar o peróxido de hidrogênio, não deve ser usado nas instalações de branqueamento, devido ao meio alcalino.

Aço médio, cobre, latão, bronze ou chumbo não podem ser usados devido à sua ação catalítica na decomposição do peróxido de hidrogênio.

x.x.x.x.x.x.x.x.x.x

Os procedimentos e métodos descritos neste artigo são dados sem garantia; são apenas ilustração e informação. Eles devem ser considerados como sugestões para a utilização, sem referência à existência de patentes.

BRANQUEAMENTO DA PASTA DE PAPEL

PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

1 - INTRODUÇÃO:

O peróxido de hidrogênio, só ou combinado com agentes oxidantes ou redutores, é utilizado cada vez com mais frequência para o branqueamento da pasta de papel.

Sua crescente importância se deve ao fato que êste apresenta numerosas vantagens em relação aos outros sistemas de branqueamento.

1) - Mínima perda de rendimento da pasta: O peróxido não é agente deslignificante. A ação de branquear deve-se ao fato de transformar os compostos coloridos em incolores, e não em solubilizá-los.

2) - Ataque reduzidos às fibras: é um oxidante suave que não produz degradação da celulose. É muito importante naqueles casos em que se faz o uso de tratamentos fortes para obter a máxima alvura possível.

3) - Excelente estabilidade de alvura: As pastas branqueadas com H_2O_2 no último estágio, apresentaram uma alvura mais estável que se tivesse utilizado qualquer outro agente de branqueamento.

O peróxido permite, portanto, reduzir o superbranqueamento que se deve dar à pasta para compensar as perdas de alvura que se produzem durante a secagem e o armazenamento.

Evita também o perigo de degradação que costuma produzir-se nas pastas superbranqueadas.

4) - Opacidade, resistência, suavidade: Estas propriedades conservam-se e inclusive melhoram no branqueio com peróxido, já que este não age como deslignificante.

5) - Limpeza da pasta: Em alguns casos, o peróxido demonstra-se eficaz para reduzir os "pontos negros da pasta.

As propriedades do peróxido tornam-no aplicável a qualquer tipo de pasta e mais especialmente àquelas de alto rendimento.

2 - VARIÁVEIS NO BRANQUEIO

No branqueio, o peróxido se utiliza em solução alcalina, tamponada ou estabilizada com silicato de sódio ou um fosfato solúvel com adição, em alguns casos de sal de magnésio (sulfato, sal de Epsom).

A reação de branqueio depende de muitos fatores, tais como: tempo de retenção, temperatura, consistência, madeira, tipo de pasta, tipo de água, etc.

1) - Tempo de retenção: O tempo de retenção depende de alguns fatores, tais como: consistência, alcalinidade. É costume reduzí-lo ao mínimo possível para limitar o volume dos aparelhos e, portanto, o custo dos mesmos.

2) - Temperatura: A temperatura é inversamente proporcional ao tempo de retenção. Uma temperatura elevada permite diminuir a duração do processo, porém requer um controle mais preciso. Embora represente uma economia nos aparelhos de retenção, requer, em troca, um maior consumo de vapor. A temperatura ótima de trabalho deve estudar-se para cada caso em particular, dependendo do tipo de pasta, da alcalinidade, etc.

3) - Alcalinidade: A alcalinidade está também intimamente ligada às outras condições de trabalho: tempo de retenção, temperatura, consistência, tipo de pasta. Em geral, é preciso determinar empiricamente a alcalinidade ótima para cada caso.

A alcalinidade ótima cresce proporcionalmente à quantidade de peróxido e diminui quando a consistência e a temperatura aumentam. A alcalinidade elevada demais produz uma estabilidade deficiente na solução de branqueio. No entanto, uma proporção muito elevada de estabilizante ou tampão alcalino pode reduzir a ação alvejante.

4) - Consistência: Uma consistência elevada da pasta melhora a eficiência alvejante e permite reduzir a quantidade de reagentes para obter o mesmo branco. Trabalhando à alta consistência diminui a duração do branqueio, pode diminuir a instalação de retenção e o consumo de vapor.

5) - Qualidade da madeira: O tipo e a qualidade da madeira influem também sobre as condições ótimas de branqueio e sobre os resultados finais. A madeira tenra responde muito melhor ao tratamento alvejante. Certas espécies são mais fáceis de branquear que outras, portanto, re-

A presença de metais pesados (Fe, Mn, Cu) na madeira, diminui a eficiência do branqueio, pois produz uma decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio. Em alguns casos, é útil efetuar previamente um tratamento sequestrante.

6) - Composição da pasta: A composição da pasta é variável segundo o método de obtenção, as condições de cozimento e dos tratamentos de branqueio prévios. Todo ele tem influência sobre a brancura inicial e aptitude da pasta para responder ao tratamento com H_2O_2.

7) - Água: A água que contém metais pesados dissolvidos (Fe, Mn, Cu) não deve ser empregada para o branqueio, já que cataliza a decomposição do H_2O_2. É aconselhável um tratamento sequestrante.

De tudo o que foi indicado até agora, pode-se deduzir que a maior parte das variáveis de branqueio estão extremamente ligadas entre si.

É impossível, portanto, fixar *a priori* as condições ótimas. Devem deduzir-se para cada caso.

3 - EQUIPAMENTO - MATERIAIS E CONSTRUÇÃO:

1) - Armazenagem dos reagentes: para a armazenagem e a manipulação dos reagentes líquidos, utiliza-se normalmente:

- Para H_2O_2 : alumínio de alto grau de pureza (99,5%, isento de cobre), aço inox ao molibdênio e alguns plásticos;

- Para o silicato e NaOH : ferro doce (ebonitado para a soda, querendo evitar-se completamente o perigo da dissolução do ferro).

Qualquer material metálico que deva estar em contato com o H_2O_2 deve ser passivado.

O alumínio não pode ser utilizado para armazenagem de solução alcalina de H_2O_2, já que existe o perigo que a NaOH ataque o alumínio com desprendimento de hidrogênio e provável perigo de explosão.

2) - Equipamento de branqueio: Todos os elementos a estarem em contato com a pasta impregnada de solução de branqueio, devem ser construídos com aço inoxidável grês, concreto ou aço revestido de cerâmica resistente aos álcalis. Em alguns casos, pode utilizar-se materiais ebonitados.

Para a solução de branqueio concentrada, é preferível utilizar aço inoxidável ou grês resistente, aos álcalis. Em alguns casos pode utilizar-se materiais ebonitados.

Para a solução de branqueio concentrada, é preferível utilizar aço inoxidável ou grês resistente aos álcalis. Deve-se evitar cobre, latão, chumbo, etc., por causa de sua ação catalítica sobre a decomposição do H_2O_2.

Certas instalações de branqueamento têm algumas peças de titânio (sobretudo misturadores para ClO_2). Este metal não resiste às soluções alcalinas e concentradas de peróxido. Pode-se reduzir o ataque a limites aceitáveis, se os reagentes forem adicionados à pasta antes do misturador.

4 - PREPARAÇÃO E DOSAGEM DA SOLUÇÃO DE BRANQUEIO:

Em geral, o líquido de branquear é uma solução aquosa diluída de silicato de sódio, soda cáustica e peróxido de hidrogênio. Quando a água é demasiada branda, recomenda-se adicionar magnésio, por exemplo sob a forma de sulfato, a fim de obter uma dureza de 10°HF, o que assegura a ação estabilizante do silicato.

É aconselhável preparar previamente a solução de branqueio, em vez de introduzir na pasta cada reagente separadamente. Desta forma, evita-se a instalação de vários misturadores.

Quanto à preparação da solução de branqueio, não se deve esquecer que:

- A introdução do silicato em meio muito alcalino, pode provocar a precipitação do silício,
- A adição do peróxido antes da dos estabilizantes pode ocasionar uma decomposição do mesmo.

A ordem de introdução dos reagentes deve ser:

1 - água
2 - sulfato de magnésio (se for necessário)
3 - silicato de sódio
4 - soda cáustica
5 - peróxido de hidrogênio

Cada adição deve acompanhar-se de agitação, para que a solução seja homogênea antes de introduzir o reagente seguinte.

Apesar da presença de estabilizante, o H_2O_2 terá tendência a decompor-se em meio alcalino. O tempo de armazenamento da solução é, pois, limitado e tanto mais curto quanto maior a porcentagem de H_2O_2.

Numa mistura bem feita, a perda de oxigênio ativo pode ser inferior a 2%:

- em 24 horas, para uma solução a 10 g/l H_2O_2,
- em algumas horas, para 15 a 20 g/l H_2O_2,
- em 2 a 3 horas, para 30 a 40 g/l H_2O_2.

A diluição é determinada pela duração prevista de armazenamento. Pode depender também da concentração da pasta e do sistema com o qual será aplicada a solu -

ção. Por isso, para permitir uma boa mistura da solução numa pasta de alta densidade (30% de pasta seca) há de calcular-se aproximadamente 400 l. de solução por tonelada de pasta seca se a mistura se faz num misturador clássico.

A preparação da solução de branqueio pode fazer-se em descontínuo ou em contínuo.

1) - Preparação descontínua: É indicado quando o consumo de peróxido é reduzido (algumas bombonas por dia). Nas figuras 1 e 2 são dados dois esquemas deste tipo de preparação. A instalação deve estar feita de forma que permita a continuação do branqueio, enquanto se prepara outro tambor de solução. A capacidade destes tambores pode ser da ordem de 1 a 2 m^3 (conforme a concentração final e o fluxo desejados). Isto permite a preparação de uma bombona completa de H_2O_2.

Para um consumo superior, é interessante armazenar os reagentes a granel em depósitos. Sua dosagem pode fazer-se então por meio de tambores de nível (fig.2).

2) - Preparação contínua: é interessante quando o consumo justifica a alimentação de H_2O_2 a partir de depósitos. A vantagem deste procedimento é que a solução de branqueio pode ser preparada conforme as necessidades do momento com o que se evita a perda de oxigênio ativo.

As figs. 3, 4 e 5 apresentam 3 esquemas de preparação contínua. Caso utilizar-se peróxido de sódio, há de utilizar-se o tambor de compartimentos (fig.3), o qual permite a adição de produtos sólidos.

No entanto, não é recomendável o uso de peróxido de sódio, desde que apresenta vários inconvenientes:

- perigo de explosão e incêndio (produto higroscópico muito instável),
- formação de pó nocivo,
- manipulação pouco cômoda e dosagem imprecisa.

Se todos os produtos forem utilizados sob forma líquida, o método mais adequado é o das bombas dosadoras

fazê-lo sob a forma de solução de sal de Epsom, preparada previamente. Pode-se adicionar também a água de diluição.

3) - Branqueio por pulverização: Neste caso, a solução deve ser filtrada cuidadosamente, para evitar obstruções nos orifícios de pulverização, o que provocaria irregularidades na distribuição da solução sobre a superfície da folha (É necessário adotar um sistema de 2 filtros para poder limpá-los alternativamente sem parar a instalação).

Se não é preciso variar habitualmente a relação NaOH/silicato, pode-se preparar com antecedência, no depósito de armazenamento, um silicato alcalino misturando silicato de sódio e lixívia cáustica nas proporções adequadas. Isto permite suprir uma bomba dosadora e simplifica, portanto, a regulagem.

5 - PROCEDIMENTOS DE APLICAÇÃO:

Há numerosos métodos de aplicação do H_2O_2 para o branqueio de pasta. Geralmente, classificaram-se segundo a densidade da mesma.

1) - Sistemas de baixa densidade (3-6%): Costumam ser utilizados para aproveitar alguns aparelhos quando a quantidade de pasta a branquear é pequena. Em descontínuo a incorporação da solução de branqueio, assim como o branqueio e a neutralização podem efetuar-se em tambores ou pilas holandesas.

Pode aumentar-se a capacidade de produção de uma instalação deste tipo, dirigindo a pasta tratada para um depósito ou tambor de retenção para que lá se termine o branqueio. Utilizando vários tambores pode se transformar num processo semi-contínuo (fig.6). Mediante uma adequada agitação, evita-se a estratificação da pasta durante o branqueio.

No branqueio contínuo à baixa densidade, a

pasta é bombeada para a parte inferior da torre de branqueio (torre "ascendente") transborda pela superior e cai num tambor com agirador, onde se lhe aplica um tratamento para neutraliza-la (fig.7). O tempo de retenção varia geralmente entre 3 e 6 horas, com temperatura da ordem de 30 a 45ºC para pasta mecânica e 50 a 70ºC para a química.

O branqueio à baixa densidade apresenta um rendimento menor do que à densidade elevada. Não obstante, pode ser interessante quando existem limitações na instalação.

Em muitos casos, a utilização de sequestrantes orgânicos (pasta mecânicas e químico-mecânicas) é sumamente útil.

2) - Sistemas de densidade média (10-18%): o branqueio à densidade média permite uma redução do tempo de retenção e proporciona melhor rendimento químico.

Este processo é quase sempre contínuo. A suspensão de pasta, de concentração fixa, se espessa e aquece. Adiciona-se a solução de branqueio. Por meio de misturadores homogeniza-se a pasta. Em seguida esta pasta cai numa torre de retenção onde se realiza o branqueio (torre descendente). Na parte inferior da dita torre, a pasta é diluida e extraída para ser logo neutralizada e armazenada no tambor de pasta branqueada (fig.8).

A retenção varia de 1 1/2 a 4 horas a 30 - 45ºC, para pasta mecânica e de 1 1/2 a 24 horas, a 20-70ºC, para pasta química.

O uso de bombas especiais para pasta de densidade média, permite utilizar torres "ascendentes" em lugar de "descendentes". Nestes casos, o tempo de retenção é função unicamente da capacidade da tôrre e do fluxo de pasta.

Numa torre "descendente", a duração pode regular-se segundo o grau de volume da mesma.

3) - Sistemas de alta densidade (25%): O andamento do branqueio à alta densidade é o resultado da incessante investigação sobre a forma de melhorar o rendimento químico e reduzir o tempo de retenção (torre mais pequena).

a) - Branqueio contínuo em torre (Fig.9): A pasta mecânica se concentra até 30-40% de secagem numa espessador especial (prensa e parafuso...), depois passa para em misturador do tipo refino, onde se adiciona os reagentes de branqueio. Em seguida cai na torre de retenção, a qual tem uma ligeira forma tronco-cônica para facilitar o descanso. Depois do branqueio a pasta é descarregada, diluida e neutralizada.
Geralmente a retnção demora de 1 a 2 horas a 45ºC para a pasta mecânica. As pastas químicas requerem retenção de 1 a 3 horas e temperatura de até 70ºC.

b) Branqueio de nódulos a frio (Fig.10): A pasta se prepara como para o branqueio da torre. No entanto, em vez de introduzi-la em torre de branqueio, armazena-se tal qual, (em nódulos) em recipientes apropriados (tambores), à temperatura ambiente durante dias ou até semanas.
Este processo de armazenamento a frio ("cold steep") é mais lento, mas o rendimento químico é melhor.

c) - Branqueio em folha (Fig.11): Forma-se uma folha de pasta a densidade suficiente para que seja auto-sustente (30-50%).
A solução de branqueio aplica-se por asperção direta da dita folha ou pelo uso de roletas de repartição (fig.13).
Para evitar as perdas de reagentes a folha não pode ser sustentada por feltros. Uma vez impreganada é enrolada (ou cortada) e armazenada à temperatura ambiente.

d) - Branqueio em seca-pastas (Drier Steep Bleaching) (Fig.12): Como no processo anterior, a folha de pasta é impregnada pela solução de branqueio, passando depois ao seca-pastas onde o aumento brusco da temperatura acelera muito sensivelmente o branqueio. Na saída, a pasta branqueada e seca é enrolada ou cortada.
A penetração da soda cáustica e do silicato sódio é mais lenta do que a de peróxido de hidrogênio. Por isso é conveniente pulverizar primeiro os dois produtos alcalinos antes da última prensa, e o peróxido depois desta.
Os orifícios de pulverização que dão melhor resultado são os que proporcionam um jato plano.

No caso de pulverização na prensa-pasta, sem secador, só se pulveriza uma face da folha.

