



abcp

Pastas de alto rendimento
branco
Resistência de ruptura
Pasta de sulfato
Pasta de sulfato
Pasta de sulfato

BRANQUEAMENTO DE PASTAS DE
ALTO RENDIMENTO

AUTOR: JOSÉ MANGOLINI NEVES
IPT/CTPC - CENTRO TÉCNICO EM
CELULOSE E PAPEL

BRANQUEAMENTO DE PASTAS DE ALTO RENDIMENTO

RESUMO:

Neste trabalho é feita uma revisão bibliográfica sobre os principais métodos utilizados para o branqueamento de pastas de alto rendimento, contendo informações sobre processos, sobre as variáveis e sobre as características das pastas tratadas. Dá-se ênfase aos processos que usam peróxido e ditonito.

1. INTRODUÇÃO

Pastas de alto rendimento são aquelas produzidas com rendimento na transformação madeira/pasta maior que 80%.

Devido ao tipo de uso a que se destinam (papel imprensa, papéis sanitários, pasta fofa, etc), seu branqueamento deve ser realizado a um custo relativamente baixo e praticamente não deve remover componentes da pasta, o que levaria a uma redução do rendimento.

Como são pastas ricas em lignina, os processos de branqueamento usados são aplicados a elas de modo a só provocar alterações nos grupos cromóforos da lignina, sem removê-los.

Os reagentes empregados nesses processos são de dois tipos:

<u>Oxidantes</u>	<u>Redutores</u>
. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	. Bissulfito de sódio ($NaHSO_3$)
. Peróxido de sódio (Na_2O_2)	. Ditonito ou hidrossulfito de zinco (ZnS_2O_4)
	. Ditonito ou hidrossulfito de sódio (NaH_2O_4)
	. Borohidreto ou tetrahidrob- rato de sódio ($NaHO_4$)

A tabela 1 resume as condições mais comuns para o emprego desses reagentes (1, 2, 4, 5, 6 e 7).

Dentre estes reagentes, os que vêm sendo mais usados tradicionalmente pela indústria são: entre os redutores, os ditonitos e como agentes oxidante, os peróxidos.

O borohidreto de sódio tem recebido considerável atenção nos últimos anos, mas devido ao seu alto custo, ainda não está sendo usado em escala industrial.

TABELA 1: Condições para o emprego de agentes redutores e oxidantes no alveijamento de pastas mecânicas.

REAGENTE	pH	%*	CONSISTÊNCIA (%)	TEMPO (horas)	TEMPERATURA (°C)	INCREMENTO DE ALVURA (Graus)
Redutores						
NaHSO ₃	4,0 - 5,0	2,0	0,5 - 1,0	0,5	60	2 - 3
ZnS ₂ O ₄	4,5 - 6,0	0,5 - 1,0	1,0 - 2,0	0,5 - 3,0	60 - 75	4 - 10
Na ₂ S ₂ O ₄	6,0 - 7,0	0,5 - 1,0	1,0 - 2,0	0,5 - 3,0	60 - 75	4 - 12
NaHO ₄	10,0 - 10,5	1,0	-	-	60 - 70	8 - 10
Oxidantes						
H ₂ O ₂ (Na ₂ O)	10,5	0,5 - 1,5	1,0 - 20	2 - 3	50 - 70	10

* Porcentagem em relação à massa seca da pasta

2. ALVEIJAMENTO COM PERÓXIDO (AGENTE OXIDANTE)

2.1. Informações Gerais

As pesquisas sobre alveijamento de pastas com peróxido iniciaram-se por volta de 1900, mas só começou a ser aplicado em escala comercial por volta de 1940 (4).

Com a instalação em 1943 da primeira fábrica com alveijamento por peróxido, sua utilização industrial cresceu rapidamente, principalmente no que se refere ao alveijamento de pastas mecânicas (4).

Os peróxidos empregados no alveijamento são: o de hidrogênio e o de sódio.

O mais provável é que o mecanismo de alveijamento seja efetuado através da dissociação da molécula de peróxido no licor utilizado (1, 3, 4 e 5). Acredita-se que a dissociação iônica do peróxido de hidrogênio se dá da seguinte forma:



Observa-se que a velocidade do alvejamento deve aumentar com o pH, já que o íon hidropéroxido (OOH^-) é o oxidante que atua.

Nesse tipo de alvejamento da pasta, a reação de oxidação da lignina compete com várias outras reações, entre elas a de decomposição do íon hidropéroxido formando oxigênio(1):

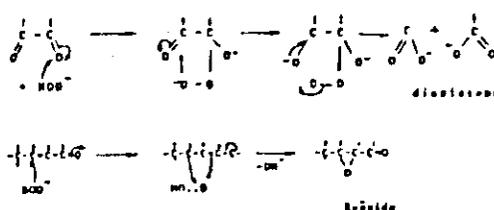


Esta reação também pode ocorrer enquanto o licor está estocado, enfraquecendo o poder oxidante da solução. De um modo geral, ela é catalisada por íons metálicos, que possuem vários níveis de oxidação, como o ferro, o manganês e o cobre(1, 5). Existem enzimas (catalises), provenientes de bactérias presentes na madeira, que também catalisam esta reação(1, 5).

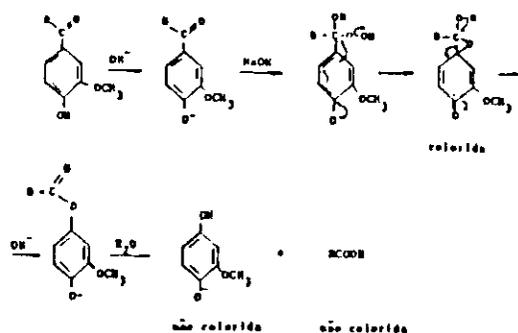
2.2. Reações do Peróxido com a Lignina

Segundo Glerer & Imsgard(8), as reações do peróxido de hidrogênio com a lignina em meio alcalino provocam, essencialmente, a alteração de estruturas cromofóricas. Considera-se desprezível a degradação da lignina e a formação de novos cromóforos, apesar de parte do peróxido se decompor formando oxigênio e oxidantes mais ativos (OH^- e O^- radicais livres), que podem causar a reversão de cor e a própria degradação da lignina, sendo conveniente a adição de estabilizadores ao peróxido.

Como exemplo de forma de ataque do ânion hidropéroxido tem-se sua ação sobre as estruturas carboxílicas conjugadas da lignina:



Em exemplo, dado por Reeves e Pearl(9) tem-se o ataque em meio alcalino do íon hidropéroxido sobre as ligações tipo cetona da lignina, formando intermediariamente o epóxido.



2.3. Variáveis do Processo de Alvejamento com Peróxido

2.3.1 Nível de peróxido aplicado

Para as pastas de alto rendimento (mecânica, termomecânica, soda a frio, sulfito neutro semiquímica) a aplicação do peróxido geralmente é de 0,5 a 5% sobre a massa de pasta seca.

O ganho em alvura obtido varia com o tipo de madeira e com o processo empregado, mas de um modo geral é da ordem de 10%.

Um aumento na quantidade de peróxido aplicada corresponde a um aumento na alvura final; bastante intenso no início do processo, mas decresce a partir da aplicação de mais de 2% de peróxido sobre a massa seca de pasta (1).

A dosagem deve ser feita de modo a garantir a presença de peróxido residual no final do branqueamento. Se todo o reagente for consumido, o meio alcalino (pH 10) e a temperatura elevada ($60^{\circ}C$) provocarão reversão da cor.

2.3.2. Efeito do pH

A formação do íon hidroperóxido (OOH^-) é favorecida pelo aumento do pH. Entretanto, também as reações de reversão da alvura e formação de cor o são. Geralmente, um pH inicial de 10 a 10,5 é considerado ideal (4).

2.3.3. Efeito da consistência da pasta

Para um mesmo nível de peróxido, a alvura final da pasta é tanto maior quanto maior for a consistência. As consistências mais utilizadas estão na faixa de 3 a 20% (5).

2.3.4. Efeitos do tempo de reação e da temperatura

A velocidade de transformação dos cromóforos é maior no início da reação e decresce lentamente, sendo favorecida pelos aumentos de: pH, concentração de peróxido e pela temperatura(10). Normalmente, o tempo de reação utilizado é de duas horas, a temperaturas de 60 a 70°C.

2.3.5. Efeitos da estabilização do peróxido

O peróxido decompõem-se facilmente tornando necessária a adição de compostos que estabilizem a solução alvejante ou que protejam a celulose, evitando sua degradação(1, 4, 5).

Os principais tipos de estabilizantes são: o silicato de sódio, o sulfato de magnésio e os agentes quelantes.

O silicato de sódio age, ao mesmo tempo, como tampão e como estabilizador do peróxido. Como estabilizador sua ação é a de inativar traços de contaminantes metálicos e como tampão libera hidróxido de sódio para o sistema, evitando uma queda do pH durante o branqueamento. Geralmente emprega-se de 3 a 5% de silicato(40⁰Be) sobre a massa de pasta seca.

O sulfato de magnésio deve ser aplicado, na proporção de 1% sobre o teor de silicato de sódio, o que corresponde a 0,05% sobre a massa de pasta seca. Os íons de magnésio favorecem a estabilização do peróxido pela absorção e incorporação de íons metálicos pelo gel de hidróxido de magnésio. Protegem também a celulose e as hemiceluloses do ataque do íon hidroperóxido(11).

Os agentes quelantes são utilizados para inativação dos íons metálicos que catalisam a decomposição do peróxido. O quelante mais utilizado é o sal sódio do ácido dietilenotriaminopentacético (Na₅DTPA).

2.4. Processo de Branqueamento com Peróxido

Os processos de branqueamento com peróxido dividem-se conforme a consistência da pasta utilizada(1, 5).

O branqueamento a baixa consistência(3 a 6%) é usado quando se deseja aproveitar as instalações já existentes. O processo descontínuo consiste na mistura da solução à pasta e posterior retenção da mesma em tambores ou holandesas. Em processo contínuo, a solução é

misturada à pasta, sendo depois bombeada para uma torre de fluxo ascendente.

O branqueamento a média consistência (10 a 18%) é, geralmente, contínuo. A solução de branqueamento é adicionada à pasta e, após a homogeneização em roscas misturadoras, vai para uma torre de fluxo descendente, sendo em seguida diluída, neutralizada e armazenada.

O branqueamento a alta consistência (10 a 18%) é, geralmente, contínuo. A solução de branqueamento é adicionada à pasta dentro de um refinador, utilizado como misturador, passando a mistura para uma torre de retenção, sendo em seguida diluída e neutralizada.

Com a utilização cada vez maior de desfibradores na produção de pastas mecânicas, a tendência é adaptar os processos de branqueamento a este equipamento, de forma a se obter alvuras mais elevadas, sem custo adicional considerável (12, 13). Com este método, ao mesmo tempo que os cavacos vão sendo desfibrados, a pasta formada vai sendo alvejada. O alveamento é favorecido pela capacidade de mistura que o desfibrador oferece, assim como pela temperatura gerada durante o desfibramento. Como a consistência de desfibramento está entre 20 a 25%, este fator também favorece o alveamento da pasta. Entretanto, exige a utilização de segmentos de disco confeccionados com aço inox para minimizar o efeito dos metais sobre a decomposição do peróxido.

Um outro método de alveamento de pasta mecânica é o de dois estágios, combinando, seqüencialmente, o uso de peróxido e de ditionito. No tratamento inicial da pasta é preferível o uso do peróxido, conseguindo-se um aumento de até 15 pontos na alvura inicial da pasta. Utilizando-se ditionito primeiro não se consegue ganhos tão altos de alvura (1). A carga de reagentes é da ordem de 2 a 3% de peróxido (sódio ou hidrogênio) e 1% de ditionito (sódio ou zinco).

3. ALVEJAMENTO COM DITIONITO (AGENTE REDUTOR)

3.1. Informações Gerais

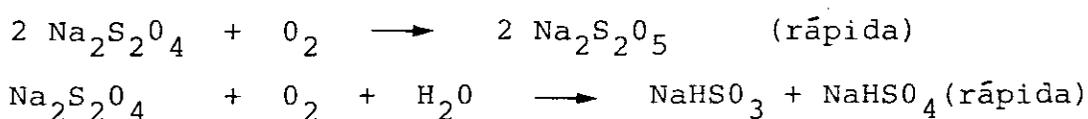
A ação redutora do ditionito (ou hidrossulfito) já era conhecida pela indústria textil, antes de ser utilizado na indústria de celulose.

Atualmente ele é utilizado principalmente no alveamento de pastas mecânicas, tanto sal de sódio como de zinco. Até pouco tempo, o mais usado era o de zinco, pois apresenta a vantagem de poder ser fabricado no local de alveamento, a partir de zinco em pó e dióxido de enxofre. Entretanto, devido a toxidez que zinco confere ao efluente, tornando-o nocivo aos peixes, tem forçado a uma utilização maior do sal de sódio(16).

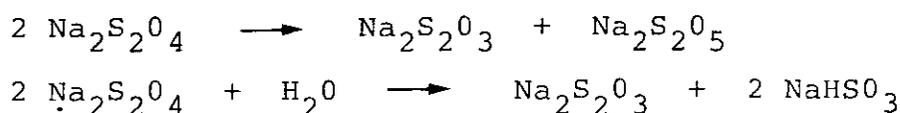
Os ditionitos são facilmente oxidados pelo oxigênio e devem ser ministrados a frio na pasta, na ausência de ar(2,6).

Em presença de ar podem ocorrer as seguintes reações que competem com aquela que provoca o alveamento da pasta:

a) Oxidação



b) Desproporcionamento



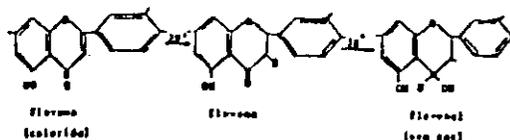
3.2. Reações com a lignina

O poder redutor máximo do ditionito ocorre quando há sua dissociação completa, que se dá em pH entre 5,5 e 6,5. Isto se dá conforme a seguinte equação(14,15).



Entretanto, esta reação nem sempre é completa, restando algum poder redutor na forma de SO_2 , o que contribui para prevenir a reversão de alvura.

O efeito alvejador dos ditionitos consiste, provavelmente, na redução de estruturas quinolitídicas aos fenóis correspondentes. Como por exemplo, tem-se abaixo a redução de uma flavona, estrutura típica existente na lignina, a flavonol.



3.3. Variáveis do Processo

3.3.1. Nível de ditionito aplicado

O maior ganho de alvura (até 10 pontos) é conseguido utilizando-se o reagente na proporção de 0,5 a 1% sobre a massa seca de pasta. A dosagem acima desses valores não produz aumento significativo da alvura.

3.3.2. Nível de adição do agente quelante(6)

Na faixa de pH 4,0 a 7,0, os ditionitos reduzem ferro III a ferro II, o qual pode ser reoxidado pelo oxigênio do ar, colorindo as pastas mecânicas e diminuindo sua alvura.

Agentes quelantes, tais como o tripolifosfato de sódio, o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) e o ácido etilenodiaminopentacético (DTPA) são os agentes quelantes mais utilizados por sequestrarem os íons fêrricos (Fe^{+3}), inibindo o desenvolvimento de cor. Aplicações de cerca de 0,2 a 0,5% sobre o peso seco da pasta já são suficientes.

3.3.3. Efeito da temperatura e do tempo de reação

Os melhores resultados são obtidos a temperaturas elevadas (60 a 75°C). Em temperaturas inferiores tornam-se necessário aplicar maior quantidade do reagente para se atingir a mesma alvura (1, 6).

Dependendo do tipo de equipamento e da temperatura do processo, o tempo de retenção (ou de reação) varia de meia a duas horas. Com tempos muito longos há perigo de reversão de alvura, mesmo com ausência de ar (1, 6).

3.3.4. Efeito da consistência

Geralmente emprega-se a pasta na consistência em que ela sai da área de fabricação da pasta ou seja, em torno de 3 a 5%, pois o custo de concentração não se justifica. Além disso, pastas mais concentradas apresentam-se mais livres à entrada de ar, o que pode reduzir muito a eficiência do agente redutor (6).

3.3.5. Efeito do pH

Com hidrosulfito de zinco os melhores resultados são obtidos na faixa de pH de 5,0 a 5,5, isto quanto a adição do redutor está na ordem de 0,5 a 1% sobre o peso seco da pasta.

Com hidrosulfito de sódio os melhores resultados são obtidos em pH de 6 a 7.

3.4. Processo

O ditionito pode ser adicionado diretamente na cuba do desfibrador de pedra ou pode ser adicionado em um tanque com compartimento e circulação forçada, onde a pasta entra ainda quente após a moagem. As desvantagens desta técnica são a presença de ar e a mistura nem sempre é homogênea, levando a um maior consumo de ditionito.

Um sistema mais eficiente é aquele onde a pasta, após ter sido misturada com o agente quelante e com vapor de aquecimento, passa por uma coluna de pré-retenção que permite a alimentação do ditionito à pasta, aplicado por meio de uma bomba de mistura. Após isto, a pasta passa por uma torre de retenção de baixa consistência com fluxo ascendente.

4. COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS

Os processos de alvejamento da pasta utilizando agentes redutores são muito utilizados, principalmente naquelas pasta de espécies de madeiras que não respondem bem ao tratamento com peróxido, como é o caso do pinho. Ainda o agente redutor mais utilizado é o ditionito ou hidrosulfito de zinco, sendo preferido ao de sódio por ser fácil sua preparação na própria planta de alvejamento.

Entretanto, o rigor com que vem sendo tratado o problema de contaminação de efluentes tem levado as indústrias a preferir o uso de processos que utilizem agentes oxidantes no alvejamento da pasta.

Os peróxidos, além de alvejarem a pasta, contribuem também para reduzir o nível de poluentes dos efluentes.

Um grama de peróxido de sódio equivale, em oxigênio ativo, a 1,19g de peróxido de hidrogênio à concentração de 35% ou a 0,84g de peróxido a 50% mais 1,03g de soda cáustica. O peróxido de sódio, embora seja mais eficiente, ele não é utilizado sozinho, pois facilmente excederia o nível de álcali requerido pelo processo e haveria necessidade de se adicionar H_2SO_4 para corrigir o pH.

A utilização cada vez maior de desfibradores, seja atmosféricos

seja pressurizados, nos processos de produção de pasta mecânica, mais a facilidade com que estes equipamentos podem ser usados como misturador, não havendo necessidade de se aplicar capital para a construção de tanques e torres, tem posto ainda mais em evidência os processos de alvejamento que utilizam peróxido.

Uma outra vantagem que este tipo de alvejamento apresenta é que ao se desfibrar madeira e ao mesmo tempo alvejar a pasta, consegue-se também reduzir o consumo específico de energia necessário ao desfibramento da pasta, tornando o custo de produção desta mais baixo.