4) - Sistemas Especiais

a) - Branqueio durante a fabricação: No processo de fabricação, para facilitar a desfibração e reduzir o gasto de energia, é costume adicionar as vezes soda cáustica à água de refrigeração das molas.
Isto produz um amarelamento da pasta, que pode se evitar em presença de oxigênio ativo.
Empregando sôda cáustica e peróxido de hidrogênio em presença de silicato como estabilizante, pode-se regular mais facilmente a relação alcalinidade/oxigênio ativo, com o que se obtêm um efeito de branqueio melhor.
Reciclando as água se economiza muita base. A Fig. 14 dá um exemplo deste processo. Em alguns casos, é aconselhável separar a adição de base da do peróxido.

b) - Branqueio em refino (Fig.15: Alguns processos produzem pasta por refino de estilhas. Estas podem ter sido abrandadas préviamente por tratamento térmico ou químico.
Adicionando a solução de branqueamento nos refinos, obtêm-se uma mistura perfeita e uma boa penetração. Aramazenando esta pasta na torre de branqueamento obtêm-se melhores resultados que se misturadores clássicos tivessem sido utilizados.
É preferível refinar à alta consistência, com o que a temperatura se eleva (180ºC em alguns casos) e obtêm-se uma pasta mais densa.

c) - Destintado de papel: O destintado de papel impresso, rico em pasta mecânica, costuma ser feito com peróxido de sódio. Em seu lugar pode utilizar-se uma solução alcalina de peróxido de hidrogênio. As figuras 16 e 17 indicam em que momento deve se fazer a adição de reagentes.

OBS: A informação contida neste folheto é dada à título de orientação e reflete o estado atual de nossos conhecimentos sobre o particular, não podendo comprometer nossas responsabilidades em caso nenhum. Assim mesmo não pode ser considerada como uma sugestão para utili-

PREPARAÇÃO DESCONTINUA

FIG. 1- ALIMENTAÇÃO POR GRAVIDADE

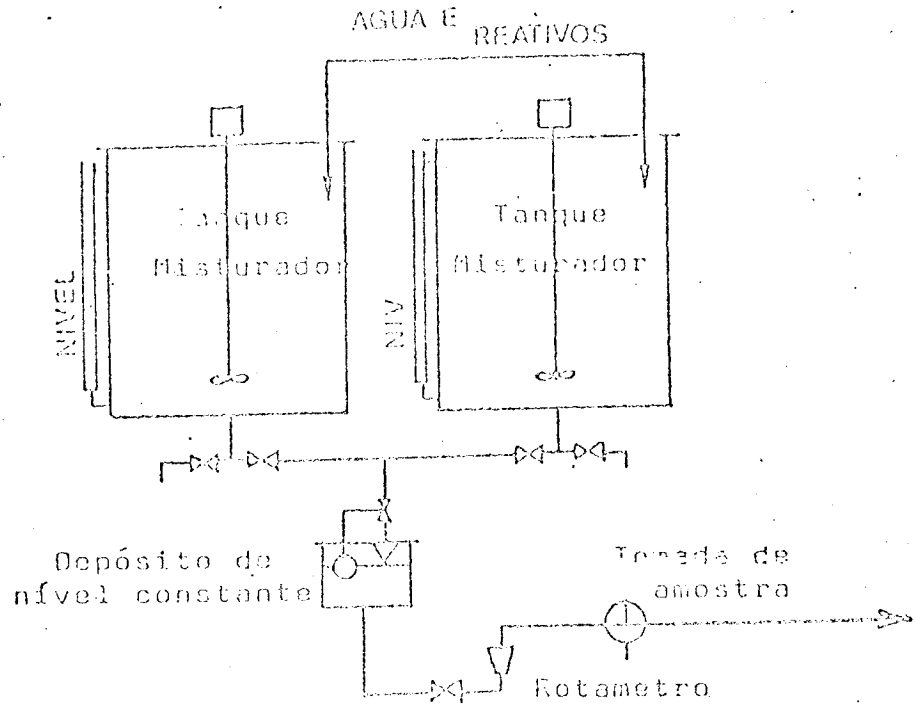
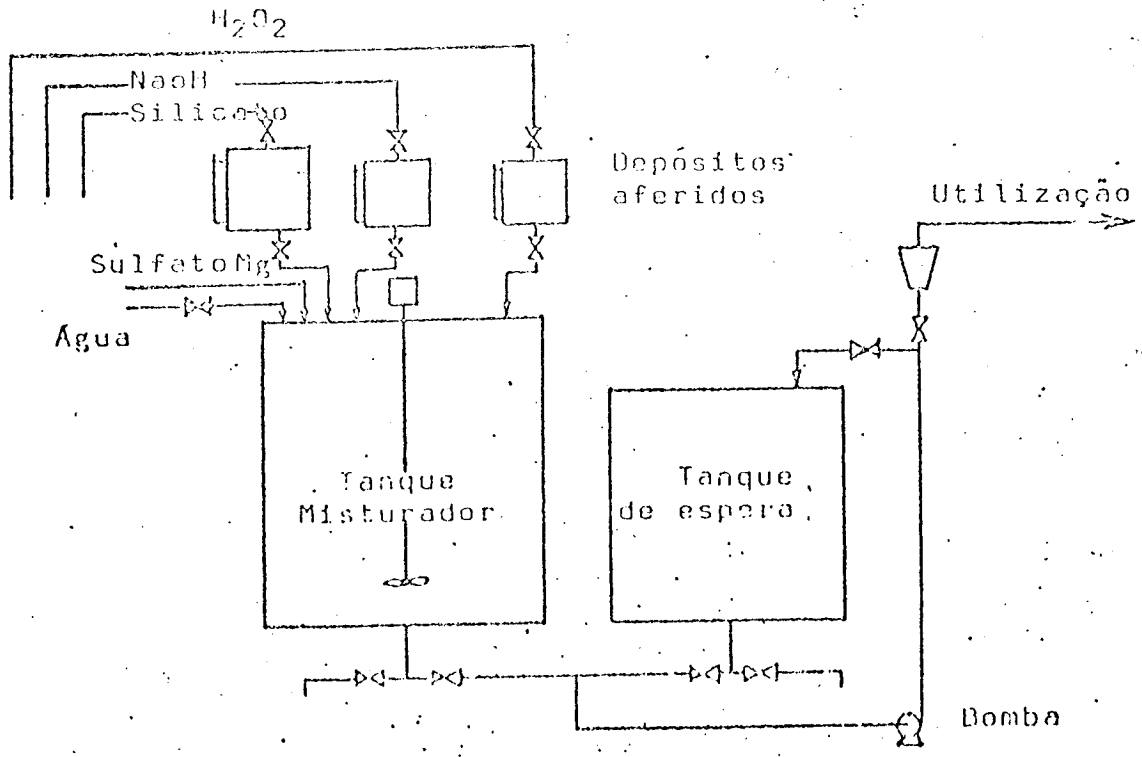