5. BIBLIOGRAFIA

01. ARMSTRONG, A.D. Bleaching mechanical pulp. In: MACDONALD, R.G. & FRANKLIN, J.N., ed. The pulping of wood. 2ed. New York, McGraw Hill, 1969. v.1. p. 191-225.
02. GAVELIN, N.G. Science and technology of mechanical pulp manufacture. New York, Lockwood, 1966.
03. RAPSON, W.H.; WAYMAN, M.; ANDERSON, C.B. Hydrosulphite and peroxide bleaching of nine pure species groundwoods. Pulp Pap. Mag. Can., 66(5):T255-T271, May, 1965.
04. O'NEIL, F.W.; SARKANEN, K.; SCHUBER, J. Blanqueo. In: LIBBY, C.E., ed. Ciencia y tecnologia sobre pulpa y papel: pulpa. México, Ed. Continental, 1969. v.1., p.427-59.
05. ANDREW, D.H. & SINGH, R.P. Peroxide bleaching. In: SINGH, R.P.; ed. The bleaching of pulp. 3.ed. Atlanta, Tappi Press, 1979. cap. 8, p.211-53 .
06. KISE, M.A. Bleaching with reductive agents. In: SINGH, R.P., ed. The bleaching of pulp. 3.ed. Atlanta, Tappi Press, 1979. cap.9, p.255-73.
07. PARSONS, J.L. Pulp bleaching In: BRITT, K.W., ed. Handbook of pulp and paper technology. New York, Reinhold, 1964. cap. 10, p. 266-95.
08. GIERER, J. & IMSGARD, F. The reactions of lignins with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media. Sven. Papperstidn., 80(16) : 510-18, Nov. 1977.
09. REEVE, R.H. & PEARL, I.A. Reaction products formed upon the alkaline peroxide oxidation of lignin-related model compounds. Tappi, 48(2): 121-25, Fev. 1965.
10. LUNDQUIST, M. Kinetics of hydrogen peroxide bleaching of mechanical pulp. Sven. Papperstidn., 82(1): 16-21, Jan. 1979.
11. DEFAYE, J. & GADELLE, A. Magnesium salts in the alkaline-oxygen degradation of cellulose. Pulp. Can., 75(11):50-3, 1974.
12. RYRBERG, K.G. TMP refiner bleaching books promising. Pulp Pap. Intern., 20(6): 47-9, 53, June, 1978.

13. LORAS, V. Brightening of thermochemical pulp. *Tappi*, 59(11): 99-101, Nov. 1976.
14. FLEURY, R.A. & RAPSON, W.H. Characterization of chromophonic groups in groundwood and lignin model compounds by reaction with specific reducing agents. *Pulp Pap. Mag. Can.*, 69(5):62-8, Mar. 1968
15. POLIM, J. & RAPSON, W.H. Effects of bleaching agents on the absorption spectra of lignin in groundwood pulps: Part 1 - Reductive bleaching. *Pulp Pap. Mag. Can.*, 72(3):69-80, Mar. 1971.
16. LORAS, V. Bleaching of mechanical and chemimechanical pulp. *Sven. Papperstidn.*, 84(14): 36-8, 41, 44-5, Oct. 1981-

BRANQUEAMENTO DE PASTAS DE ALTO RENDIMENTO BRASILEIRAS COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

*Renato Gamoeda
Carlos Augusto Amaral Santos
Peróxidos do Brasil Ltda.*

INTRODUÇÃO

O aumento dos custos industriais e a falta de madeira em alguns países, bem como sérios problemas econômicos enfrentados por outros, aumentaram o interesse nas pastas de alto rendimento em geral.

A utilização das mesmas, entretanto, esteve algumas vezes limitada devido às suas relativamente baixas propriedades físico-mecânicas, baixa alvura e estabilidade de alvura final.

Com o passar do tempo, uma série de tratamentos químicos, bem como o desenvolvimento de novos processos envolvendo também aspectos mecânicos, serviram para aumentar progressivamente a aceitação destes tipos de pastas e, hoje, já são consideradas como "AS PASTAS DO SÉCULO XXI".

Para branqueamento das pastas de alto rendimento mantendo suas características originais, existem dois processos industriais bem aceitos no mundo inteiro: hidrossulfito de sódio e H_2O_2 . Os dois são reagentes químicos que preservam a lignina, requisito básico para o branqueamento de pastas de alto rendimento. Podem ser usados conjuntamente, H_2O_2 seguido de hidrossulfito de sódio, como mostram séries de estudos realizados no passado e dados obtidos de vasta experiência industrial.

O branqueamento com H_2O_2 , de uma maneira geral, é, em condições econômicas internacionais, mais caro que aquele com hidrossulfito de sódio, se considerarmos níveis baixos de alvura, porém, é indispensável para se obter níveis elevados.

Baseados nesta constatação, dirigimos nossos esforços para analisarmos as variáveis envolvidas nos processos conhecidos de obtenção de pastas de alto rendimento branqueadas a níveis elevados de alvura, para madeiras brasileiras.

BRANQUEAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Nos últimos anos, não se pode deixar de notar a fantástica evolução mundial no setor de produção de pastas de alto rendimento.

O que aconteceu neste tempo com relação ao branqueamento destas pastas com H_2O_2 ?

Quais são estas pastas de alto rendimento sobre as quais falamos no momento?

Até alguns anos atrás, a maior parte das pastas de alto rendimento era produzida pelo processo de moinho de pedra e uma parcela muito pequena em refinadores.

Hoje, fruto da evolução mencionada anteriormente, encontramos uma série muito grande de processos de produção destes tipos de pastas, dentre os quais destacamos:

1. Pasta mecânica de moinho;
2. Pasta mecânica de moinho pressurizado;
3. Pasta mecânica de refinador;
4. Pasta termomecânica;
5. Pasta quimo-termomecânica;
6. Pasta quimo-mecânica.

Existem algumas outras que são derivações destes processos e que tornariam esta lista sensivelmente maior, já que cada produtor de equipamentos adota um nome especial para descrever seu processo de produção de pastas.

É importante destacarmos que todos estes tipos de pastas, sejam eles mais antigos ou mais novos, são possíveis de serem branqueados com H_2O_2 , pois o interesse cada vez maior é se obter alvuras elevadas que possibilitem uma aproximação com as pastas químicas branqueadas.

A primeira aplicação industrial do H_2O_2 como agente de branqueamento para pastas de alto rendimento remonta ao ano de 1941. Com o passar do tempo, ocorreu a evolução dos conceitos e da tecnologia envolvendo este processo, sendo, hoje, reconhecido como um agente químico moderno adaptado às novas exigências.

Existem alguns fatores que afetam o branqueamento com H_2O_2 , dentre os quais destacamos os seguintes e que serão, no decorrer do trabalho analisados individualmente:

1. Relação H_2O_2 : alcalinidade total
2. Consistência
3. Temperatura
4. Tempo de retenção
5. Contaminação de íons metálicos

1. Relação H_2O_2 : alcalinidade total

Os produtos químicos que compõem normalmente a solução de branqueamento são os seguintes:

- A. Peróxido de Hidrogênio: H_2O_2
- B. Soda Cáustica: NaOH
- C. Silicato de Sódio: Na_2SiO_3
- *D. Pentacetato de dietileno-triamina (DTPA) - Tetracetato de etileno-diamina (EDTA)
- *E. Sulfato de Magnésio: $MgSO_4$ (sal de Epsom)

*Opcionais

A soda cáustica é a fonte de alcalinidade juntamente com o silicato de sódio, que além de contribuir com parte da alcalinidade total (o silicato 38°Bé tem um teor de álcali de 11% expresso como NaOH), também tem um efeito estabilizante, minimizando a decomposição do H_2O_2 pela ação dos íons de metais pesados. O silicato forma, com estes íons, silicatos de metais pesados que afetam menos o branqueamento com H_2O_2 ou os adsorve nos flocos de silicato de cálcio ou magnésio formados com estes íons provenientes da madeira e da água do sistema. No passado, acreditava-se que a ação do silicato de sódio seria propor-

cionalmente melhor à quantidade utilizada deste produto. Entretanto, se comprovou que a formação excessiva de silicato de cálcio é prejudicial aos equipamentos, em geral causando sérios problemas de incrustação aos mesmos.

Hoje, existe uma tendência à redução do silicato de sódio, substituindo-o por outros produtos que apresentem custos equivalentes e a mesma eficiência, porém este binômio até agora não foi alcançado.

Existe, para cada tipo de pasta, uma relação ótima H_2O_2 : alcalinidade total que deve ser determinada experimentalmente e tem grande influência nos resultados do branqueamento, como mostra a figura 1. Uma vez determinada esta relação, os efeitos do branqueamento começam a aparecer como veremos a seguir nos resultados da figura 2, onde destacamos o consumo semelhante de H_2O_2 nas diferentes porcentagens aplicadas.

A tabela 1 mostra o efeito sobre as propriedades físico-mecânicas de pastas branqueadas com H_2O_2 , com destaque à melhoria das mesmas, causadas pelo branqueamento.

Uma técnica antiga, e que serve para demonstrar que uma formulação adequada de branqueamento com H_2O_2 é muito importante, é o sistema de branqueamento em "spray", onde após doze dias de estocagem algumas amostras ainda mostravam residual de H_2O_2 , tendo ganhos de alvura consideráveis (tabela 2).

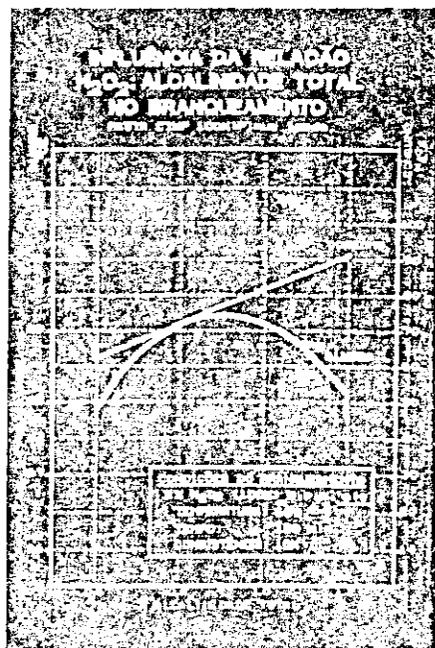


figura 1

Quando se utiliza o peróxido de hidrogênio, é crônica comum que basta se lograr um pH de 10,5 a 11,0 usando uma certa quantidade de silicato de sódio, completando a formulação com soda cáustica. O que acontece é que ao se fazer isto está se desprezando o efeito de "buffer" do silicato de sódio e não se agregam álcali suficiente para a ativação do peróxido de hidrogênio e conseqüente geração do íon perhidroxilo.



tabela 1

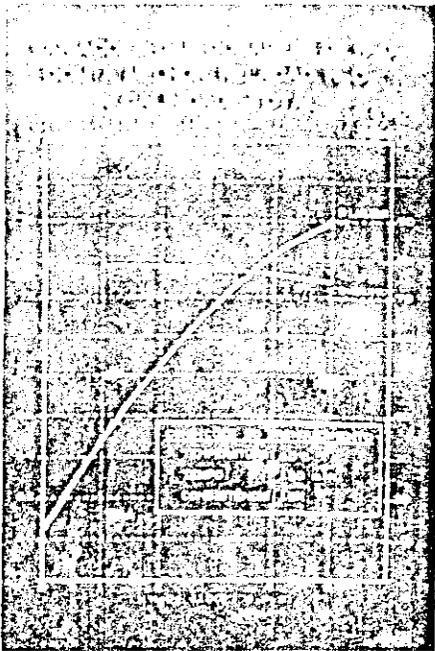


figura 2

BRANQUEAMENTO COM H₂O₂ PELO SISTEMA "SPRAY" DE UMA PASTA MECÂNICA DE PASTA SÓLIDA

Alcalinidade	Temp. 1	Temp. 2	Temp. 3	Temp. 4	Temp. 5
100% (12)	1.0	1.2	1.3	1.4	1.5
100% (13)	1.1	1.3	1.4	1.5	1.6
100% (14)	1.2	1.4	1.5	1.6	1.7
100% (15)	1.3	1.5	1.6	1.7	1.8
100% (16)	1.4	1.6	1.7	1.8	1.9
100% (17)	1.5	1.7	1.8	1.9	2.0
100% (18)	1.6	1.8	1.9	2.0	2.1
100% (19)	1.7	1.9	2.0	2.1	2.2
100% (20)	1.8	2.0	2.1	2.2	2.3
100% (21)	1.9	2.1	2.2	2.3	2.4
100% (22)	2.0	2.2	2.3	2.4	2.5
100% (23)	2.1	2.3	2.4	2.5	2.6
100% (24)	2.2	2.4	2.5	2.6	2.7
100% (25)	2.3	2.5	2.6	2.7	2.8
100% (26)	2.4	2.6	2.7	2.8	2.9
100% (27)	2.5	2.7	2.8	2.9	3.0
100% (28)	2.6	2.8	2.9	3.0	3.1
100% (29)	2.7	2.9	3.0	3.1	3.2
100% (30)	2.8	3.0	3.1	3.2	3.3

tabela 2

2. Consistência

Desde os anos 60, a prática comum de branqueamento com H₂O₂ consiste em sistemas industriais à média consistência (10-12%). A idéia de sua utilização à alta consistência, ou seja, níveis superiores a 25%, assusta em função dos custos aparentemente elevados em termos de investimentos.

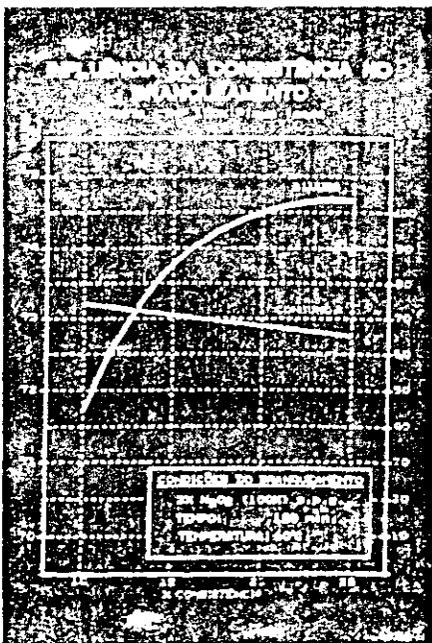


figura 3

As figuras 3 e 4 demonstram que o branqueamento com H₂O₂ em consistências elevadas é quimicamente mais eficiente do que os realizados em baixa ou mesmo média consistências, possibilitando com isto, além da redução do custo químico, também uma significativa redução no consumo de vapor e consequentemente energia durante o branqueamento. Na maioria dos casos, a redução dos custos operacionais compensa este investimento adicional.

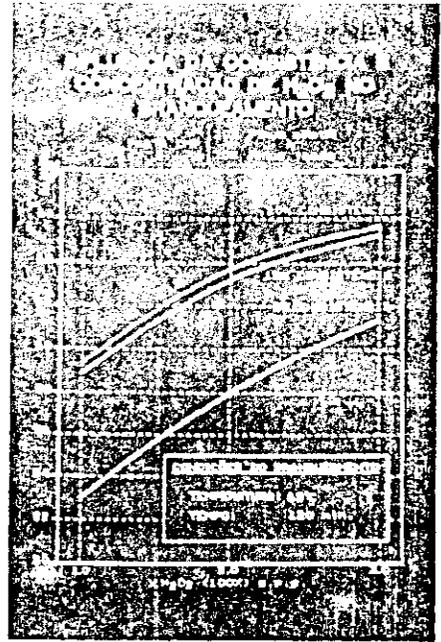


figura 4

3. Temperatura

A temperatura é outro aspecto importante a ser destacado. Existe uma tendência a se acreditar que elevando-se pura e simplesmente a temperatura pode-se auxiliar o branqueamento com H₂O₂. Isto não é verdade se forem mantidos inalterados outros parâmetros, como por exemplo, o nível de alcalinidade, tempo de retenção e consistência.

A figura 5 mostra que apesar de haver um maior consumo de H₂O₂ houve um sensível decréscimo da alvura causada pela elevação da temperatura.

Não afirmamos que não se possa ultrapassar os 60-65°C indicados na figura 5 e sim que qualquer alteração em condições de branqueamento deve ser precedida de análises dos demais parâmetros envolvidos e citados anterior-

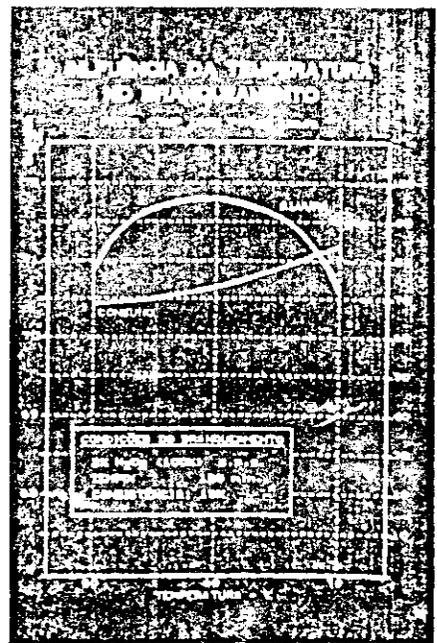


figura 5

mente. No que se refere a branqueamento de pastas de alto rendimento, é importante lembrarmos que os agentes alcalinos são mais danosos à pasta principalmente em condições de temperatura elevada.

4. Tempo de retenção

Esta variável é também muito importante e não deve ser colocada em segundo plano. A figura 6 mostra que a maior parte do branqueamento de uma pasta CTMP 100% de Pinus taeda, nas condições indicadas, ocorreu nos primeiros 60 minutos, havendo ganhos não significativos de alvura nos períodos posteriores analisados. Destacamos a elevação do consumo de H₂O₂, que poderia significar um melhor desempenho deste branqueamento sem que, entretanto, haja ocorrido benefícios em termos de alvura.

Este é outro aspecto que também deve ser analisado, dentro do princípio de equilíbrio ou correspondência das variáveis até agora analisadas.

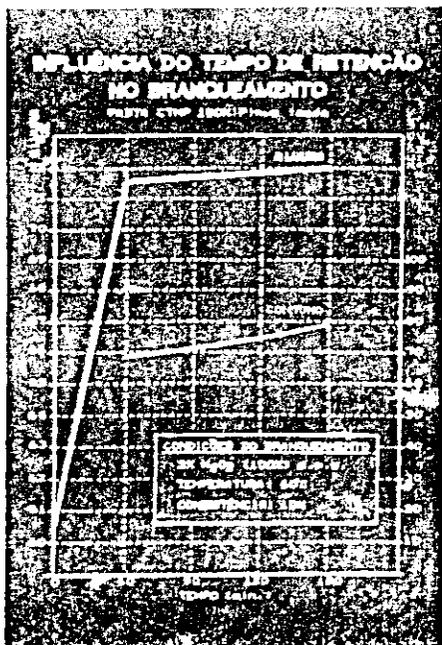


figura 6

tabela 3

Elas são reações que ocorrem em paralelo com a reação básica de formação do íon perhidroxilo e, dependendo do nível de contaminação, o equilíbrio pode ser desviado para estas reações, causando sérios danos ao processo de branqueamento, como se pode ver na tabela 4 onde o efeito de cada íon foi analisado isoladamente. Destacamos o efeito do manganês e do ferro como sendo os piores. Alguns pesquisadores relacionam a cor amarelada ou mesmo avermelhada da pasta final a estes elementos.