FIG. 2- ALIMENTAÇÃO POR BOMBEAMENTO



PRODUÇÃO CONTÍNUA

FIG. 3- SISTEMA COM TANQUE COMPARTIMENTADO

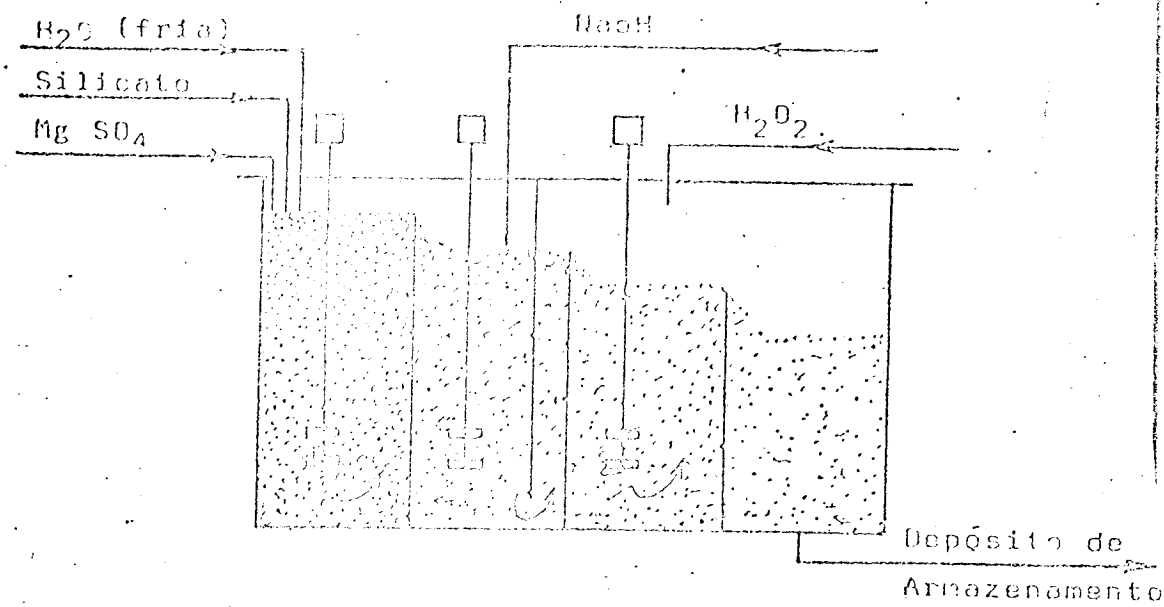


FIG. 4- BOMBAS DE AGUA

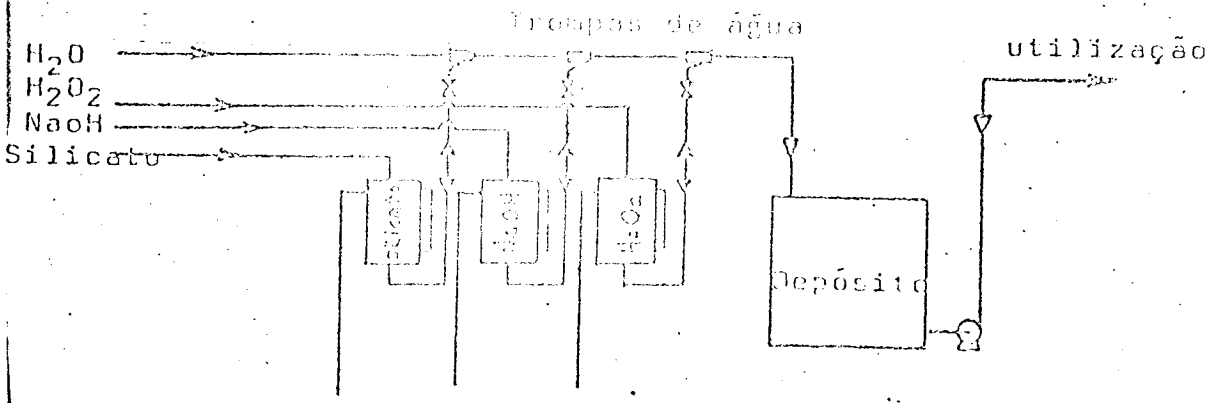


FIG. 5- BOMBAS DOSADORAS

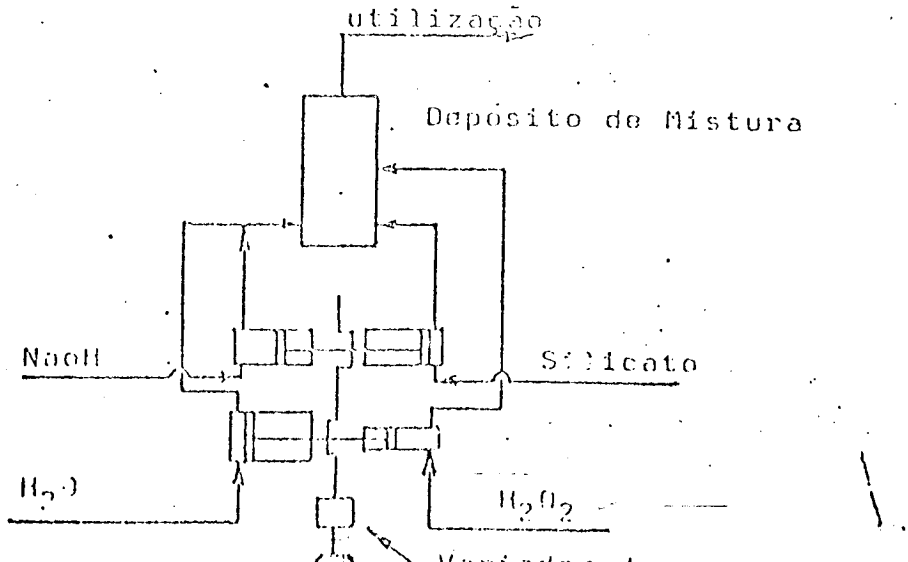


FIG. 6 - BRANQUEIO DESCONTINUO A BAIXA DENSIDADE

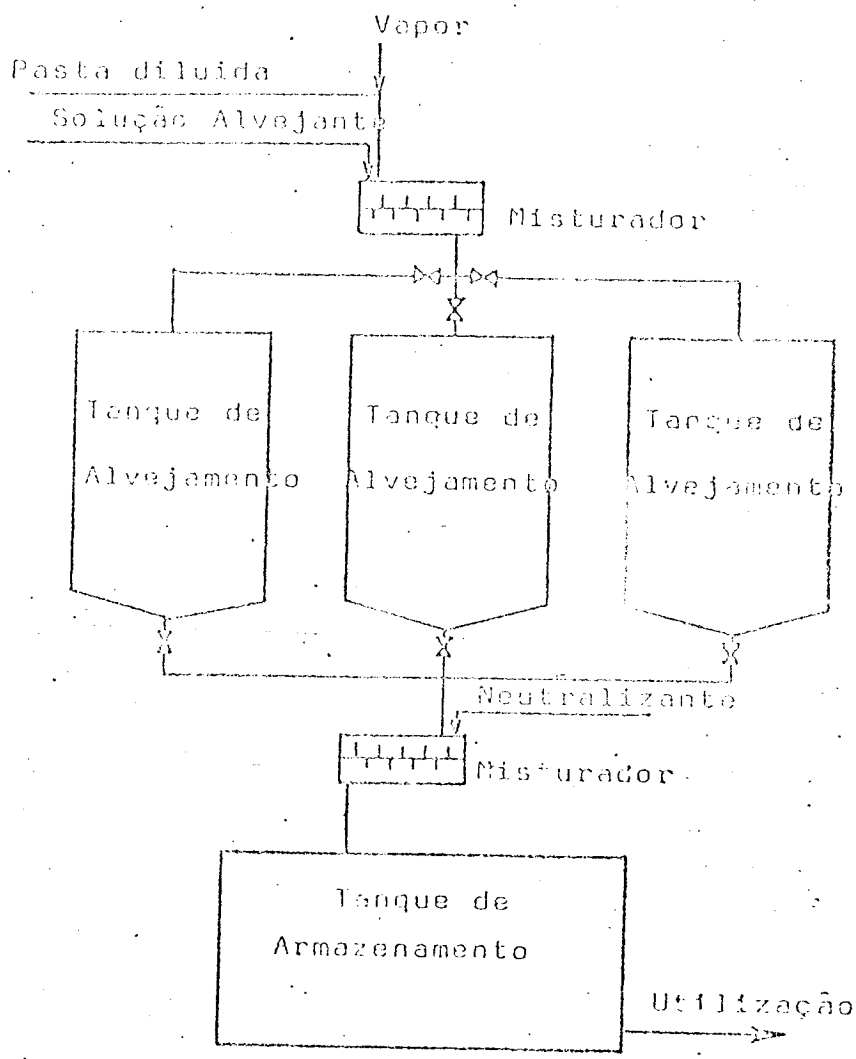


FIG. 7 - BRANQUEIO CONTINUO A BAIXA DENSIDADE

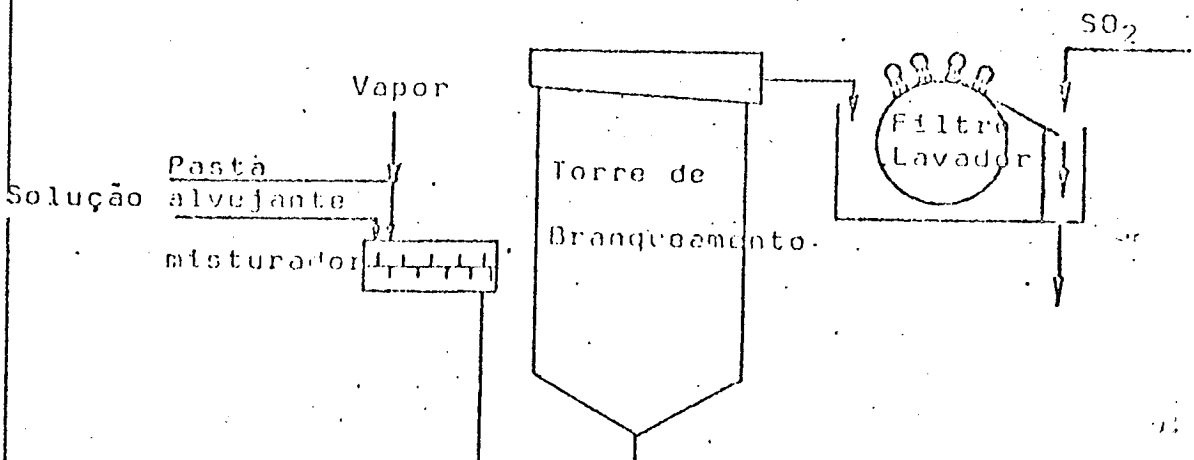
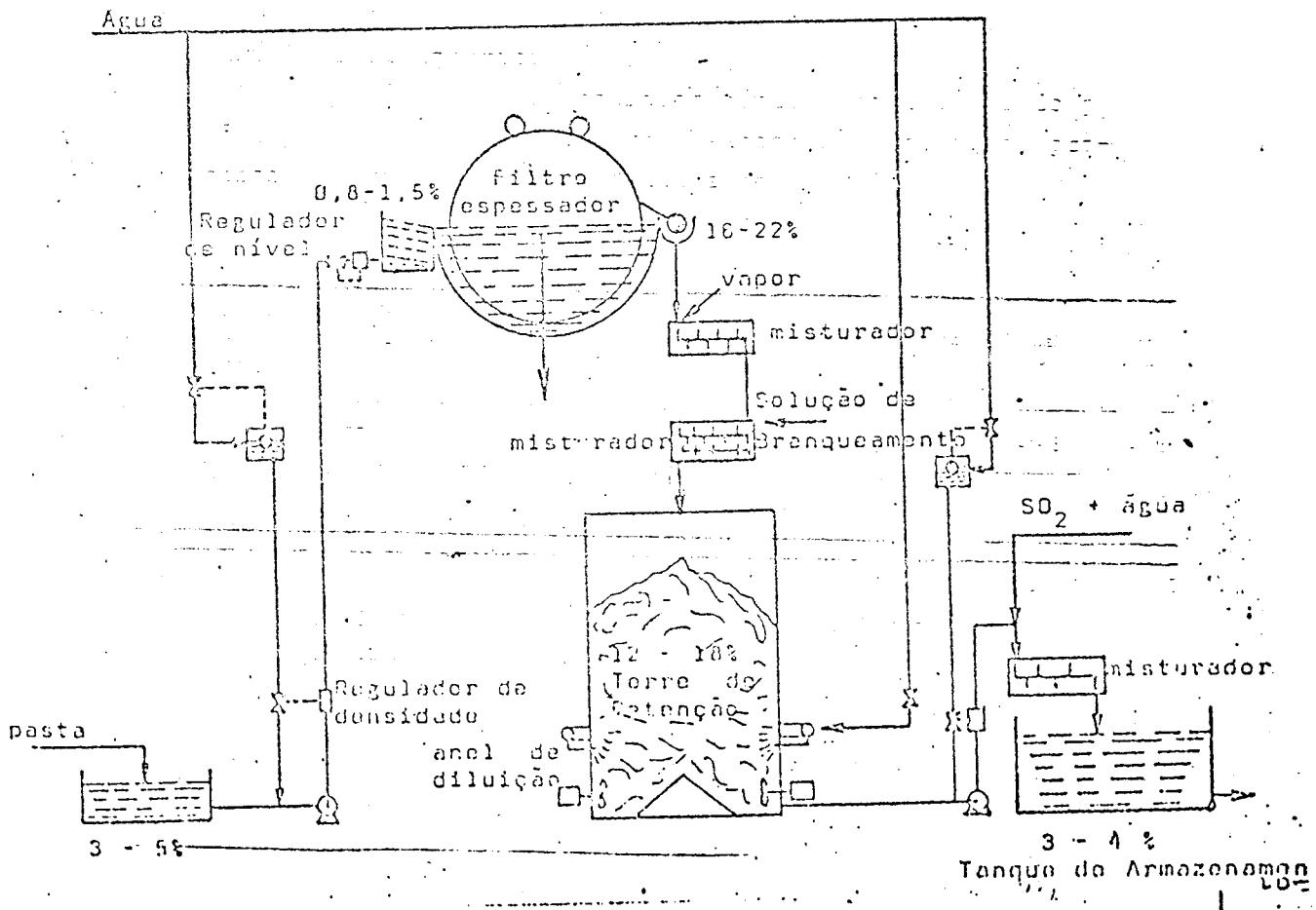