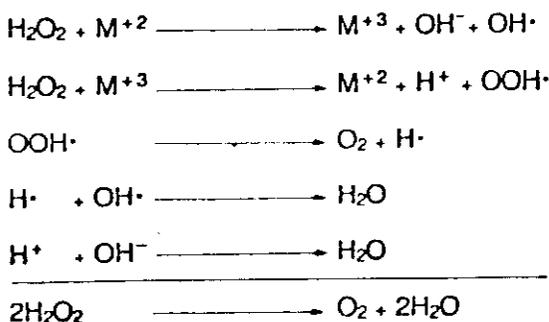
tabela 4

5. Contaminação de íons metálicos

Este é sem dúvida o aspecto mais importante do branqueamento com H₂O₂, já que a ação de alguns íons metálicos é muito prejudicial ao mesmo.

A primeira indicação da ação negativa dos íons metálicos no processo de branqueamento é uma decomposição rápida do H₂O₂. (O mesmo ocorre com relação ao hidrossulfito de sódio)

Muitas vezes esta contaminação é proveniente da própria madeira, como mostramos na tabela 3, onde são comparados diversos tipos de pastas, de diferentes procedências. As reações de decomposição do H₂O₂, causadas por estes elementos são as seguintes:



Tentando minimizar estes problemas é que se recomenda a utilização de um agente sequestrante. O mais eficaz, devido à sua excelente ação, em um intervalo de pH que vai de ácido até alcalino, é o pentacetato de dietileno-triamina (DTPA), não excluindo entretanto, o tetracetato de etileno-diamina (EDTA).

Hoje em dia, existe uma tendência a se utilizar o agente sequestrante na fase de impregnação de pastas TMP ou CTMP na forma de um pré-tratamento, aproveitando facilidades existentes em algumas unidades industriais. Os íons metálicos são tratados, sendo eliminados, em grande parte, no sistema de depuração e engrossamento anteriores ao branqueamento. Não se exclui, entretanto, o uso combinado destes produtos na impregnação e na solução de branqueamento.

Ainda considerando o aspecto de pré-tratamento, outro possível ponto de adição de agentes sequestrantes é o tanque de extração de latência existente após os estágios de refino e antes do sistema de depuração, onde a pasta pode se encontrar em baixa consistência e será engrossada posteriormente para ser branqueada com H₂O₂.

Cabe-se observar entretanto que é prática usual retornar o filtrado destes engrossadores à área de polpação, como medida de redução da poluição ambiental, conservação do calor e redução do consumo específico de água por tonelada de pasta. Com o passar do tempo, os agentes sequestrantes adicionados no sistema perdem seu poder de se-

questrar íons metálicos não desejados e os devolve ao sistema, agravando o problema. Alguns destes íons agem também como nutrientes para bactérias, gerando um outro efeito colateral negativo. Portanto, não é recomendável fechar demasiadamente os circuitos de água.

Na tabela 5 mostramos as condições dos pré-tratamentos realizados no decorrer deste estudo e cujos resultados podem ser vistos nas figuras 7, 8, 9, 10, 11 e 12.

CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA A REALIZAÇÃO DOS PRÉ-TRATAMENTOS

PRE-TRATAMENTO	TEMPERATURA	TEMPO	VELOCIDADE	CONCENTRAÇÃO	PH	CONDIÇÃO	RESULTADO
1	20°C	10 min	100 rpm	10 mg/l	7,0	1	100%
2	20°C	10 min	100 rpm	10 mg/l	7,5	1	100%
3	20°C	10 min	100 rpm	10 mg/l	8,0	1	100%
4	20°C	10 min	100 rpm	10 mg/l	8,5	1	100%
5	20°C	10 min	100 rpm	10 mg/l	9,0	1	100%
6	20°C	10 min	100 rpm	10 mg/l	9,5	1	100%
7	20°C	10 min	100 rpm	10 mg/l	10,0	1	100%
8	20°C	10 min	100 rpm	10 mg/l	7,0	2	100%
9	20°C	10 min	100 rpm	10 mg/l	7,5	2	100%
10	20°C	10 min	100 rpm	10 mg/l	8,0	2	100%
11	20°C	10 min	100 rpm	10 mg/l	8,5	2	100%
12	20°C	10 min	100 rpm	10 mg/l	9,0	2	100%

tabela 5

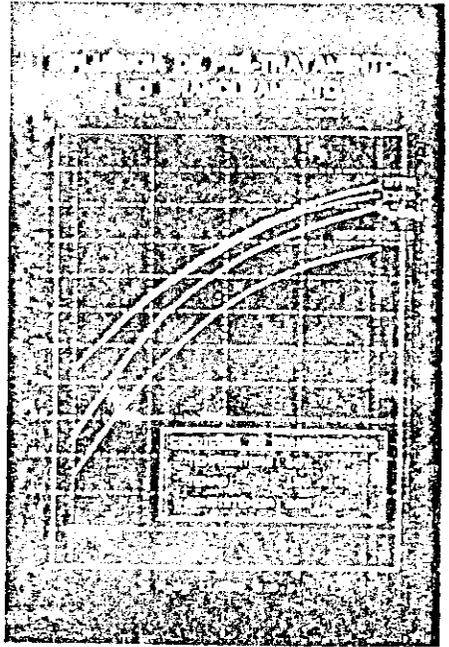


figura 9

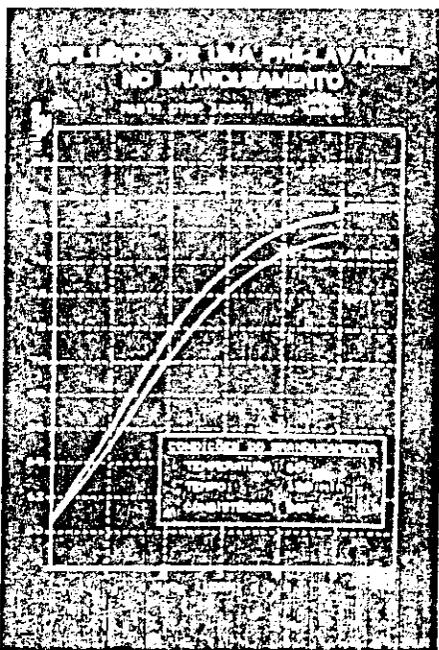


figura 7

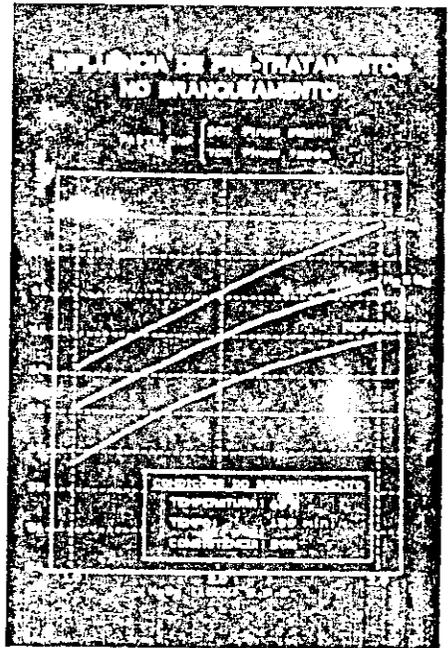


figura 10

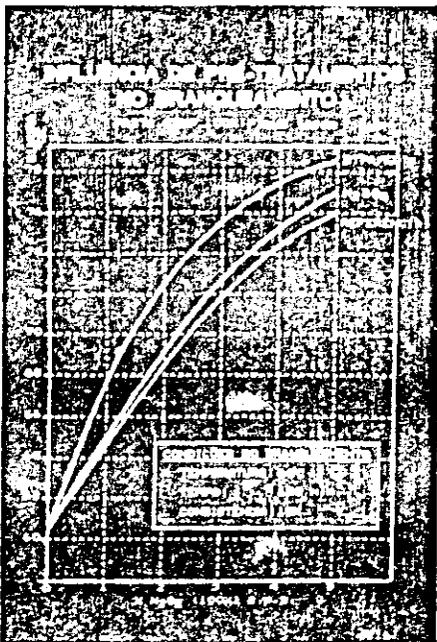


figura 8

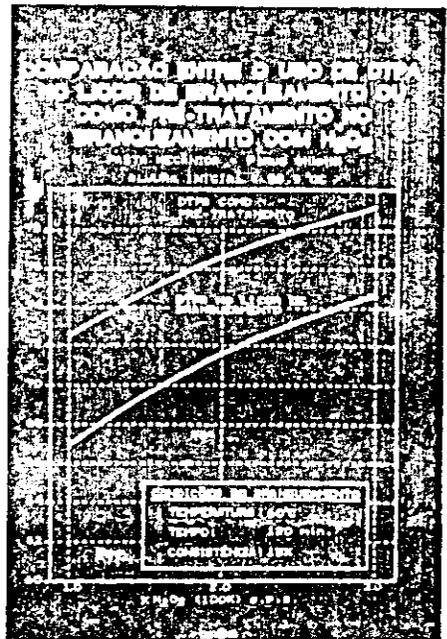


figura 11

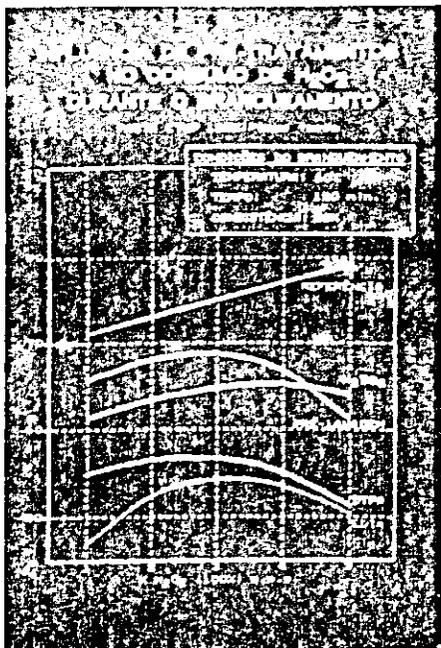


figura 12

Começamos por uma simples pré-lavagem (figura 7) sem agentes sequestrantes e, em seguida, passamos a analisá-los em particular. Uma simples lavagem anterior ao branqueamento apresenta uma influência na alvura final. Isto se deve em parte à eliminação de alguns contaminantes metálicos, de componentes de madeira solúveis em água e de residuais de produtos químicos usados na impregnação dos cavacos (CTMP).