FIG.8 - BRANQUEIO CONTINUO A DENSIDADE MEDIA



BRANQUEIO CONTINUO A ALTA DENSIDADE

FIG.9 - NA TORRE

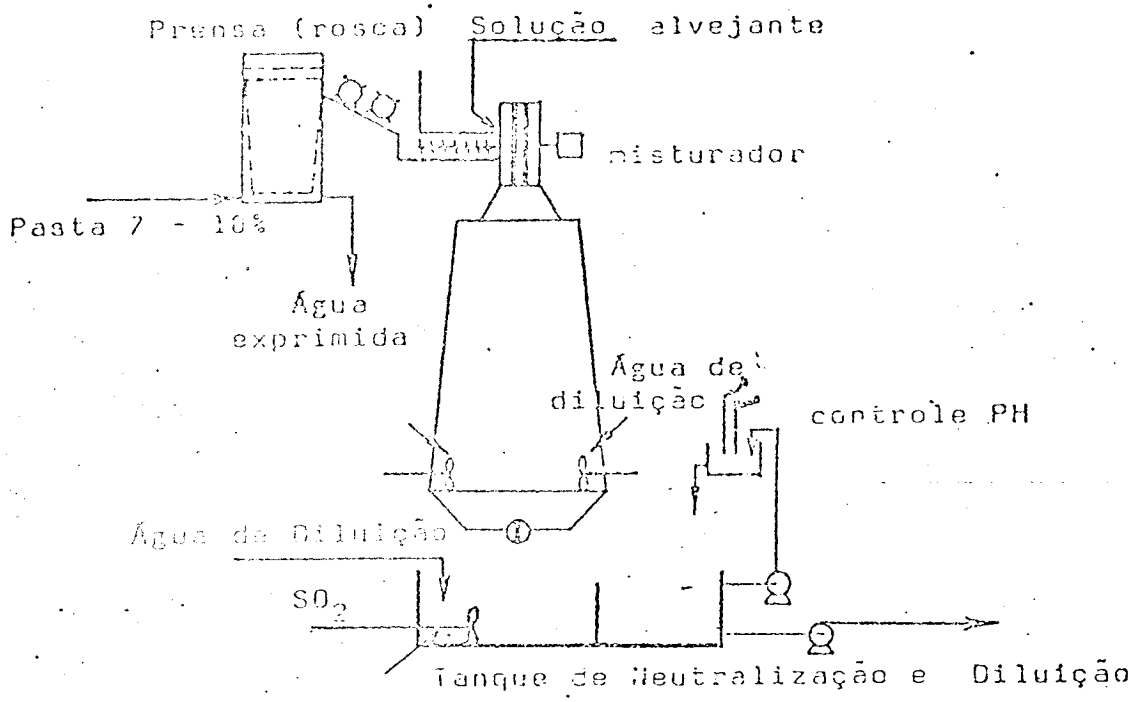


FIG.10 - PASTA ARMAZENADA EM FLOCOS

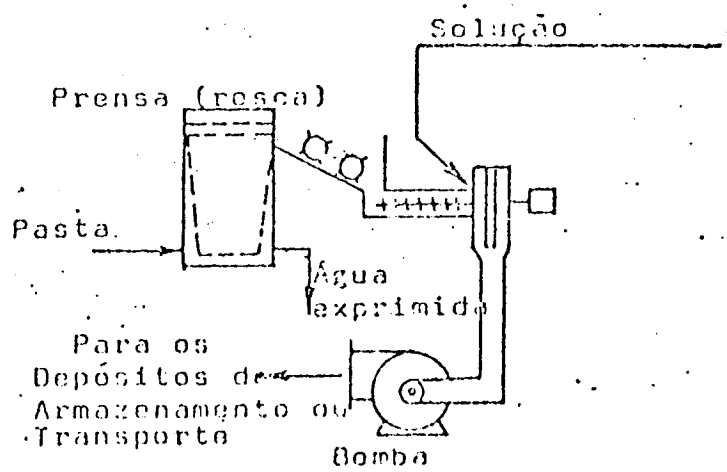


FIG.11-BRANQUEIO NA MANTA

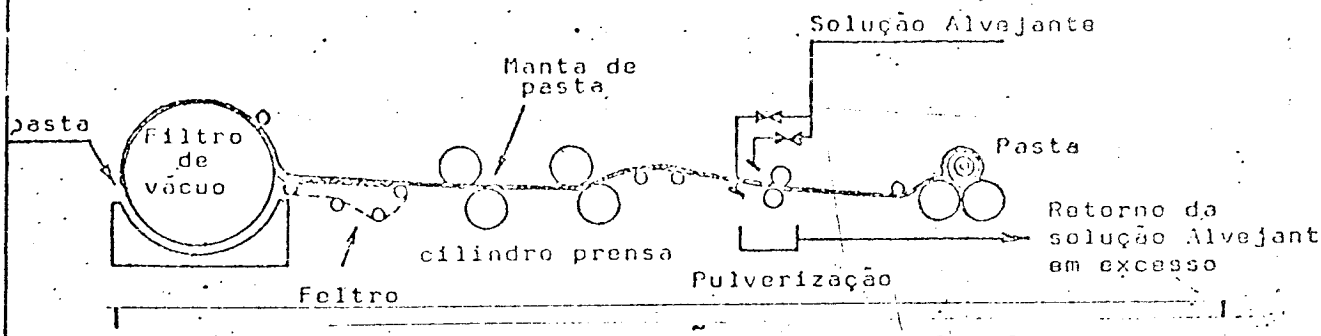


FIG.12-IMPREGNAÇÃO E SECAGEM

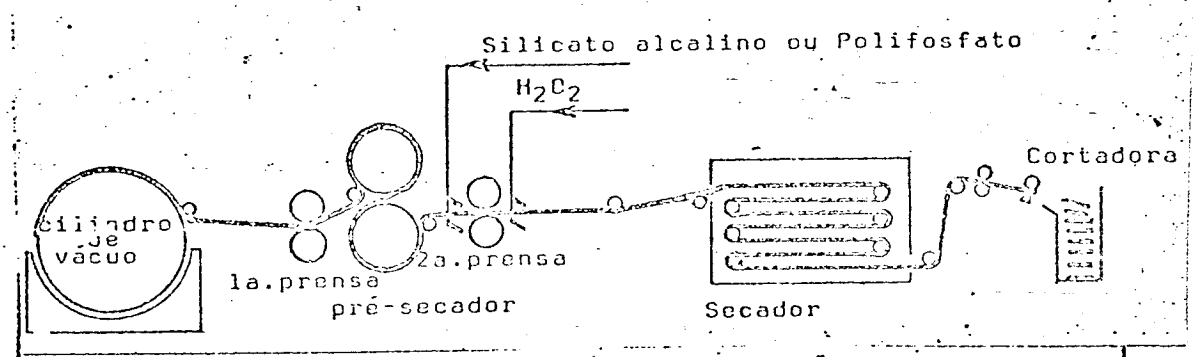


FIG.13-ASPERSÃO NA MANTA

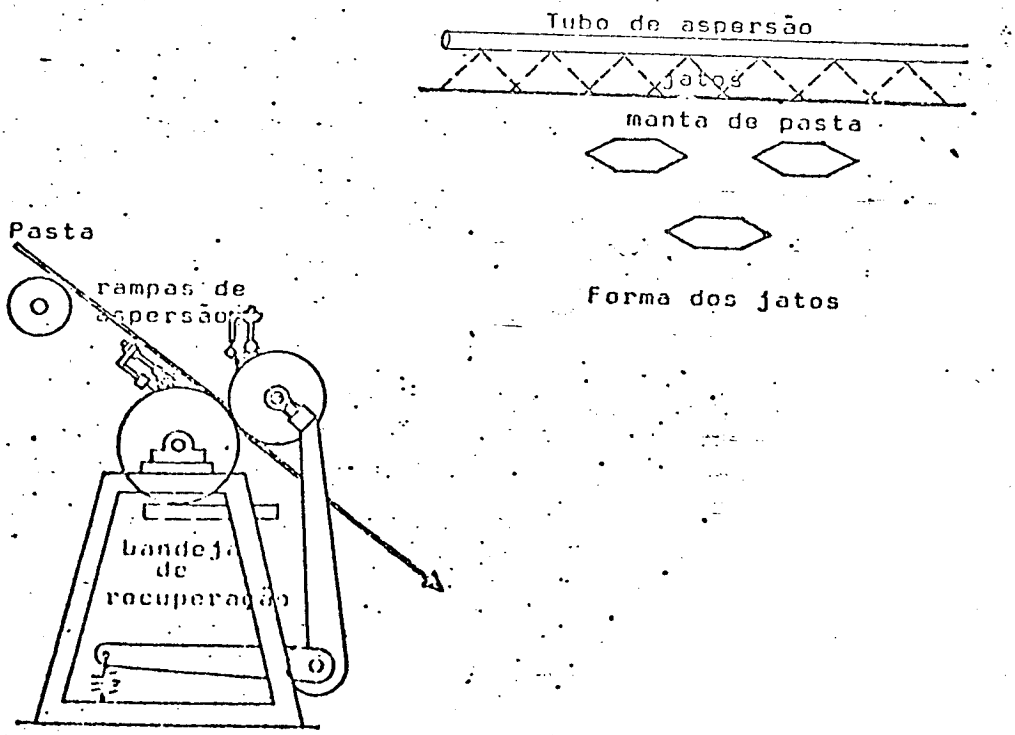


FIG.14 EMPREGO DO PERÓXIDO NA FABRICAÇÃO DE PASTA MECANICA

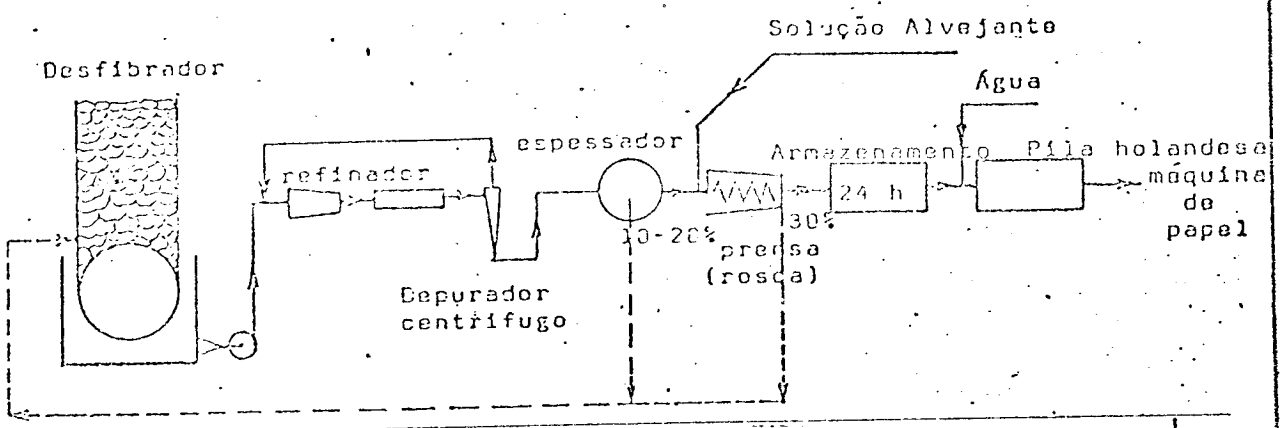


FIG.15-BRANQUEIO NO REFINADOR

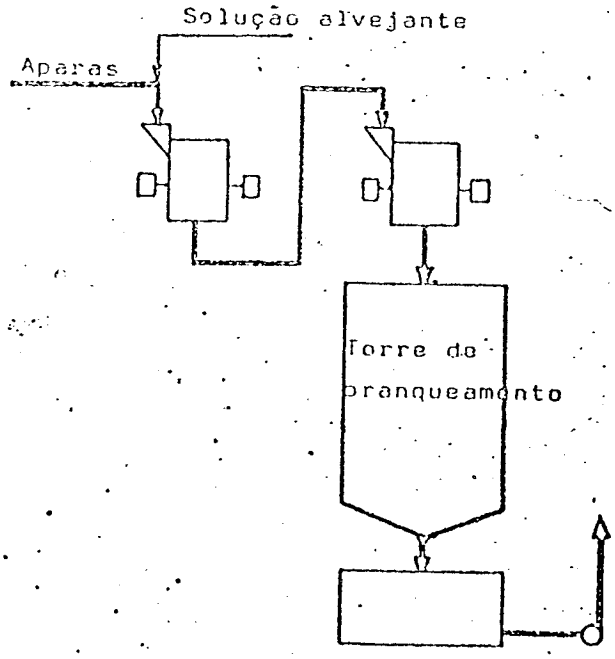


FIG.16- DESTINTAMENTO POR LAVAGEM EM CONTRA-CORRENTE

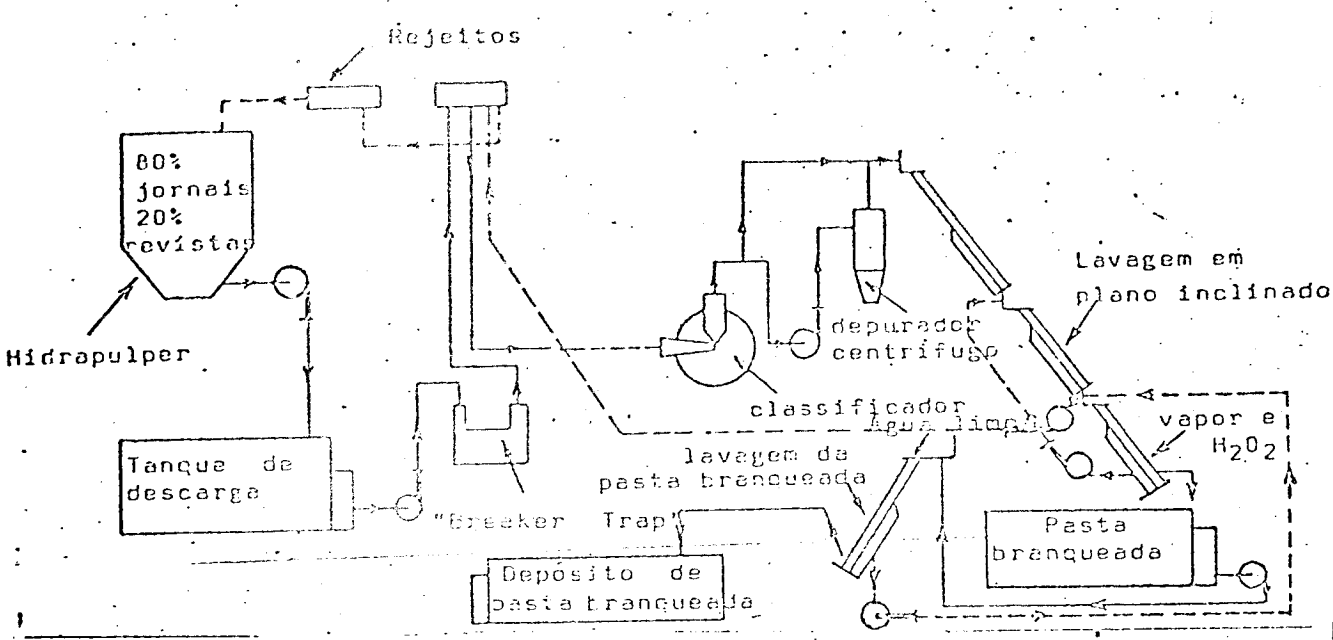
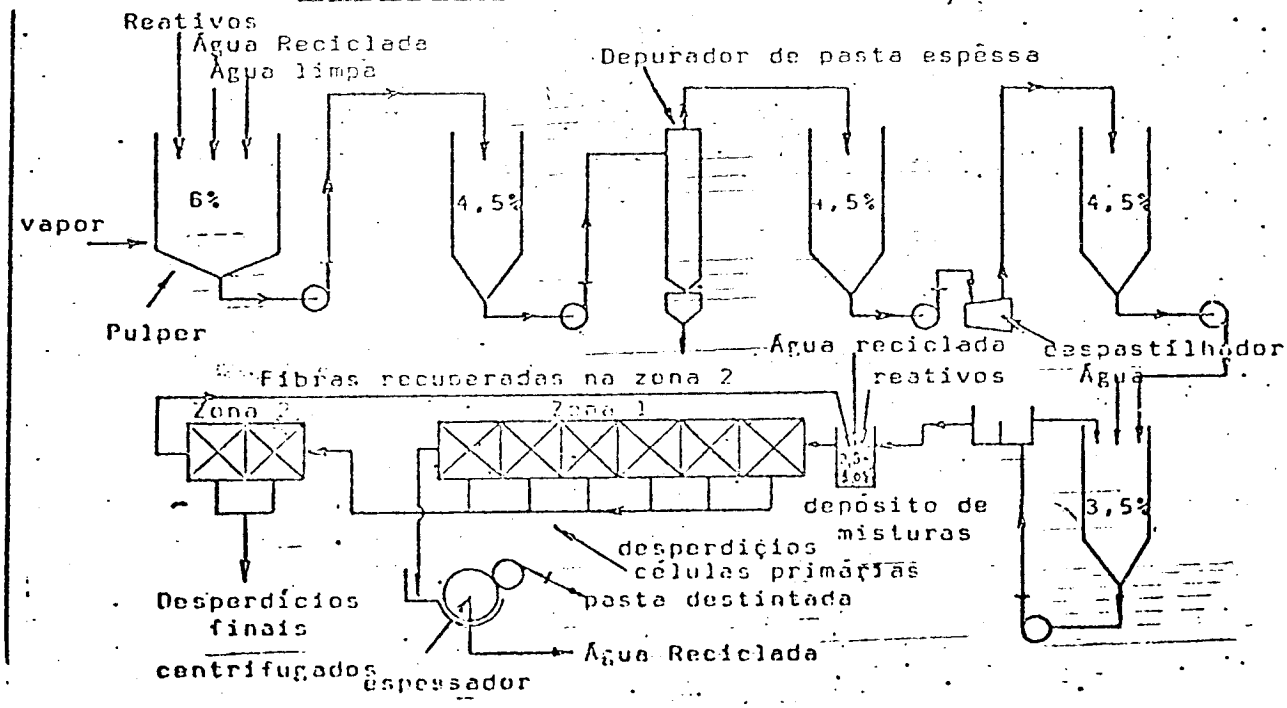


FIG.17- DESTINTAMENTO POR FLOTAÇÃO



INTEROX S.A.

INTRODUÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA EXTRAÇÃO ALCALINA NO BRANQUEAMENTO DE POLPAS KRAFT

M.G. DELATTRE, G.PAPAGEORGES.
ENG. CIVIS

R E S U M O:

O uso do peróxido nos estágios de extração alcalina é um método simples e efetivo para melhorar o resultado do branqueamento de polpas kraft pelo processo convencional.

O melhoramento aparece na alvura da polpa e na coloração do efluente. O uso do peróxido também possibilita maior flexibilidade na instalação de branqueamento.

1 - INTRODUÇÃO:

O peróxido de hidrogênio foi por muito tempo usado no branqueamento de polpas para papel. Um reagente ideal para o tratamento de polpas com alto rendimento, ele também toma parte no branqueamento de polpas químicas, e, especialmente polpas sulfato.

Em contraste com o dióxido de cloro na época de 60 e o oxigênio nos anos mais recentes, o peróxido de hidrogênio sempre teve uma importância relativamente modesta. Primeiramente visto como um agente branqueador de luxo muito usado em ocasiões especiais, o peróxido foi recentemente observado com mais cuidado como evidência o seu consumo na indústria de papel.

Na tabela 1, encontram-se os valores do consumo de peróxido no mundo, expressos como peróxido de hidrogênio em %. Em alguns países, é usado o Na_2O_2. Neste caso, o Na_2O_2 foi também expresso em termos de H_2O_2.

Table 1
ESTIMATED CONSUMPTION
OF PEROXIDE USED IN PAPER PULP
BLEACHING

Area	As metric tons H_2O_2 100 %	
	1969	1972
— Americas		
North America	5,000	7,000
South America	< 200	> 500
— Europe		
Scandinavia	< 3,000	5,000
France - Belgium - Netherlands	?	4,000
Germany	?	2,000
Italy-Spain	500	1,200
— Asia		
Japan	9,000	20,000
— Other countries	?	> 1,000
Total	< 25,000	> 40,000

Para o peróxido de hidrogênio dar uma eficiência máxima no branqueamento, é essencial um meio alcalino.

Toda a sequência de branqueamento da polpa kraft inclui pelo menos um estágio alcalino, o qual, em certos casos, envolve tratamento com hipoclorito. Em outros, o estágio alcalino é uma simples extração preparando a polpa para o tratamento subsequente de oxidação.

O resultado da introdução do peróxido em um estágio de extração alcalina é de máxima eficiência na sequência do branqueamento, na qual a instalação ganha mais flexibilidade de operação, isto diminui o receio do produtor de polpa quanto aos efeitos de variação na qualidade da madeira, da irregularidade temporária nas operações de cozimento ou outra restrição qualquer no total de cloro disponível. Além do mais, o peróxido tem a capacidade de reduzir a coloração do efluente de branqueamento.

Os vários efeitos na introdução do peróxido nos estágios de extração alcalina foram examinados. Um cuidado especial foi tomado para definir as condições de trabalho aplicáveis do ponto de vista em tirar o benefício máximo de tal introdução.

Os testes descritos foram efetuados em várias polpas kraft de diferentes espécies de madeira de dureza variável. Todas as polpas foram submetidas a um estágio inicial de cloração-oxidação. Na maioria dos casos, o primeiro estágio foi efetuado somente na presença de cloro.

Ocasionalmente, todavia, foram efetuados na sequência da cloração. Isto consiste do tratamento inicial com dióxido de cloro e então com cloro. A tendência é desta técnica tornar-se geral, visto que o custo do cloro ativo no dióxido de cloro aproxima-se daquele do cloro.

2 - USO DO PERÓXIDO NO PRIMEIRO ESTÁGIO DE EXTRAÇÃO ALCALINA:

1) AÇÃO DO PERÓXIDO NA ALVURA:

Foram estudados os efeitos dos seguintes fatores:

- Quantidade de peróxido usado
- Alcalinidade
- Temperatura e tempo.

a) EFEITO DO CONTEÚDO DE PERÓXIDO:

O peróxido, sempre que usado em pequenas doses, tem um efeito benéfico sobre a alvura.

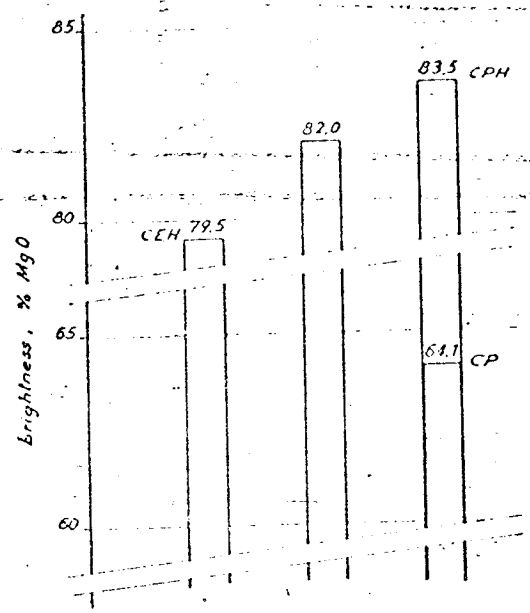
A fig. 1 ilustra os resultados obtidos mudando a sequência CEH para um processo CPH em uma polpa kraft de Eucalipto com número kappa baixo. A alvura obtida com CPH é superior àquela conseguida com CEH, apesar da menor quantidade de hipoclorito usada.

Da fig. 2 pode ser tirada uma comparação entre a sequência DcED e as três sequências DcPD aplicadas no caso de outra polpa kraft de Eucalipto.

Fig. 1 Effect of H_2O_2 content on brightness

Eucalyptus kraft pulp - Kappa No 8

	consistency %	retention time hr	temp. °C	pH initial - final
C	3	2/3	20	2.3 - 2.3
E	10	1	70	12.2 - 12.0
P	10	1 1/2	70	11.4 - 10.3
H	10	3	40	11.1 - 9.7

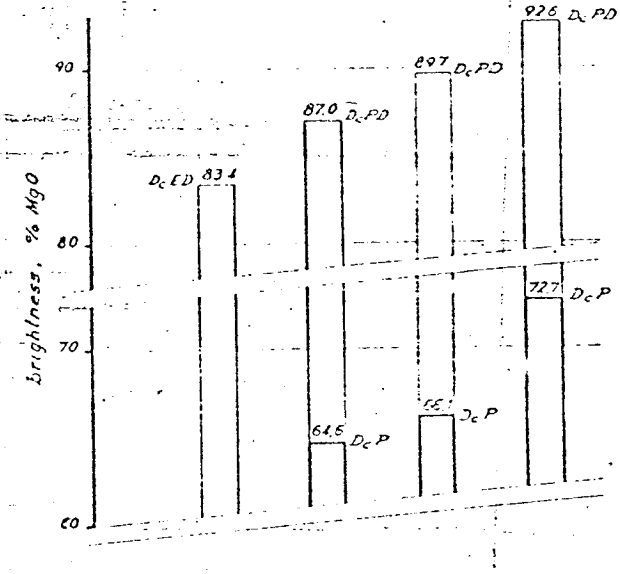


Stage	Chemicals, g/100 g on o.d. pulp.			
C	act. chlorine		1.54	
P	H_2O_2	0	0	0.35
	NaOH	1.5	1.5	0.8
H	act. chlorine	0.6	1.0	0.8

Fig. 2 Effect of H_2O_2 content on brightness

Eucalyptus kraft pulp - Kappa No 17.6

	consistency %	retention time hr	temp. °C	pH initial - final
O	5	1/6	22	
C	3.5	5/6	22	1.9
E	12	2	60	12.0 - 11.1
P	12	2	60	11.3 - 9.4
D	12	3-4	70	5.8 - 4.1



Stage	Chemicals, g/100 g on o.d. pulp				
Dc	act. Cl_2 D	0.5	0.5	0.5	1.16
	act. Cl_2 C	3.4	3.4	3.4	2.71
P	H_2O_2	0	0.4	0.5	0.75
	NaOH	1.8	1.6	1.6	1.8
D	act. Cl_2	0.9	0.7	0.9	2.0

Com 0,5% de peróxido, é possível um aumento de 6,3 pontos e, para levar a polpa até uma alvura aproximando-se de 90% MgO. Posteriormente, por um ajuste correto dos reagentes usados nos vários estágios, este número pode ser substancialmente excedido. Assim, o uso do peróxido possibilita obter uma polpa super branca em três estágios apenas.

A fig. 3 dá o resultado de testes efetuados com uma polpa kraft de bétula. A sequência CPH foi usada neste caso. Um aumento no total de peróxido resulta em melhor alvura após CP. Uma polpa semi-branqueada pode ser obtida em dois estágios.

Fig. 3 Effect of H_2O_2 content on brightness

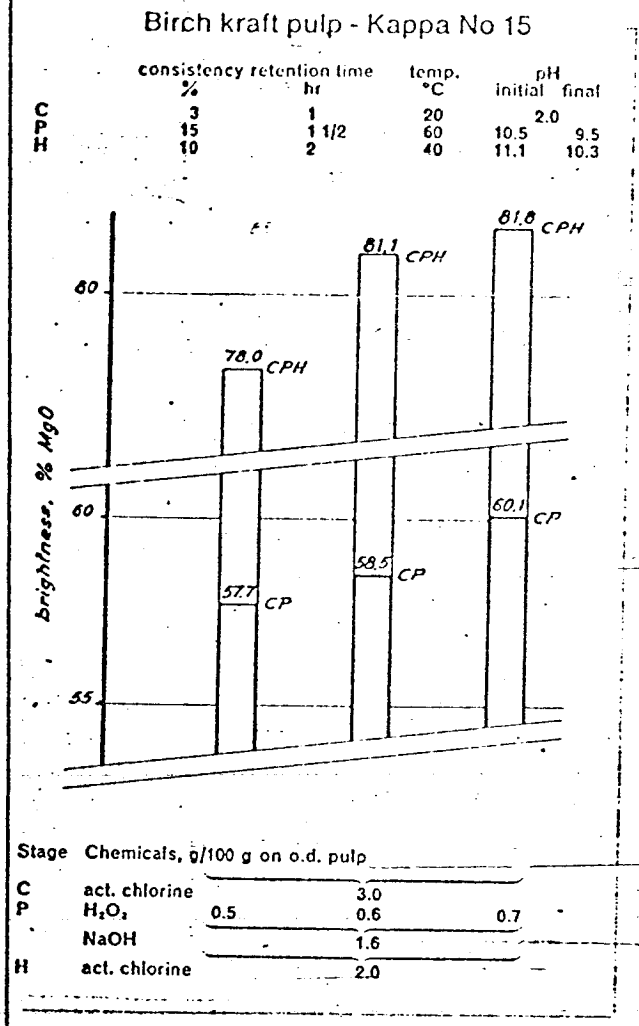
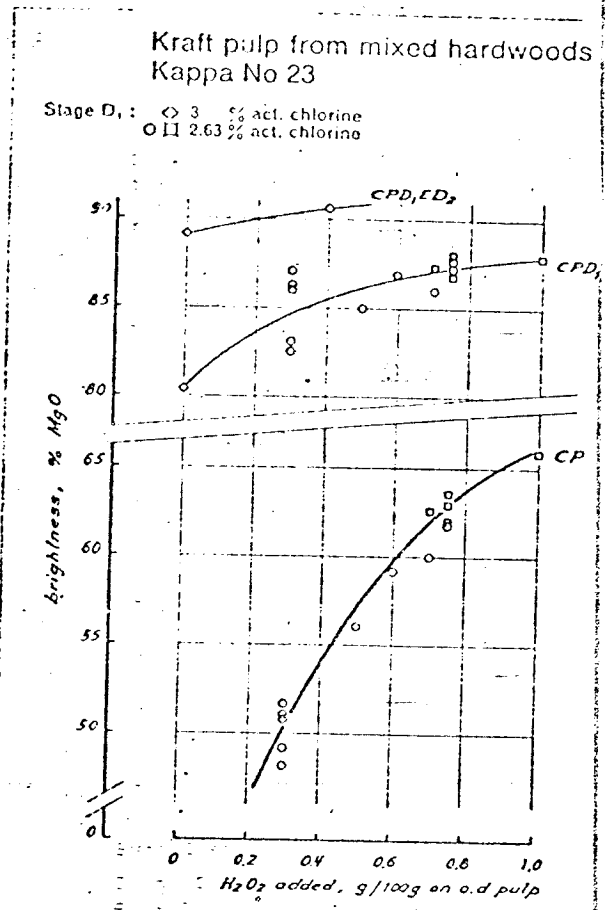


Fig. 4 Effect of H_2O_2 content on brightness



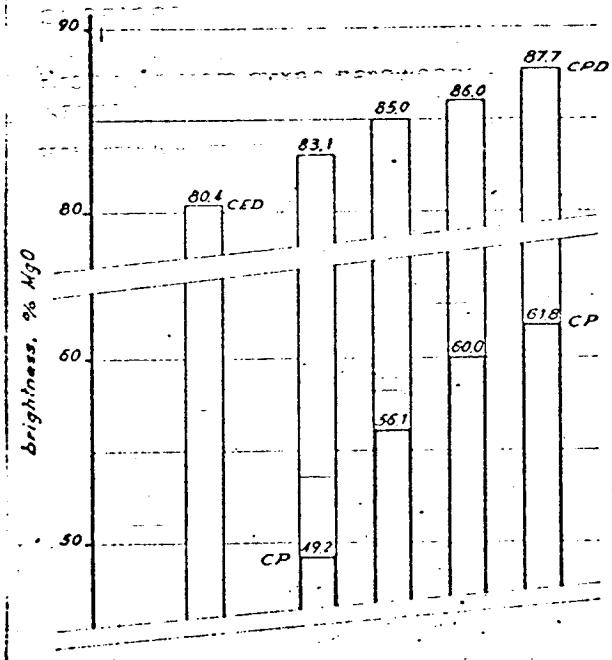
Esta melhoria geralmente diminui após o terceiro estágio. Este fato é claramente ilustrado na fig. 4, a qual representa uma grande série de testes efetuados sob condições variáveis em uma polpa kraft de várias madeiras folhosas européias. O efeito do aumento no total de peróxido é distinto após os dois primeiros estágios CP. Um aumento de 0,3% para 1% em peróxido resulta em um aumento extra na alvura de 16 pontos. Este efeito não é mais evidente após o terceiro estágio, todavia não diminui. Pode-se notar que os testes CPD foram efetuados com uma quantidade de ClO_2 12% menor do que aquele usado na sequência CED.

Os detalhes de uma série de testes aparecem na fig. 5. Aí, pode-se ver que uma quantidade de peróxido de 0,3% está próxima do mínimo a ser usado, a fim de obter um efeito visível sobre a alvura desta polpa no nível CP.

Fig. 5 Effect of H_2O_2 content on brightness

Kraft pulp from mixed hardwoods - Kappa No 23

	consistency %	retention time hr	temp. °C	pH initial	pH final
C	3.5	3/4	20	2.0	1.8
E	12	1	40	12.0	11.2
P			70	11.3	8.4
D	5	3	70	5.0	2.4



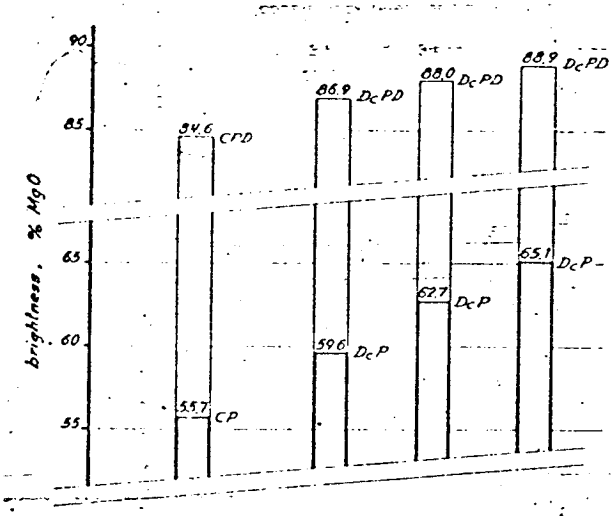
Stage	Chemicals, g/100 g on o.d. pulp					
C	act. chlorine		5.0			
P	H_2O_2	0	0.3	0.5	0.7	0.75
	NaOH	1.8	1.5	1.75	1.75	1.75
D	act. chlorine	3.2	2.63			

Na fig. 6, uma interessante comparação é feita entre um tratamento CPD e sequências DcPD, diferindo apenas, como se vê, a relação de ClO_2/Cl_2 usado no primeiro estágio de branqueamento à mesma polpa kraft de várias madeiras folhosas. Um aumento em alvura de pelo menos 10 pontos pode ser atingido com uma modificação apropriada da relação ClO_2/Cl_2. O nível de 65% de MgO pode ser atingido em dois estágios nesta polpa de dureza média.

Fig. 6 Effect of sequential chlorination on brightness

Kraft pulp from mixed hardwoods - Kappa No 23

	consistency %	retention time hr	temp. °C	pH initial	pH final
C	3	1/2	20	2.0	1.9
D_c	7	1/10	20	5.2	
		1/2			2.0
P	12	1	70	11.6	9.4
D	5	3	70	5.5	2.7



Stage	Chemicals, g/100 g on o.d. pulp				
C	act. Cl,	D 0	0.71	1.42	2.13
D_c	act. Cl,	C 4.75	4.04	3.33	2.62
P	H_2O_2	0.6	0.6	0.6	0.6
	NaOH	1.8	1.8	1.8	1.8
D	act. Cl,	2.63	2.63	2.63	2.63

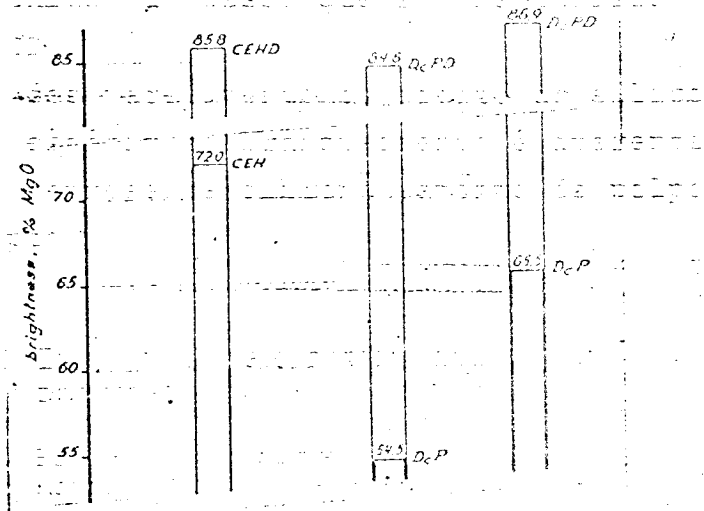
À medida que a dureza da polpa aumenta, mais importante se torna a dosagem de cloro no primeiro estágio. O resultado é a formação de um crescente total de cloroligninas para a extração no estágio após a cloração. A suspensão de polpa é fortemente colorida e seu tratamento com peróxido pode necessitar do uso de maiores quantidades, a fim de atingir um efeito visível. Este efeito é ilustrado na fig. 7, a qual consiste do branqueamento de uma polpa kraft de pinho português de crescimento rápido, cuja polpa é bem conhecida por sua resistência ao branqueamento. Pode-se ver quanta dificuldade é superada com três estágios DcPD para obter um resultado melhor do que o atingido

em quatro estágios clássicos CEHD.

Fig. 7 Effect of H_2O_2 content on brightness

Portuguese pine kraft pulp
Kappa No 35.8

	consistency %	retention time hr	temp. °C	pH initial	pH final
C	3	1	20	1.8	1.7
D_c	8	1/6	20	3.0	1.8
	4	5/6			
E	10	2	70	11.4	10.6
P	10	2	70	11.0	9.7
H	10	4	38	11.6	10.4
D	10	4	65	4.9	2.4



Stage	Chemicals, g/100 g on o.d. pulp			
C	act. Cl_2	D 0.4	3.5	3.5
D_c	act. Cl_2	C 7.5	3.5	3.5
E	NaOH	2.5	2.15	2.35
P	H_2O_2	—	0.75	1.5
H	act. Cl_2	1.75	—	—
D	act. Cl_2	3.0	3.95	3.3

O total mínimo de peróxido a ser usado é da ordem de 0,25%. Isto depende da dureza da polpa e a natureza do primeiro estágio.

A cloração consecutiva dá um melhor rendimento do peróxido empregado.

b) INFLUÊNCIA DA ALCALINIDADE:

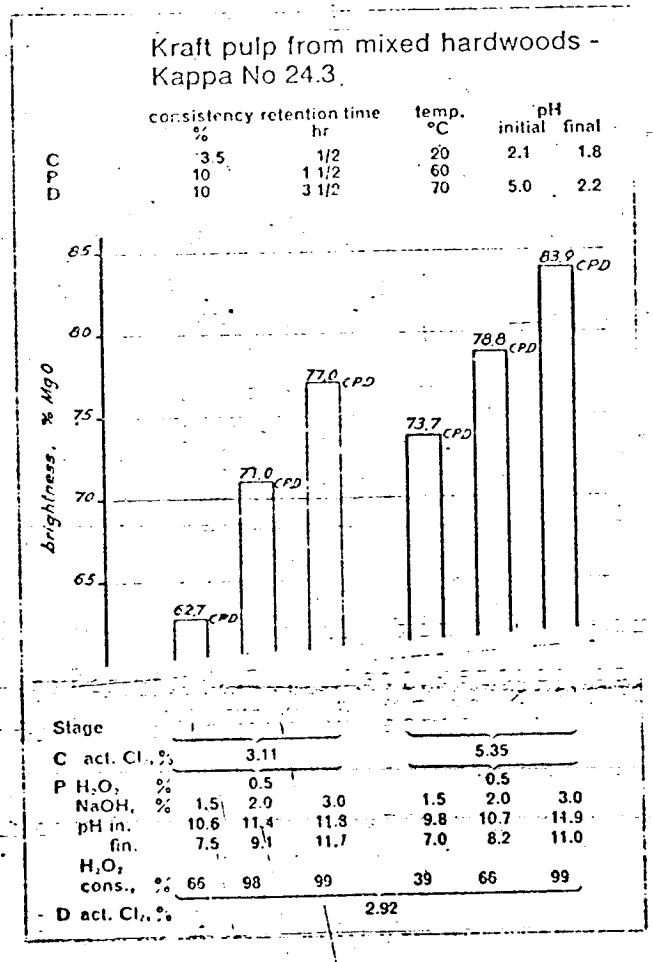
Sabe-se que, para o peróxido ser mais efetivo ele deve ser usado sob condições bem definidas de pH. O mais recomendado é o pH entre 11,0 e 9,5. Em pH mais elevado, em torno de 12,0, o peróxido rapidamente é decomposto gerando oxigênio, o que não é efeti

vo com relação ao branqueamento. Em valores baixos de pH, em torno de 7,0, o peróxido de hidrogênio é muito estável.

As condições ótimas de pH para usar o peróxido durante o primeiro estágio de extração alcalina foram investigadas.

Duas séries de testes são ilustrados na fig. 8.

Fig. 8 Effect of pH of P stage on brightness



Em cada série, uma única distinção entre os testes é com relação ao total de álcali introduzido, isto é, o pH do estágio alcalino. Em ambos os casos, notam-se diferenças substanciais no nível de alvura que foi aumentado pela variação da alcalinidade.

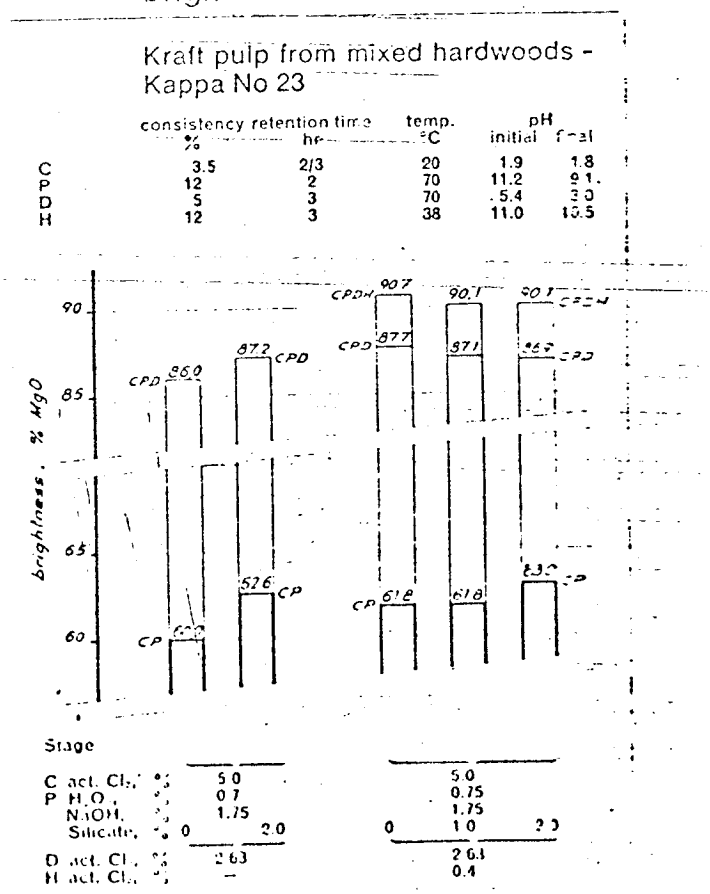
Nos dois exemplos, estas diferenças variam de 10 a aproximadamente 15 pontos na alvura. É essencial que um total de soda cáustica seja introduzido no estágio alcalino, tal que o pH final permaneça em torno de 10.