O uso de agentes sequestrantes específicos (DTPA e EDTA), bem como do ácido sulfúrico, são mostrados nas figuras 8 e 9 em um branqueamento com H_2O_2 de uma pasta CTMP 100% de Pinus taeda em diferentes consistências. Houve uma melhora na alvura final de aproximadamente 2 a 3 pontos quando utilizou-se os agentes sequestrantes e de um ponto em média quando usou-se o ácido sulfúrico.

Os resultados foram ainda melhores, como mostra a figura 10, quando dois pré-tratamentos foram aplicados a uma pasta CMP (30% Pinus elliotti, 70% Pinus taeda), antes do branqueamento com H_2O_2 . A melhora da alvura final foi de 5 a 6 pontos no caso do DTPA e de 2 a 3 pontos para o ácido sulfúrico. Existem indicações de que o uso do DTPA como pré-tratamento dá melhores resultados do que o mesmo utilizado na solução de branqueamento (figura 11). Porém, este efeito pode estar relacionado ao fato que em escala industrial o pré-tratamento ocorre em pontos do sistema em que a consistência é baixa, sofrendo a pasta um posterior engrossamento antes de ser branqueada em alta consistência com H_2O_2 . A elevação da consistência elimina, juntamente com o filtrado, íons metálicos sequestrados e outros componentes da madeira solúveis em água, caracterizando uma pré-lavagem que também beneficia o branqueamento com H_2O_2 , como já vimos anteriormente.

EQUIPAMENTOS INDUSTRIAIS

Concluindo que o branqueamento com H_2O_2 é quimicamente mais efetivo quando realizado em alta consistência, muitas perguntas relativas a eventuais processos industriais surgem. Não é fácil concluir dentre as inúmeras possibilidades em termos de equipamentos e tecnologias existentes atualmente, uma vez que todos apresentam aspectos positivos e negativos. Estes últimos variam desde as próprias características técnicas dos equipamentos, dentre as quais destacamos a baixa eficiência e o fator investimentos elevados.

Uma decisão deve ser tomada baseando-se não somente no fator alvura mas também nas propriedades físico-mecânicas das pastas, relacionadas com a sua utilização final.

Nos itens anteriores analisamos muitas variáveis que afetam o branqueamento com H_2O_2 e, baseados nos resultados encontrados, proporemos uma instalação industrial básica que engloba os pontos positivos, relacionados ao branqueamento com H_2O_2 , encontrados nas diferentes etapas deste trabalho e que, somados, influem sobremaneira para que um melhor rendimento deste seja alcançado. Esta unidade consiste das seguintes etapas:

- Depuração pós-refino

Tem como função limpar a pasta antes que esta atinja a unidade de branqueamento com H_2O_2 . Normalmente, esta etapa está localizada imediatamente após um tanque de remoção de latência que trabalha a baixa consistência. Alguns autores consideram que esta remoção apresenta alguns aspectos positivos ao branqueamento com H_2O_2 . Este tanque está situado após as etapas de refino e servem como ponto de pré-diluição da pasta a ser depurada em consistências ainda mais baixas.

Após o sistema de depuração normalmente existe um engrossador para elevar a consistência das pastas a níveis médio ou alto com o seu conseqüente deságue, configurando-se assim uma etapa de pré-lavagem.

- Elevação da consistência

Consiste de um sistema engrossador que, dependendo das características estabelecidas para o processo, eleva a consistência da pasta proveniente da depuração aos níveis desejados para o branqueamento com H_2O_2 . Como vimos anteriormente, este branqueamento é quimicamente mais eficiente a consistências elevadas. Esta unidade deve contar com um engrossador que possibilite atingir níveis de consistências superiores a 25%, não se esquecendo, entretanto, de considerar o fator "freeness" da pasta a ser produzida.

Alguns destes equipamentos apresentam um filtrado com características que possibilitam seu aproveitamento no final do branqueamento com H_2O_2 , sem que haja grande prejuízo da alvura final da pasta obtida, já que apresenta como característica básica um teor de sólidos em suspensão inferior a 0,05%. Seu deslocamento para o final do processo, e não para a área de polpação, evita o possível efeito da perda de ação dos agentes sequestrantes que, com o passar do tempo, tem como conseqüência a possível proliferação de bactérias. Além disto, mantém as frações mais finas da pasta em mistura com as outras, evitando um acúmulo de finos no sistema de águas, que tantos problemas causam ao branqueamento com H_2O_2 . Esta observação é feita, como já citamos anteriormente, porque existe uma tendência das fábricas fecharem progressivamente seu circuito de águas, como forma de reduzir seu consumo específico por tonelada de pasta, conservar a energia e reduzir a poluição ambiental.

- Mistura H_2O_2 /Pasta em alta consistência

A mistura da solução de branqueamento contendo H_2O_2 à pasta é realizada em alta consistência em um misturador que deve apresentar as seguintes características:

- 1 - Os pedaços de pasta resultantes devem ser os menores possíveis para aumentar sua superfície de exposição à solução de branqueamento, facilitando as condições de mistura.
- 2 - Os pedaços de pasta produzidos devem ser bastante homogêneos para que a solução de branqueamento se distribua por igual.

3 - O misturador não deve contar as fibras ou alterar as propriedades da pasta.

Como não condições são encontradas em alguns equipamentos que foram originalmente desenhados para secagem de pastas pelo processo de "flash drying". São compostos de dois discos, sendo o superior fixo e o inferior rotatório, apoiado em um eixo vertical. A pasta é introduzida pelo centro. A abertura entre os discos pode ser ajustada de acordo com o fluxo de massa e alguns destes misturadores podem processar pasta até 55% de consistência (figura 13). A pasta, saindo deste equipamento, vai direto para a torre de branqueamento.

A vantagem da utilização destes misturadores é que evitam sucessivas etapas de diluição e engrossamento existentes em alguns processos industriais utilizados atualmente.

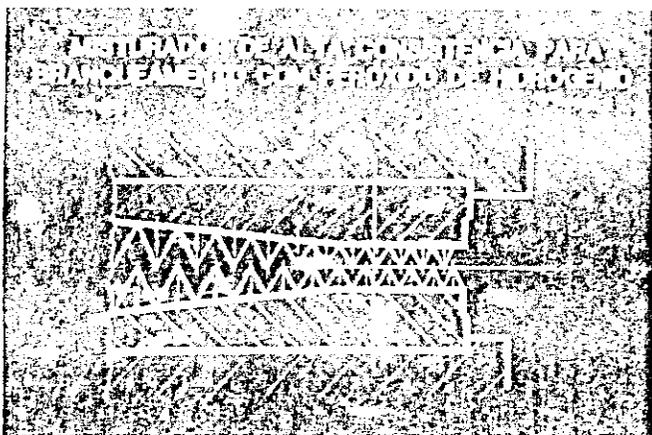


figura 13

- Sistema de recepção, preparação e dosificação da solução de branqueamento

Completando a parte de instalações industriais, mostramos alguns sistemas de recepção, preparação e dosificação da solução de branqueamento contendo H_2O_2 . A figura 14 mostra um esquema geral de recepção e preparação dos produtos químicos. Todos os produtos que são utilizados no branqueamento com H_2O_2 direta ou indiretamente, como o H_2SO_3 , estão representados esquematicamente. Eles são dosados em um tanque de mistura em cascata ou compartimentado, nas proporções pré-estabelecidas de cada reagente. Deste tanque, são transferidos para um menor, próximo à área de branqueamento, e daí são enviados ao

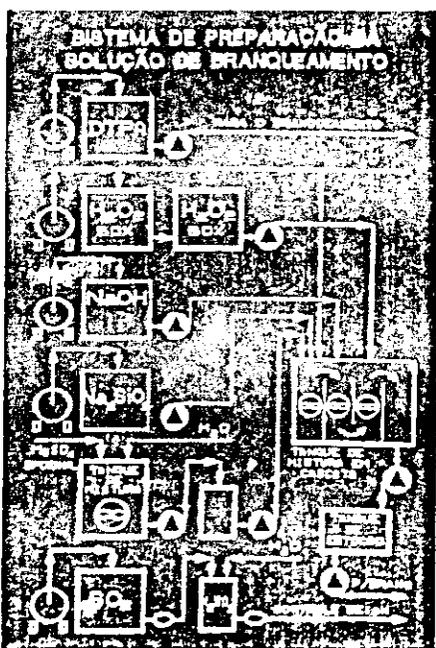


figura 14

ponto de adição existente. A figura 15 mostra detalhes do tanque compartimentado usado para misturar os produtos químicos, bem como a ordem de adição dos mesmos. Outro sistema de preparação da solução de branqueamento que pode ser considerado é o de bombas dosificadoras com o número de cabeçotes suficientes para todos os produtos químicos a serem utilizados no branqueamento e que passariam por uma câmara de mistura antes de atingir a área de produção, como mostra a figura 16.