Por que a alcalinidade é introduzida no estágio de P seguindo a cloração?

As duas formas de álcali mais empregadas no branqueamento com peróxido são a soda cáustica e o silicato de sódio. Além do seu efeito tampão, o silicato possui a propriedade estabilizadora no banho de peróxido.

Foram efetuados testes em uma polpa kraft de várias madeiras folhosas, usando quantidades crescentes de silicato. Os resultados encontram-se na fig. 9, dividida em dois grupos.

Fig. 9 Effect of silicate content on brightness

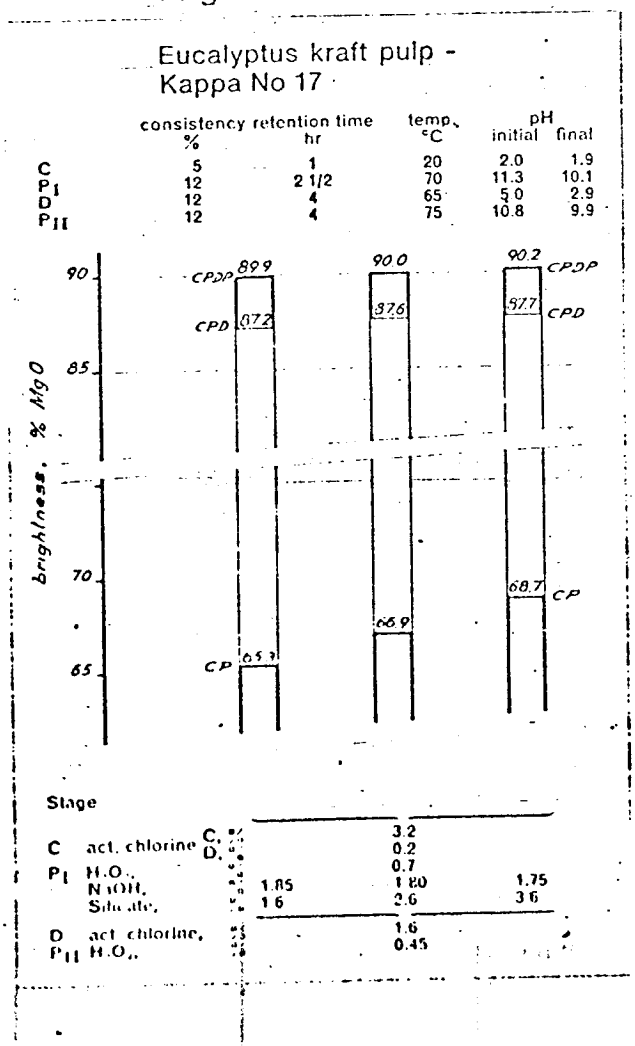


Parece que o silicato melhora ligeiramente a eficiência do estágio P se a alvura é medida imediatamente após. Esta eficiência extra é nula após um próximo estágio de branqueamento.

Pode-se notar que, tratando a polpa kraft de madeiras folhosas usada nos testes, foi possível branquear até 90% MgO em quatro estágios, fazendo tratamento com peróxido, ao passo que são necessários cinco estágios CEDED.

O desaparecimento do efeito do silicato após o terceiro estágio de branqueamento é aparente na fig. 10, a qual representa o branqueamento de polpa kraft de Eucalipto.

Fig. 10 Effect of silicate content on brightness



Neste caso, a diferença após o estágio P é mais distinta. Após o terceiro estágio ou sobre os quatro estágios, a diferença continua insignificante. Aí deve-se notar que 90º de alvura podem ser atingidos em quatro estágios.

Estas conclusões no papel desenvolvido pelo silicato estão totalmente de acordo com aquelas contidas em outras publicações.

A soma de quantidade de álcali a ser usado no estágio P, seguindo a cloração, deve ser cuidadosamente determinada e depende da dureza da polpa, isto é, da intensidade da cloração precedente. O melhor resultado do ponto de vista da alvura, é obtido quando o pH do estágio P não cai abaixo de 10.

A introdução do silicato pode somente ser justificada se o branqueamento é para ser interrompido após o segundo estágio.

c) INFLUÊNCIA DA CONSISTÊNCIA, TEMPERATURA E TEMPO:

Estes três fatores regulam os resultados do branqueamento e deve-se tomar cuidado para que sejam normais.

Uma consistência considerada apropriada está entre 10 e 15%.

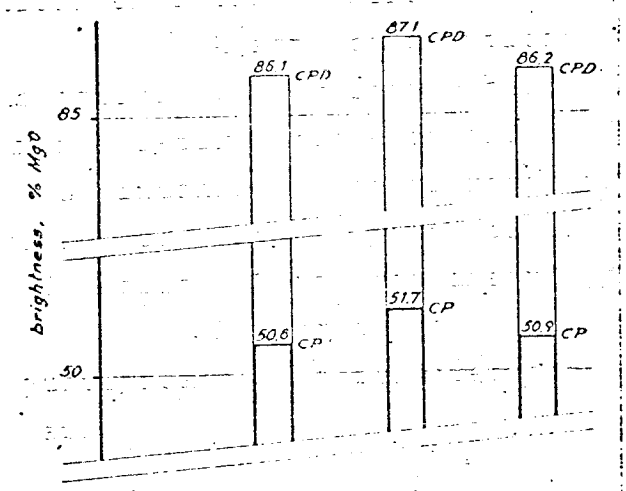
A temperatura deve ficar entre 45 e 80ºC. O tempo depende da temperatura e vice-versa. A duração de 1 a 2 horas é totalmente aceitável.

A fig. 11 ilustra a flexibilidade do processo. Resultados quase idênticos são obtidos variando a temperatura de 70 a 80ºC, sendo a duração reduzida de 60 para 30 minutos.

Fig. 11 Effect of temperature and retention time of P stage on final brightness

Kraft pulp from mixed hardwoods - Kappa No 23

	consistency %	retention time hr	temp. °C	pH initial	pH final
C	3.5	2/3	20	2.1	1.9
P	12			11.6	10.1
D	12	3	70	5.0	2.5



Stage					
C	act. chlorine, %		4.75		
P	H_2O_2, %		0.3		
	NaOH, %		1.7		
	temp., °C	70	75	80	
	time, hr	1	3/4	1/2	
D	act. chlorine, %		2.63		

2 - AÇÃO DO PERÓXIDO SOBRE A COLORAÇÃO DE EFLUENTES:

Os efluentes resultantes do branqueamento de polpas kraft constituem uma reconhecida fonte de poluição. A tendência com todo o processo de branqueamento é o desenvolvimento de processos para reduzir tanto quanto possível a natureza poluente dos efluentes. Foram efetuados trabalhos de pesquisa, por exemplo, no sentido de substituição total ou parcial do cloro pelo oxigênio em adição ao trabalho no desenvolvimento de uma sequência envolvendo a reciclagem total dos efluentes.

Um dos sinais mais visíveis da natureza de poluição dos efluentes do branqueamento é sua coloração. A maior proporção de tal coloração pode ser atribuída aos dois estágios iniciais de branqueamento; o mais importante dos dois, neste ponto de vista, é o

estágio de extração alcalina.

Existem vários métodos para descorar os efluentes, por exemplo, tratando-os com cal, coagulação por meio de sulfato de alumínio, ou passando sobre carvão ativo. Todos estes processos de tratamento, todavia, incorrem em custo considerável.

O problema pode ser parcialmente resolvido pela introdução do peróxido no 2º estágio de branqueamento.

A tabela 2 mostra os totais de coloração dos efluentes de cada estágio em relação a dois testes de branqueamento pelo processo CEDED e 12 testes pelo CPDP. Pode-se ver que pela introdução do peróxido na primeira extração, a coloração do efluente pode ser reduzida, dependendo do caso particular, em 20 a 50%.

Table 2
EFFECT OF PEROXIDE CONTENT ON COLOUR OF EFFLUENTS
Kraft pulp from mixed hardwoods - Kappa No 23

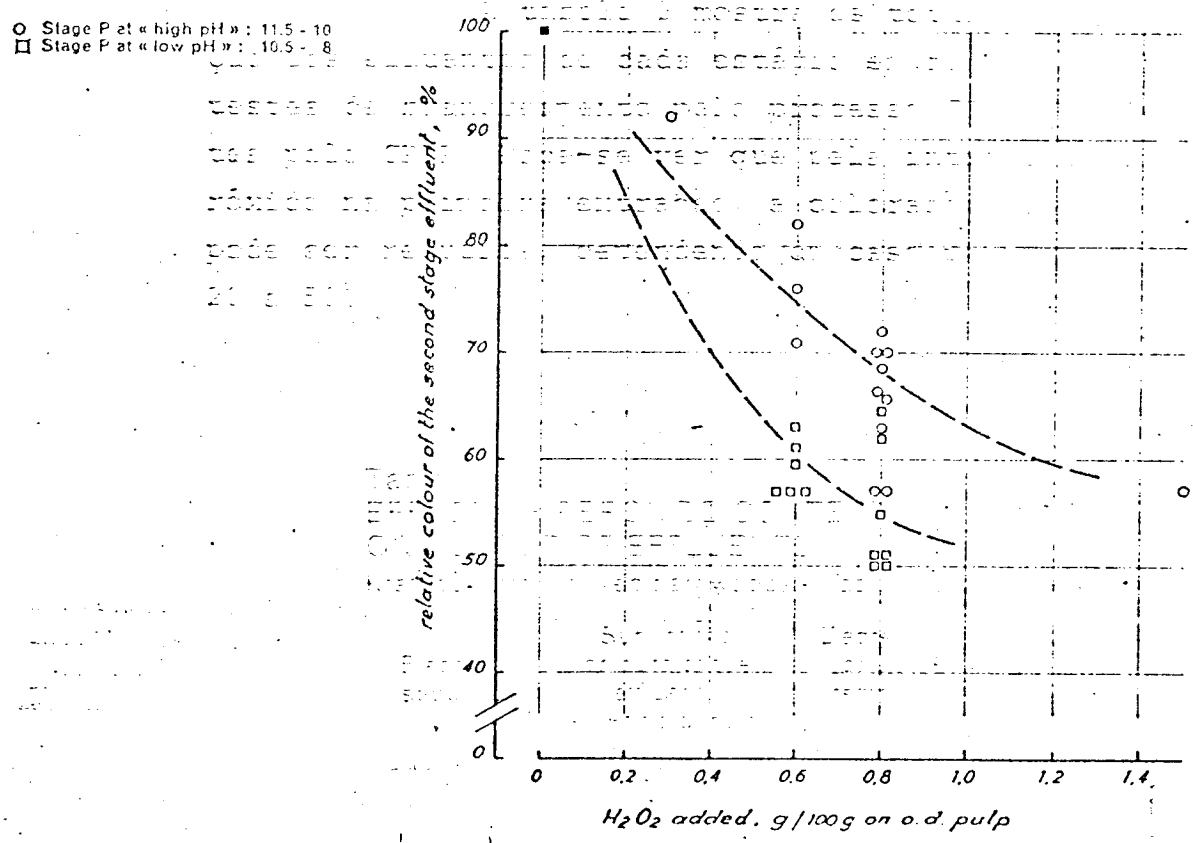
Bleaching sequence	Sum of the colours of the effluents kg Pt/t o.d. pulp	Degree of colour removal %
CEDED	47.3	0
	49.5	
CPDP	30.2	38
	30.5	36
	36.8	23
	36.8	23
	31.9	33
	31.9	33
	30.8	35
	30.8	35
	22.9	52
	22.6	53
	23.3	51
	23.3	51

a) INFLUÊNCIA DO CONTEÚDO DE PERÓXIDO:

Um aumento no total de peróxido introduzido no segundo estágio resulta em coloração reduzida do efluente neste estágio.

Fig. 12 Effect of H_2O_2 content on colour of effluent from stage 2

Kraft pulps from mixed hardwoods - Kappa No 16 to 20



N.B. — Colour of the second stage effluent : ≃ 100 kg Pt/t o.d. pulp.

A redução na coloração varia, dependendo das condições de trabalho de 30 a 50% para um conteúdo de peróxido de 0,8%.

Da tabela 3 pode ser tirada uma comparação entre os vários testes, os quais diferem somente em relação ao total de peróxido usado em cada caso. O efeito de descoramento é óbvio.

Table 3
EFFECT OF H_2O_2 CONTENT ON THE COLOUR OF THE EFFLUENT FROM STAGE 2
Kraft pulps from mixed hardwoods - Kappa No 16 to 20

Comparison CE/CP Degree of colour removal, %			
H_2O_2 g/100 g on o.d. pulp			
0.3	0.6	0.8	1.5
7.7	18	30	
		28	43
	29	35.5	
	43	49	
	39	49	
	37	50	

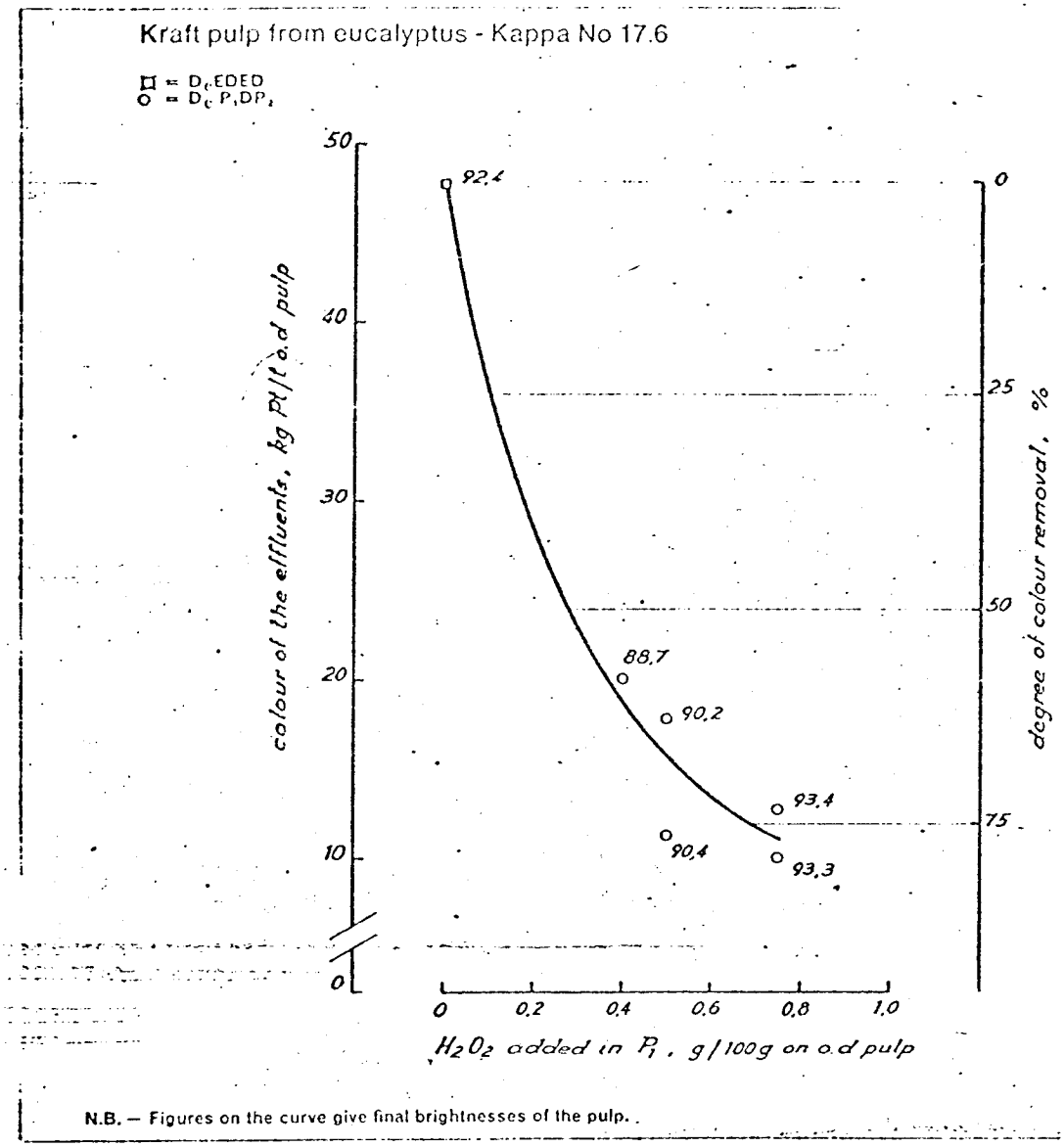
N.B. - A cor do efluente no segundo estágio ≃ 100 kg Pt/t, polpa abs. seca.