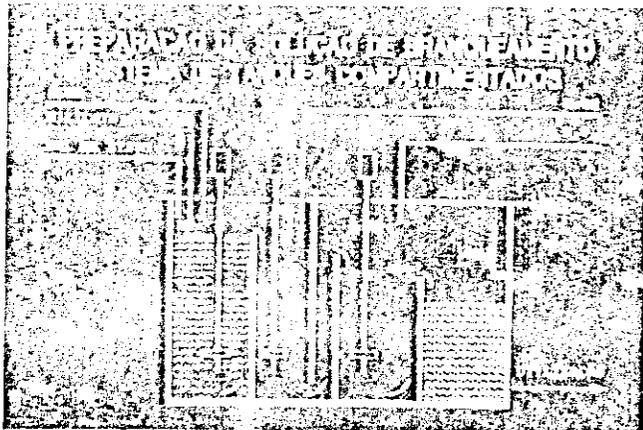


figura 15

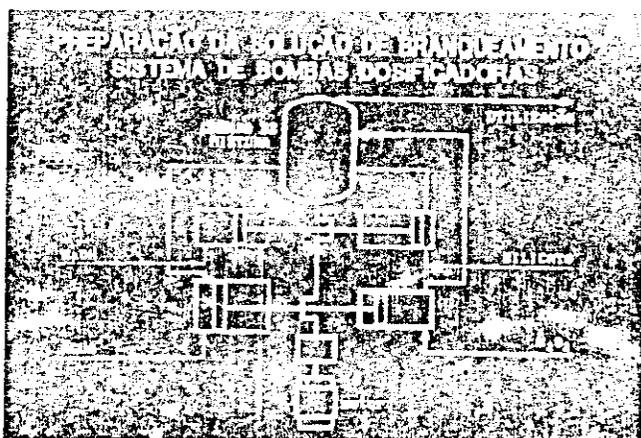


figura 16

Devemos lembrar, entretanto, que os materiais de construção dos elementos que estejam em contato com o H_2O_2 ou com a solução de branqueamento contendo este produto deverão ser constituídos dos seguintes materiais:

1. Aço inoxidável 316, 321.
2. Alumínio de 99,5% de pureza.
3. Polietileno de alta densidade (PAD) - para tanques de estocagem até $10 m^3$.
4. PVC com fibreglass para tanques de estocagem até $10 m^3$.
5. Teflon, polietileno, polipropileno para juntas, anéis e diafragma.

CONCLUSÕES:

Existem muitas vantagens relativas ao uso do H_2O_2 no branqueamento de pastas de alto rendimento, porém, podemos também destacar alguns aspectos contrários, tais como:

- **Investimento maior** para se obter uma unidade de branqueamento eficiente. Um sistema de alta consistência é mais caro do que um de média consistência, mas a economia no custo químico é significativa, se baseada na melhor eficiência deste tipo de operação, o que viria possibilitar um retorno mais rápido do investimento total.

- **Aumento no BOD** devido à remoção de alguns componentes da madeira solúveis em álcali.

Contrapondo-se a estes pontos negativos destacamos as seguintes vantagens provenientes da utilização do H_2O_2 :

- O branqueamento com H_2O_2 **conserva o alto rendimento** das mesmas e não afeta suas propriedades físico-mecânicas essenciais. Todavia, reduz um pouco mais a opacidade das mesmas se compararmos ao branqueamento com hidrossulfito de sódio.

- Possibilita **ganho de alvura superior** ao proporcionado pelo hidrossulfito de sódio.

- Confere à pasta uma **melhor estabilidade da alvura final**.

- O H_2O_2 adapta-se melhor a branqueamentos em média e alta consistência possibilitando com isto uma **significativa redução no consumo de vapor** e conseqüentemente energia para o branqueamento.

- Melhora as ligações entre as fibras aumentando com isto o **rendimento da máquina de papel**.

- **Melhora a limpeza da pasta** resultante do branqueamento da sujeira da madeira (Ex. casca).

- **Melhora o branqueamento de palitos** existentes na pasta.

- **Melhora a remoção do "pitch"** principalmente se houver uma lavagem posterior ao branqueamento. Com isto melhora também a absorvência da pasta.

- **Melhora as características de impressão** principalmente se o papel final se destinar a processos de impressão em "off-set", "roto" ou "letterpress".

Branqueamento com Peróxido de Hidrogênio

Resumo

A utilização do Peróxido de Hidrogênio na indústria de polpa química está aumentando, na medida em que um maior número de fábricas familiariza-se com sua versatilidade. O trabalho de desenvolvimento do uso de Peróxido de Hidrogênio na descolorificação de resinas alcalinas continua a gerar um interesse cada vez maior. Constata-se que uma fábrica pode reduzir os custos e evitar maiores dispêndios de capital, produzindo ao mesmo tempo uma polpa de qualidade, através da substituição parcial do Dióxido de Cloro por Peróxido de Hidrogênio. O uso criterioso de Peróxido de Hidrogênio numa fábrica de celulose pode ser comprovadamente benéfico, não somente aprimorando o rendimento da instalação de branqueamento, mas também auxiliando a redução dos problemas de poluição do ar e da água.

R. R. Kindron (USA) Technical Advisor
Peróxidos do Brasil Ltda.

Introdução

Existem atualmente 22 fábricas norte-americanas que utilizam o peróxido de hidrogênio para branquear polpa química. Além disso, há pelo menos mais uma dúzia delas avaliando as vantagens de seu uso.

São muitas as razões pelas quais uma fábrica pode optar pelo uso do peróxido de hidrogênio na sequência de branqueamento. A motivação principal refere-se a economia (Tabela 1). Com um sistema de branqueamento operado adequadamente, uma fábrica poderá reduzir não somente os custos químicos, mas também os custos de vapor. Para as fábricas com capacidade limitada de geração de dióxido de cloro, o peróxido de hidrogênio oferece um método viável de aumentar a produção de polpa branqueada, sem detrimento de sua qualidade. O peróxido de hidrogênio, por sua própria natureza, constitui-se num produto químico não poluente, não contribuindo para a poluição do ar e da água. Pelo contrário, dependendo do estágio ou estágios da sequência de branqueamento em que é utilizado, o peróxido poderá baixar o nível de cloro no efluente, podendo também ser usado para reduzir a cor do efluente da instalação de branqueamento. Para as fábricas com modelo antigo de unidades de geração de dióxido de cloro, o uso de peróxido na sequência de branqueamento pode inclusive ajudar a polpação kraft, reduzindo assim a poluição atmosférica.

A flexibilidade da operação de branqueamento aumenta, quando a fábrica possui a disponibilidade de um estágio de peróxido. Finalmente, em algumas instalações a qualidade da polpa branqueada pode ser aprimorada pela substituição parcial ou total de um estágio de branqueamento com hipoclorito, por peróxido de hidrogênio.

Reações

A característica pouco comum do peróxido de hidrogênio é demonstrada pela diversidade de mecanismos de reação aos quais o mesmo pode ser submetido. Dependendo das condições, o peróxido pode se submeter tanto a reações de ionização, como a reações radicais (Tabela 2).

O mecanismo de ionização da equação (1) mostrando a formação do ion peroxidrilo (OOH⁻) está sendo pesquisado no momento, tendo em vista sua ampla aceitação como o agente ativo de branqueamento. Os outros mecanismos (2 a 4) não contribuem para o branqueamento, pelo contrário, representam as reações de decomposição em cadeia do peróxido de hidrogênio.

O peróxido de hidrogênio é levemente ácido, mas possui baixo pH. Sob estas condições, somente uma pequena quantidade de peróxido de hidrogênio será ionizada para formar o ion peroxidrilo. A ionização pode ser incrementada mediante elevação da temperatura, mas é significativamente acelerada ao se elevar a alcalinidade do sistema, conforme demonstrado pela equação (5).

Os cálculos efetuados por Martin (1), indicam que, num pH 10,5, menos de 10% do peróxido está presente como ion peroxidrilo. À medida em que a alcalinidade é aumentada, o equilíbrio do sistema é deslocado para a direita até que, num pH 12,5, cerca de 90% do peróxido transforma-se em ion peroxidrilo.

Ao se utilizar o peróxido de hidrogênio numa sequência de branqueamento de polpa química, o pH inicial ideal oscilará normalmente entre 9,5 e 10,5. Utiliza-se normalmente o hidróxido de sódio para fornecer a alcalinidade necessária na obtenção de um branqueamento eficaz. Antigamente, incluía-se também uma certa quantidade de silicato de sódio na formulação de branqueamento, para auxiliar na estabilização do peróxido de hidrogênio e contribuir um pouco com a alcalinidade necessária. Atualmente, as fábricas que utilizam peróxido e usam sistemas de recuperação do licor de branqueamento contínuos, acreditam, na sua maioria, que o silicato é desnecessário. A polpa que entra no estágio de peróxido tem normalmente baixo teor de contaminação por ions de metais pesados, em razão dos estágios anteriores de branqueamento, de forma que não é necessária nenhuma estabilização da solução de branqueamento com peróxido.

Entretanto, nos casos em que tanto a polpa como a água industrial contiverem níveis significativos de um ou mais ions catalisadores de metais pe-

TABELA 1
Por que usar Peróxido de Hidrogênio?

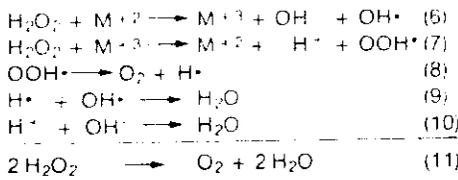
Economia	
01 - Economia de custos químicos	
02 - Economia de vapor	
03 - Aumento do rendimento específico da instalação de branqueamento	
04 - Controle da poluição	
a. Fluvial	
b. Atmosférica	
05 - Flexibilidade da instalação de branqueamento	
06 - Aprimoramento da qualidade da polpa branqueada	
07 - Minimização das oscilações de alvura na instalação de branqueamento	
08 - Redução da produção fora de especificação	
09 - Economia potencial de capital	
10 - Aprimoramento da estabilidade da alvura	

TABELA 2
Reações do Peróxido de Hidrogênio

$H_2O_2 \rightleftharpoons OOH^- + H^+$	(1)
$H_2O_2 \rightleftharpoons OH + OH$	(2)
$H_2O_2 \rightleftharpoons OOH^* + H^*$	(3)
$H_2O_2 \rightleftharpoons OH^* + OH^*$	(4)
$H_2O_2 + OH^- \rightleftharpoons + H_2O + OOH^-$	(5)

sados, por ex.: Mn, Cu, Fe, Co, etc., o sistema poderá ser estabilizado com um quelato tal como o sal penta-sódico do ácido dietileno triamina pentacético (DTPA). Se existir contaminação por ions de metais pesados, o peróxido poderá ser decomposto em água e oxigênio, conforme demonstrado na Tabela 3.