Igualmente é notável a ação do peróxido quando introduzido após uma sequência de cloração. Um gráfico mostrando os resultados da determinação de coloração em relação a uma mistura de efluentes da sequência DcPDP aplicada à polpa kraft de Eucalipto, é dado na fig. nº 13.

Estes resultados são comparados com aqueles obtidos com uma sequência DcEDED sem peróxido. De um fator de coloração em torno de 50 kg Pt/t, sem peróxido, é possível reduzir para um fator de 10 kg Pt/t, usando peróxido, isto é, uma redução de 80%.

O gráfico, além disso, indica níveis de alvura atingidos com DcPDP. Estes níveis correspondem mais ou menos aos obtidos com DcEDED.

Fig. 13 Effect of H_2O_2 on colour of the effluents



N.B. — Figures on the curve give final brightnesses of the pulp.

b) INFLUÊNCIA DA ALCALINIDADE:

Com relação à fig. 12, na qual existem duas curvas, uma delas agrupa os testes efetuados em valores de pH entre 11,50 e 10,0, a outra reunindo aqueles efetuados em valores de pH mais baixos, isto é, 10,5 e 8,0

É claro que, do ponto de vista da coloração do efluente, o estágio de peróxido não deve ser efetuado em um pH muito elevado.

Isto também é mostrado na tabela 4, a qual dá uma comparação de dois grupos de testes, apesar da única diferença ser em relação ao pH.

Table 4
EFFECT OF pH OF THE P STAGE ON THE COLOUR OF THE SECOND STAGE EFFLUENT
Kraft pulp from mixed hardwoods - Kappa No 17.9

	pH stage P		degree of colour removal %		pH stage P	
	initial	final			initial	final
a)	10.1	8.0	40.3	28.8	11.5	10.5
b)	10.3	8.5	45.1	37.5	11.5	10.5

a) H_2O_2 : 0.6 g/100 g o.d. pulp
b) H_2O_2 : 0.8 g/100 g o.d. pulp

N.B. : Colour of the effluent from stage 2 without H_2O_2 : 104 kg Pt/t o.d. pulp.

A presença ou não do silicato no estágio P praticamente não influencia na cor do efluente, como é evidenciado pelos dados na tabela 5.

Table 5
EFFECT OF SILICATE ON THE COLOUR OF THE EFFLUENT FROM STAGE P
Kraft pulps from mixed hardwoods -Kappa No 16 to 20

Degree of colour removal, % (*)	
without silicate	with silicate
28	31
37	43
50	50

(*) base : stage 2 without H_2O_2

3 - AÇÃO DO PERÓXIDO NO BOD E COD DO EFLUENTE:

A introdução do peróxido no segundo estágio de branqueamento não é acompanhado por qualquer variação significativa no BOD do efluente. Dos resultados na tabela 6, de fato, nenhuma conclusão pode ser tirada afetando qualquer efluente da parte do peróxido.

Table 6
EFFECT OF H_2O_2 ON THE BOD OF THE EFFLUENT FROM STAGE 2
Kraft pulps from mixed hardwoods - Kappa No 16 to 20

BOD_V kg O_2/t o.d. pulp			% Difference
Stage E	Stage P		$\frac{BOD_P - BOD_E}{BOD_E} \times 100$
	measured value	mean value	
8.0	8.0-8.4-7.7-8.6-8.0	8.1	+ 1.25
9.4	10.1-10.5-9.2-10.6	10.1	+ 7.5
9.7	6.7-6.2	6.45	— 23
10.0	8.2-10.3-7.9-12.0-8.9	9.5	— 5
7.0	7.6-7.6-7.3-7.0-6.7	7.2	+ 3

Os resultados da tabela 7 confirmam tal fato.

Table 7
EFFECT OF H_2O_2 ON THE COD OF THE EFFLUENT FROM STAGE 2
Kraft pulps from mixed hardwoods - Kappa No 16 to 20

COD, kg O_2/t o.d. pulp			% Difference
Stage E	Stage P		$\frac{COD_P - COD_E}{COD_E} \times 100$
	measured value	mean value	
29	30-30-29-31-31	30	< + 4
30	31-33-32-36	33	+ 10
35	34-35	34.5	< — 2
34	33-38-35-38-38	36	+ 6
28	27-27-27-30-29	28	0
26	26-24-26-26	25.5	< — 2

4 - AÇÃO DO PERÓXIDO NO RENDIMENTO DA POLPA E Nº KAPPA RESIDUAL:

Certos autores atribuem a possível ação do peróxido no rendimento da polpa e o nº kappa residual.

Estes dois pontos foram estudados em 3 polpas de origens e durezas diferentes.

Diversas sequências CE foram comparadas com sequências CP. Para cada grupo de testes, a única diferença entre as sequências CE e CP foi o conteúdo de peróxido; em outras palavras, as quantidades de cloro e soda cáustica foram mantidas as mesmas.

A tabela 8 dá os resultados obtidos em uma polpa kraft de Eucalipto.

Table 8

EFFECT OF H_2O_2 ON THE YIELD AND THE RESIDUAL KAPPA NUMBER

Eucalyptus kraft pulp - Kappa No 14.4

Sequence	Pulp yield, %			Kappa number		
	mean value (*)	standard deviation	difference CP-CE	mean value(**)	standard deviation	relative value
$CE_{1.0}$	98.7	0.6		3.8	0.1	100
$CP_{0.5}$	97.9	0.5	— 0.8	2.7	0.1	71
$CP_{0.7}$	98.0	0.1	— 0.7	2.6	0.1	68
$CE_{1.2}$	98.0	0.2		3.7	0.1	100
$CP_{0.5}$	97.7	0.2	— 0.3	2.5	0.1	68
$CE_{1.4}$	98.4	0.2		3.6	0.1	100
$CP_{0.5}$	97.6	0.2	— 0.8	2.6	0.1	72
$CE_{1.6}$	97.9	0.5		3.5	0.1	100
$CP_{0.5}$	97.9	0.1	0	2.5	0.1	71

(*) average of 9 tests
(**) average of 5 tests

Daí pode-se ver que o peróxido não tem nenhum efeito significativo sobre o rendimento da polpa. Por outro lado, é possível obter com este agente oxidante distintamente menores números kappa residuais.

A mesma conclusão é tirada dos testes da tabela 9 em relação à polpa kraft de várias madeiras folhosas.

Table 9
EFFECT OF H_2O_2 ON THE YIELD AND THE RESIDUAL KAPPA NUMBER
Kraft pulp from mixed hardwoods - Kappa No 22.6

Sequence	Pulp yield, %			Kappa number		
	mean value (*)	standard deviation	difference CP-CE	mean value(**)	standard deviation	relative value
CE	96.2	0.6		4.3	0.06	100
$CP_{0.5}$	96.0	0.8	— 0.2	3.0	0.05	70
$CP_{0.7}$	95.8	0.6	— 0.4	2.8	0.06	65
$CP_{1.0}$	96.2	0.6	0	2.7	0.04	63

(*) average of 9 tests
(**) average of 5 tests

A confirmação posterior encontra-se na tabela 10 de uma polpa kraft de bétula, tendo um grau de dureza relativamente alto.

Table 10
EFFECT OF H_2O_2 ON THE YIELD AND THE RESIDUAL KAPPA NUMBER
Spruce kraft pulp - Kappa No 36.6

Sequence	Pulp yield, %			Kappa Number		
	mean value (*)	standard deviation	difference CP-CE	mean value(**)	standard deviation	relative value
$CE_{1.8}$	95.7	0.6		9.6	0.6	100
$CP_{0.5}$	95.3	0.2	— 0.4	7.3	0.4	76
$CP_{0.7}$	95.4	0.3	— 0.3	7.4	0.2	77
$CE_{2.2}$	95.5	0.2		7.8	0.3	100
$CP_{0.5}$	95.1	0.4	— 0.4	5.9	0.2	76
$CE_{2.6}$	95.4	0.1		7.1	0.1	100
$CP_{0.5}$	94.9	0.2	— 0.5	5.3	0.1	75

(*) average of 9 tests
(**) average of 5 tests

Determinações similares foram feitas após as sequências DcE e DcP. Os resultados encontram-se na tabela 11 e confirmam o fato que, embora o peróxido' não tenha efeito no rendimento, favorece a polpa com um melhor grau de purificação.

Table 11

EFFECT OF H_2O_2 ON THE YIELD AND THE RESIDUAL KAPPA NUMBER

Sequence	Pulp yield, %			Kappa number		
	mean value (*)	standard deviation	difference D_cP-D_cE	mean value (*)	standard deviation	relative value
Spruce kraft pulp — Kappa No 36.6						
D_cE	95.3	0.2		6.3	0,2	100
$D_cP_{0.6}$	94.8	0.2	— 0.5	4.0	0.2	64
Mixed hardwoods kraft pulp — Kappa No 22.6						
D_cE	97.1	0.7		3.9	0.1	100
$D_cP_{0.6}$	96.4	0.2	— 0.7	2.7	0.1	69
Eucalyptus kraft pulp — Kappa No 14.4						
D_cE	98.4	0.3		2.8	0.1	100
$D_cP_{0.6}$	98.2	0.1	— 0.2	2.1	0.1	75

(*) average of more than 5 tests

Estes efeitos do peróxido no nº kappa foram medidos em conexão com testes efetuados industrialmente: os resultados encontram-se na tabela 12.

Table 12

EFFECT OF H_2O_2 ON KAPPA NUMBER

Kraft pulps from mixed hardwoods - Kappa No 16 to 20

Reduction in Kappa Number measured after the second stage %	
Stage E	Stage P
29	50
34	48
18	37
14	50

A tabela 14 dá uma comparação entre três sequências no branqueamento de uma polpa de pinus pinaster. Duas destas sequências envolvem o uso de peróxido e em cada caso foram excedidos 90% de alvura em 5 estágios.

A sequência clássica envolve 6 estágios, CEHDED. Pode-se notar que neste exemplo, a viscosidade da polpa obtida da sequência do peróxido é melhor, a qual é, sem dúvida, a omissão do estágio de hipoclorito.

Table 14

EFFECT OF H_2O_2 ADDED IN THE SECOND EXTRACTION STAGE

Kraft pulp from pinus pinaster - Kappa No 24

Stage	active chlorine or H_2O_2 %	NaOH %	brightness % MgO	Stage	active chlorine or H_2O_2 %	NaOH %	brightness % MgO	Stage	active chlorine or H_2O_2 %	NaOH %	brightness % MgO
C	5.3			C	5.3			D_c	1.6/3.7		
E_1		1.8		E_1		1.8		P_1	0.6	1.8	51.5
H	1.75	0.4	70.0	D_1	3.0		70.5	D_1	1.5		78.0
D_1	2.0		85.3	P_2	0.25	0.5	80.6	P_3	0.2	0.5	86.1
E_2		0.7		D_2	0.33		90.2	D_2	0.3		91.4
D_2	1.0		91.1								
Viscosity SCAN-CED			698				802				844
Stability of brightness pc No											
24 hr - 105 °C			1.42				1.40				1.08
16 hr - 85 °C-87 % RH			2.68				2.14				1.70

Stage	Temp. °C	Retention time, hr	Consistency, %	pH initial - final
C	20	2/3	3	1.9 - 1.8
D_c	30	1/12 + 7/12	7 then 3	4.1 - 1.8
E_1	40	1	12	11.9 - 11.1
D_1	65	3	5	5.0 - 2.5
D_2	70	3 1/2	5	5.0 - 3.5
E_2	50	2	12	12.0 - 11.7
P_1	70	1	12	11.7 - 10.3
P_2	70	2	12	11.1 - 10.6
P_3	75	3 1/2	12	11.1 - 10.1
H	38	3	12	11.7 - 10.5

3 - USO DO PERÓXIDO NA 2a. EXTRAÇÃO ALCALINA:

A introdução do peróxido no estágio da 2a. extração alcalina de uma sequência de branqueamento com relação à polpa kraft foi sempre sugerida por vários autores.

Pela adição do peróxido, a queda de alvura que usualmente ocorre neste estágio, pode ser evitada.

A tabela 13 ilustra o efeito da adição de uma pequena quantidade de peróxido no caso de branqueamento de polpa kraft obtida de uma mistura de Eucalipto e pinus radiata. O peróxido permite à quantidade de ClO_2, introduzido no estágio final da sequência CEDPD ser reduzida.

Table 13
EFFECT OF H_2O_2 ADDED IN THE SECOND EXTRACTION STAGE
Kraft pulp from eucalyptus (70 %) and pinus radiata (30 %) - Kappa No 30.7

Stage	active chlorine or H_2O_2 %	NaOH %	brightness % MgO	Stage	active chlorine or H_2O_2 %	NaOH %	brightness % MgO
C	6.2			C	6.2		
E_1		3.0		E_1		3.0	
D	3.0		85.0	D	3.0		85.0
E_2		0.5		P	0.2	0.6	87.7
D	2.0		92.1	D	0.25		92.2
Brightness after ageing							
24 hr - 105 °C			87.7				87.1
16 hr - 85 °C-87 % RH			80.7				81.3

Stage	Temp. °C	Retention time, hr	Consistency, %	pH Initial - final
C	20	1	3	1.8 - 1.7
E_1	70	2	10	12.1 - 11.4
D	70	3	10	5.3 - 2.4
E_2	50	2	10	11.9 - 11.4
P	70	2	10	11.4 - 11.3

Na tabela 15 encontra-se uma comparação entre as sequências CEDED, CPDPD e DcPDP, usadas com uma polpa kraft de madeiras folhosas diferentes. A vantagem da sequência envolvendo peróxido é clara. Para um número igual de estágios, um grau superior é obtido, tanto antes e depois do envelhecimento. A sequência que inclui um estágio menos, dá um equivalente com alvura muito mais estável. Isto prova que a estabilidade é devida ao fato de que é usado peróxido no estágio final.

Table 15
EFFECT OF H_2O_2 ADDED IN THE SECOND EXTRACTION STAGE
Kraft pulp from mixed hardwoods - Kappa No 23.0

Stage	active chlorine or H_2O_2 %	NaOH %	brightness % MgO	Stage	active chlorine or H_2O_2 %	NaOH %	brightness % MgO	Stage	active chlorine or H_2O_2 %	NaOH %	brightness % MgO
C	5.0			C	4.75			D_c	1.42/3.33		
E		1.8		P_1	0.3	1.7	50.8	P_1	0.6	1.8	62.7
D_1	3.2		80.4	D_1	2.63		86.1	D_1	2.63		88.0
E		0.6		P_2	0.2	0.6	87.9	P_3	0.2	0.6	91.0
D_1	1.6		90.5	D_1	0.6		93.7				
Brightness after ageing 24 hr - 105 °C			84.1				87.2				86.8
16 hr - 85 °C-87 % RH			80.7				84.3				84.3

Stage	Temp. °C	Retention time, hr	Consistency, %	pH initial - final
C	20	2/3	3.5	2.1 - 1.8
D_c	20	1/12 + 7/12	7 then 3	4.5 - 2.0
E	40	1	12	12.0 - 11.2
D_1	70	3	5 or 12	5.0 - 2.2
P_1	70	1	12	11.6 - 10.1
P_2	65	2 1/2	12	11.4 - 10.9
P_3	75	3 1/2	12	11.2 - 10.6

As condições de uso do peróxido na segunda extração alcalina requer um pequeno comentário.

É aceitável que este estágio deve ser efetuado preferivelmente em uma temperatura elevada, 60 a 75ºC, a duração, se necessário, sendo uma função da temperatura. Esta duração pode variar entre 45 minutos e 3 horas. O pH deve ser cuidadosamente checado e deve ser preferivelmente, um pouco maior do que 11,0 no início do tratamento e não deve cair abaixo de 10,2 a 10,5 no fim da operação de branqueamento. A adição de silicato não resulta em melhoria de alvura no segundo estágio de extração alcalina.

Finalmente, o total requerido de peróxido é da ordem de 0,2 a 0,3%.

4 - CONCLUSÕES:

As sequências convencionais para o branqueamento de polpa kraft podem ser melhoradas pela introdução de peróxido nos estágios de extração alcalina.

No primeiro estágio após a cloração, o peróxido possibilita:

- A alvura da polpa ser aumentada ao ponto em que é possível, tanto produzir uma polpa semi-branqueada em dois estágios ou, ocasionalmente, omitir um estágio durante o preparo de polpas com 90º de alvura.
- Para reduzir a coloração nos efluentes no branqueamento.
- Para produzir polpa com nº kappa menor após o segundo estágio, sem incorrer ao mesmo tempo em perda no rendimento.

O total de peróxido a ser introduzido neste estágio alcalino primário, varia, dependendo da natureza da polpa, o grau de cozimento, a natureza do primeiro estágio (cloração simples ou em sequência), bem como o uso ao qual se destina a polpa. Totais entre 0,3 e 0,8% de

tes. Uma característica do branqueamento é o cuidadoso controle do pH. Ele deve ser ajustado para além de 11,0 no início do tratamento e não deve cair muito abaixo de 10,0 no fim da reação, exceto quando o "descoramento do efluente" é mais importante do que a "alvura".

No segundo estágio de extração alcalina, a introdução do peróxido permite ajustes em relação a qualquer defeito ocorrido nos estágios precedentes, ou quando é para ser feita uma redução no total do agente oxidante clorado, subsequentemente usado a fim de obter um determinado resultado. Os totais de peróxido usado na segunda extração são pequenos. Geralmente 0,2 a 0,3% de peróxido é sufuciente. Aí, deve-se tomar muito cuidado no ajuste do pH.

Em ambos os casos, a presença do silicato torna-se supérflua.

O preparo do licor de branqueamento é reduzido a um mínimo. Um tanque de estocagem de material apropriado, uma bomba e equipamento de dosagem para o controle é suficiente.

O uso do peróxido nos estágios de extração alcalina é assim um meio simples e efetivo para melhorar o resultado do branqueamento convencional de polpas kraft.

MÉTODO DE OPERAÇÃO PARA OS TESTES DE BRANQUEAMENTO:

A polpa, reduzida a pequenas partículas conforme é necessário, é colocada em um saco de polietileno, no qual a água e os reagentes químicos são rapidamente introduzidos. O volume e a temperatura são ajustados de modo a levar a polpa à consistência e temperatura necessárias. O saco é cuidadosamente fechado e então vigorosamente massageado, a fim de uniformizar a distribuição dos reagentes na polpa.

O saco é colocado em um banho de água termostaticamente controlado. Após um determinado período, a polpa é retirada do saco, espremida e lavada duas

vezes com uma dada quantidade de água. A segunda água de lavagem é da mesma temperatura como aquela necessária para o estágio seguinte. No fim da sequência de branqueamento, a polpa é tratada com uma solução de dióxido de enxofre.

Os reagentes usados foram comerciais, com excessão do dióxido de cloro. Este foi produzido reagindo ácido clorídrico com clorito. O gás gerado da reação foi recuperado em água destilada fria.

O hipoclorito usado nos estágios H era na forma de hipoclorito de sódio em solução, contendo 90 g/l de cloro ativo.

No texto, todos os totais de reagentes são expressos em % da concentração do produto, exceto no caso do silicato, o qual é expresso como vidro líquido em 38º Bé e o dióxido de cloro e hipoclorito expressos como cloro ativo.

MÉTODOS DE ANÁLISES:

- Formação de folhas da polpa: aparelho RAPID KÖTHEN.

- Alvura: refletância medida em 457 nm em ELREPHO em folhas de 61 g/m^2.

- Teste de envelhecimento:

  Teste seco: as folhas foram colocadas por 24 horas em uma estufa a 105ºC com circulação de ar seco em sílica gel.

  Teste úmido: as folhas foram suspensas por 16 horas sobre uma solução saturada de carbonato de sódio, em uma umidade relativa de 87% e temperatura de 85ºC.

- Número kappa: SCAN C1-59

PERÓXIDOS DO BRASIL

ELIMINAÇÃO DOS ODORES COM

PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H_2O_2)

SUMÁRIO:

O peróxido de hidorgênio, um agente oxidante de limpeza, pode ajudar na eliminação dos odores nauseantes das águas industriais e domésticas. Em climas quentes, onde o sulfeto de hidrogênio é formado facilmente em águas paradas o peróxido de hidrogênio usado em pequenas proporções, assegura excelente resultado desodorenate.

Com o crescimento da vida urbana e industrialização, um tipo especial de poluição está também aumentando e não deve ser subestimado: a poluição de odores. Hoje os ododres nos ataçam mais agressivamente do que antigamente e nos parece mais difícil suportá-los.

Dentre os ododres mais aceitos, estão os odores do sulfeto de hidrogênio (H2S) aminas e mercaptanas.

Se a indústria é responsável pelos odores nauseantes, nós temos pelo menos que admitir que ela não é a única responsável.

Os principais causadores da poluição de odores, são: depósitos municipais de lixo, (com água residual escoando), matadouros, e todo o tipo de sobras animais.

O problema maior é em climas quentes, pelo fato do sulfeto de hidrogênio poder ser formado pelo empoçamento e fermentação da água residual.

O sulfeto de hidrogênio resulta da cecomposição anaróbica do material orgânico, contendo enxofre em grande

papel, indústria textil, petroquímicas, etc...

A fim de eliminar o odor de H_2S, vários produtos foram testados com certo sucesso: cloro , permanganato de potássio, ozonio, ar , sulfato ferrico.

O tratamento com cloro tem a seguinte reação $H_2S + Cl_2 + 2HCl + S$; com montante teórico de Cl_2 sendo de 2 mg por mg H_2S. Mas pelo fato da cloro combinar com outras substâncias presentes na água residual, o montante é normalmente maior.

Em relação com o problema da poluição, o peróxido de hidrogênio tem qualidades excepcionais.

líquido quase incolor e sem cheiro, inflamável e miscível à água em todas as proporções.

agente de oxidação altamente eficiente que libera a água e o oxigênio.

produto antiséptico, não tóxico, com algumas propriedades bacterianas.

Não é possível considerar o peróxido de hidrogênio como um agente universal para a eliminação de odores, isto por razões técnicas e econômicas. Cada caso deve ser estudado, afim de determinar a viabilidade de condições. Daremos apenas algumas indicações, com respeito às aplicações já existentes para a eliminação dos odores H_2S.

Na Flórida, (USA), uma cidade está usando H_2O_2 para a eliminação de odores de sulfeto nas instalações de

Na alemanha, testes tem sido feitos por uma empresa Associada à Peróxidos do Brasil, com águas de curtume. A quantidade de H202 requerida é determinada por filtração com permanganato de potássio. Cinco minutos de cionada a quantidade necessária, de H202 (215 ml/ de H202 por litro de água residual sendo H202 numa concentração de 35%) o intenso odor do sulfeto de hidrogênio, já havia desaparecido depois de 30 minutos. Com uma redução no montante de H202 (0,5 ml H202) a eliminação de H2S ocorreu depois de 30 minutos mas não foi possível eliminar os outros componentes.

Em bases práticas, a quantidade requerida de H202 35% é normalmente numa extensão de 0,5 para 2 p.p.m. dependendo do tipo de água a ser tratada.

OBSERVAÇÃO: O peróxido de hidrogênio pode ser também usado para desodorização e descolorização de águas residuais de fossas sépticas eventualmente com uma aglomeração de agentes.

OBS. As informações contidas neste boletim, são dadas de boa fé, e se propõem apenas a informar, sem garantia. Não podemos de forma alguma nos responsabilizar pelo uso das [illegible].

EXAME DAS MISTURAS DE H2O2 - silicato 38° Be

	Teor H2O2 g/l	NaOH g/100 g H2O2	pH	Observações
1º) R= H2O2 =1/1 silicato	425	-	8,2	gelificação depois ± 10'
	315	-	8,6	gelificação depois ± 10'
	235	-	9,0	gelificação depois ± 10'
	110	-	9,3	gelificação depois ± 10 h
	425	6,0	9,3	gelificação depois ± 10 h
	315	6,75	9,3	gelificação depois ± 15'
	235	5,0	9,3	gelificação depois ± 45'
	109	3,0	9,3	gelificação depois ± 15 h
	80	-	9,7	depois 18 h não há gelificação
	60	-	9,8	depois 18 h não há gelificação. perda ± 5% H2O2
	40	-	9,9	depois 18 h não há gelificação perda ± 5% H2O2

2º) R=1/2	Teor H2O2	pH	Observações
	109	10,0	Depois de 1 h 15' início da gelificação depois de ± 3 h gelificação
	80	10,0	Depois de 15 a 18 h: gelificação
	70	10,0	Depois 15 a 18 h : gelificação
	60	10,0	Depois 15 a 18 h: turvação
	50	10,1	Depois 15 a 18 h: solução normal perda H2O2 5%
3º) R=1/3	80	10,3	Depois 1 h 30': gelificação
	70	10,3	Depois 2 h turvação - gelificação ± 10h
	60	10,3	Depois 3 h solução normal. Gelificação ± 10h
	50	10,3	Solução turva depois 18h; perda H2O2 ± 10%
	40	10,3	Solução normal depois 16h perda H2O2 ± 10%
4º R=1/5	110	10,5	Gelificação depois 10'

ÁGUAS RESIDUAIS - BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO - H_2O_2

PERÓXIDOS DO BRASIL

RESUMO:

Independente de suas já conhecidas qualidades como agente branqueador, especialmente para algodão, o peróxido de hidrogênio apresenta características interessantes com relação a águas residuais na fabricação de tecidos. Um licor branqueador com peróxido de hidrogênio, comparado à soda cáustica ou a um licor alvejante com clorito de sódio ou mesmo com ácido peracético, tem menos D.B.O.
Acrescentando, o peróxido de hidrogênio contribui para clarear os líquidos residuais, deixando o efluente final, quase incolor.

A Laporte Industries Ltd., companhia associada à Peróxidos do Brasil e a Luton Sewage Works (Inglaterra), estudaram os efluentes na Indústria do Algodão, com vários licores branqueadores.

O controle do D.B.O. nas águas residuais das indústrias de algodão, impede a origem de:

a) Impurezas naturais da fibra, como ceras, gorduras, substâncias pécticas, hemiceluloses e nitrogênicas.

A impureza natural contribui de 10 a 30% do total, enquanto que os quimicais contribuem de 90 a 70%.

Os efluentes de fabricação, normalmente compreendem licores altamente alcalinos, como os obtidos nas autoclaves convencionais e licores redutores utilizados nos processos de tingimento, ou outros redutores ou ácidos.

Num branqueamento típico de tecidos, empregando a sequência convencional cozimento cáustico/hipoclorito, o efluente predominante é alcalino com alto valor de DBO e de permanganato.

Uma causa importante do aumento do D.B.O. vindo dos quimicais utilizados na indústria têxtil, é o amido.

Em algumas fabricações, ele representa mais de 50% do total D.B.O. A quantidade D.B.O. resultante do amido é substancialmente reduzido, quando aplicado o processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio, eliminando o cozimento cáustico sob pressão. Neste caso, a conversão parcial do amido para uma forma solúvel ocorre "insitu" durante o branqueamento, resultando um efluente final, quase que incolor.

O quadro nº 1 mostra o índice de D.B.O. nos processos principais que contribuem para a poluição total nos setores de branqueamento de uma fábrica mediana.

QUADRO 1 - "Population Equivalents" dos Efluentes

	lb D.B.O. por 100 lb tecidos	lb D.B.O. por 7,000 tecidos	"Population equivalents" por 7,000 lb tecidos
enzimas	1.8	126	1,008
degomagem com persulfato de amônia	1.0	70	560
soda cáustica	4.4	308	2,464
branqueamento com peróxido	0.6	42	336

Nota: "Population Equivalents", cada pessoa numa área drenada é considerada como contribuidora de 0.125 lb D.B.O. por dia.

A comparação entre D.B.O. total produzido pelo processo de degomagem com enzima seguido do cozimento alcalino e da degomagem com persulfato seguido do branqueamento com peróxido, mostra a diferença entre 434 lb D.B.O. e 112 D.B.O. para uma carga de tecidos pesando um pouco mais de 3 toneladas.

A vantagem do uso da solução branqueadora com H_2O_2 em relação a outros banhos é mostrada no quadro 2.

QUADRO 2- Análise típica de efluente de cozimento alcalino e licores branqueadores

	D.B.O p.p.m.	KMnO4 (4h)	solidos totais p.p.m.	cinza p.p.m.	extrato de eter p.p.m.	pH
Soda caustica	10,440	3,800	31,300	12,600	300	12.60
Peroxido de Hidrogenio	1,500	509	11,800	4,100	64	9.20
Clorito de sodio 3 g/l	2,300	484	15,100	5,900	190	3.75
Acido peracetico	3,820	566	6,500	1,600	60	4.50

O interesse do uso do H2O2 foi confirmado numa experiência prática feita por Luton Sewage Works, usando os seguintes licores:

a) efluente de um processo de cozimento alcalino na autoclave

b) efluente com processo de branqueamento com perôxido de hidrogenio.

Ambos os efluentes são obtidos pelo tratamento de tecidos similares num autoclave e cada efluente após a diluição em água domástica, foi passado num filtro percolador de uma estação experimental.

O quadro 3 mostra os resultados.

QUADRO 3 - Efluentes de Filtro Percolador

	Análises do Efluente					
	Licor na entrada 5 dias D.B.O.	5 dias D.B.O.	4 horas P.A.	nitrogenio amoniaco	nitorgenio albuminoide	coloração
Controle Filtro A	175	17.7	9.5	0.8	1.3	0.0
Peroxido Filtro B	252	17.8	15.2	1.1	1.5	0.6
Cáustico Filtro C	347	32.0	31.7	2.5	2.0	2.8

Os resultados mostraram que a presença 2% de liquido cáustico teve um efeito prejudicial no rendimento do filtro percolador maior do que com a mesma quantidade de licor de peróxido.
A agua residual com peróxido, cresceu no valor de permanganato em 36% enquanto que a agua residual sem peroxido cresceu em 240%.

O efeito sobre a cor no efluente tratado, ficou evidenciado. A intensidade de cor na agua residual proveniente do cozimento cáustico, cresceu num fator de 4, enquanto que a cor da agua residual no branqueamento com peróxido, permaneceu imutável.

OBS. As informações contidas neste boletim, são dadas de boa fé, e se propõem apenas a informar, sem garantia. Não podemos de forma alguma nos responsabilizar pelo uso das mesmas.

CENIBRA UFV	Disciplina Branqueamento de celulose	TEC 333

PROVA EXTRA

Celso E. B. Foelkel

Agosto/1978

PROVA EXTRA

1 - Dissertar sobre a sequência de branqueamento CEHED para celulose kraft de eucalipto.
Comentar sobre cada estágio, como p.e., variáveis, condições, princípios teóricos. Comparar esta sequência com cinco outras mais usuais para celulose kraft de eucalipto.

2 - Descrever uma planta química completa, para se suprir os reagentes químicos da sequência da questão 1. Comentar qual deva ser a produção diária de cada tipo de produto e quais as quantidades de cada dos insumos necessários.

O branqueamento CEHED visa trazer uma celulose kraft de eucalipto de número kappa igual a 20 para uma alvura de 92ºGE.

U.F.V. CENIBRA	DISCIPLINA BRANQUEAMENTO DA CELULOSE	TEC 333

PROVA FINAL

NOVEMBRO/1979

01) Explicar porque as reações de descascamento (peeling) não são importantes no processo soda oxigênio.

02) Porque se usa borato de sódio e carbonato de magnésio em branqueamentos com oxigênio

03) Quais são as principais variáveis na primeira etapa de deslignificação do processo oxigênio? Comente sobre as mesmas.

04) Tendo a possibilidade de se introduzir o oxigênio em fábricas já instaladas kraft, quais os pontos que se deveria fazer a mesma, com sucesso. Explique.

05) Diminuindo-se a viscosidade da celulose de um processo kraft onde se usa uma mesma espécie florestal, o que deveria acontecer com as propriedades físico-mecânicas da celulose ?

06) Calcular a alvura inicial de uma celulose, a sua alvura e e número de cor posterior após 2 meses; tendo-se:

a) Alvura após envelhecimento em estufa na produção = 84,0ºGE

b) Número de cor posterior na produção = 1,08

c) $\frac{k}{s}$ = 0,01524

d) Queda de 0,2 pontos no número de cor posterior após 2 meses da produção.