TABELA 3
Decomposição do H₂O₂



Processo

Os processos de branqueamento com H₂O₂ compreendem geralmente 3 categorias básicas:

- 1 - Estágio Final
- 2 - Estágio Intermediário
- 3 - Aplicação Especial

Estágio Final

Entre todas as possíveis áreas de aplicação de H₂O₂, a utilização em estágio final é, provavelmente, a melhor compreendida pela maioria das pessoas. O tratamento final com peróxido é usualmente adotado para se obter alguns pontos de alvura e melhorar a estabilidade da alvura final da polpa. A Tabela 4 apresenta algumas opções de sequência. Preferivelmente, o branqueamento com peróxido é efetuado numa torre de branqueamento que propicia melhor controle de tempo de retenção, temperatura e consistência. Já que a maioria dos estágios de branqueamento incluem também um lavador de polpa ao seu final, não é normalmente necessário terminar o tratamento com peróxido com uma etapa de neutralização para reduzir o pH final ao nível normal de operação da fábrica.

Em alguns casos, é possível utilizar a torre de estocagem de polpa de alta consistência no tratamento final com peróxido. Existem limitações que devem ser consideradas ao se planejar este tipo de operação. Uma vez que a maioria das torres não é projetada para branqueamento, poderá ocorrer intenso afunilamento podendo resultar na retenção variável da polpa tratada com peróxido.

TABELA 4
Peróxido como Estágio Final

CEHH	→	CEHP
CEHH	→	C(E/H)HP
CEHD	→	C(E/H)DP
CEHD	→	CEHDP
CEDED	→	CEDEDP
CEHED	→	CEHEDP

Alem disso, é comum retirar a polpa da torre em proporções diferentes, resultando novamente na retenção variável da polpa tratada com peróxido. Na maioria das fábricas, a polpa vai para a estocagem a aproximadamente 120°F (49°C) ou menos. Assim, é

normalmente necessário um maior tempo de retenção, em relação ao branqueamento em torre, para se obter o resultado desejado.

Por fim, uma vez que o branqueamento com peróxido é executado a um pH de 9.5 a 10.5, serão necessários alguns meios para reduzir o pH ao nível normal da fábrica. Isto poderá ser efetuado ou com a adição de ácido sulfúrico, (solução aquosa de SO₂) ou bisulfito de sódio no ponto de sucção da bomba de transferência de polpa do tanque de alta consistência.

Estágio Intermediário

A utilização de peróxido de hidrogênio como estágio intermediário pressupõe seu uso numa etapa que não a primeira ou a última de uma sequência de branqueamento em múltiplos estágios, conforme apresentado na Tabela 5. Isto significa que o H₂O₂ será utilizado numa torre existente, para a substituição parcial do dióxido de cloro.

O H₂O₂ será usado para substituir o hipoclorito, em principio para melhorar a resistência da polpa; principalmente no que se refere à resistência ao rasgo.

TABELA 5
Peróxido como Estágio Intermediário

CEHD	→	C(E/H)PD
CEHEd	→	CEHPD
CEHDEd	→	CEHDPD
CEHDED	→	CEPDED
CEHDED	→	C(E/H)PDED
CEHDED	→	C(E/H)PDPD
CEDED	→	CEDPD

Constatou-se que o peróxido é econômico quando usado como um substituto parcial do dióxido de cloro (2-4). Não se reduzem somente os custos químicos, mas obtém-se também uma economia de vapor. Os resultados de laboratório, confirmados por dados operacionais de diversas fábricas, demonstram que cada libra de H₂O₂ (100%) adicionada ao segundo estágio de extração alcalina, pode substituir um total de duas libras de dióxido de cloro dos estágios D₁ e D₂, quando os últimos três estágios de sequência de branqueamento forem: D₁E₂P D₂. As fábricas que atualmente operam com a sequência de substituição, CE, D, E₂pD₂, estão obtendo uma redução nominal de 25% do dióxido de cloro.

Para ter uma melhor idéia das economias de custo obteneveis pela substituição do dióxido de cloro por peróxido, deverão ser feitas algumas suposições. A maioria das fábricas exis-

tentes na América do Norte relataram custos de produção do dióxido de cloro numa média de US\$0.50/libra. Os custos adicionais de vapor são bastante variáveis, mas atingem uma média de US\$5.00/1.000 libras de vapor. O Chemical Marketing Reporter (22.11.82) registra o preço do H₂O₂ (70%) a US\$0.395 por libra, o que equivale a US\$ 0.564 por libra base 100%. Usando esses custos, as economias de vapor e de produtos químicos podem ser calculadas para uma fábrica que produz 500 toneladas de polpa branqueada seca ao ar. É evidente que as economias de custo deverão ser calculadas segundo as condições de cada fábrica, utilizando custos de produção determinados.

As Tabelas 6, 7, 8 e 9 apresentam os cálculos básicos envolvidos na determinação das economias de custos químicos, para uma substituição de 25% de dióxido de cloro, e as economias de vapor obtidas pela redução da temperatura da torre em 10°F nos estágios D₁, E₂P e D₂. As modificações operacionais são possíveis, uma vez que agora os 3 últimos estágios constituem estágios de branqueamento oxidante. Mantendo-se as metas de alvura final da polpa produzida pela fábrica, com a adição de peróxido torna-se possível iniciar a redução do dióxido de cloro aplicado nos estágios D₁ e/ou D₂. Procedendo-se assim, o residual de dióxido de cloro que permanece após os estágios D₁ e/ou D₂ começará a diminuir. Para manter-se um residual de ClO₂ eficaz, a temperatura de D₁ e/ou D₂ é reduzida, já que a temperatura mais elevada não é mais necessária como uma força motriz para reação do dióxido de cloro. É também possível reduzir a temperatura do estágio E₂P, conforme mencionado anteriormente.

Conforme demonstrado na Tabela 7, uma fábrica produtora de 500 toneladas/dia, que utiliza 25 libras de dióxido de cloro/tonelada, poderia reduzir a exigência diária de dióxido de cloro em 25% ou 3.100 libras/dia, executando uma sequência final (D₁E₂P D₂). O dióxido de cloro assim economizado, poderia ser usado para aumentar o rendimento específico da polpa branqueada em 33% ou 165 ton/dia, se a fábrica tivesse a capacidade física de atingir a produção adicional de polpa. Por outro lado, existem fábricas expandindo ou considerando a expansão da produção de polpa branqueada, mas que estão limitadas pela atual capacidade de geração de dióxido de cloro. Neste caso, a fábrica tem a alternativa de dispender cerca de US\$ 2 milhões para a expansão da capacidade de geração ClO₂, ou muito menos, para implantar um sistema de manuseio e estocagem de peróxido de hidrogênio.

TABELA 6
Caso Hipotético da Fábrica

Produção de polpa branqueada - Ton/Dia AD	: 500
Temperatura da torre °F (D ₁ E ₂ D ₂)	: 170
Uso de ClO ₂ (D ₁ e D ₂) lbs/Ton	: 25
Custo de ClO ₂ /lb (US\$)	: 0.50
Custo de H ₂ O ₂ /lb 100% (US\$)	: 0.56
Custo de vapor US\$/1.000 lb	: 5.00

TABELA 7
Economia de Custos Químicos

Condições de operação inicial (D₁ E₂ D₂)		
• 500 ton/dia/AD	=	12.50/ton
• 25 lbs ClO ₂ /ton a US\$ 0.50/lb	=	
Condições de operação modificada (D₁ E₂/P D₂)		
• Substituição de 25% de ClO ₂ ou 1 lb H ₂ O ₂ : 2 lb ClO ₂	=	US\$ 9.38/ton
• 18.75 lbs ClO ₂ /ton a US\$ 0.150/lb	=	US\$ 1.75/ton
• 3.13 lbs H ₂ O ₂ /ton a US\$ 0.56/lb	=	US\$ 11.13/ton
CUSTO		
Condições de operação inicial		US\$ 12.50/ton
Condições de operação modificada		US\$ 11.13/ton
ECONOMIA		US\$ 1.37/ton

500 ton/dia x 1.37/ton = US\$ 685/dia de economia de custos químicos
 345 dias/ano x US\$ 685 = US\$ 236.325/ano de economia de custos químicos

TABELA 8
Economia de Vapor

$$\text{lbs vapor} = \frac{[(\text{lbs polpa ADT}) (\text{Calor Especifico da polpa ADT}) + (\text{lbs água}) (\text{Calor Especifico da água})] (t_1 - t_2)}{\text{BTU/lb vapor} \cdot (\text{temperatura final da polpa})}$$

- Libras de Vapor = 17/ton/°F a 11% de consistência da polpa
- 10°F de redução de temperatura D₁ (E₂/P) D₂
- 10°F x 17 lbs vapor/ton = 170 lbs vapor/estágio/ton
- 170 lbs de vapor x 3 estágios = 510 lbs vapor/ton
- 510 lbs vapor/ton x 500 ton/dia = 255.000 lbs vapor/dia
- 255.000 lbs vapor x US\$ 0.005/lbs vapor = US\$ 1.275/dia em economia de vapor
- US\$ 1.275/dia x 345 dias = US\$ 439.875/ano em economia de vapor

TABELA 9
Economia total com sequência modificada

Economia de custos químicos	US\$ 236.325/ano
Economia de vapor	US\$ 439.875/ano
	US\$ 676.200/ano

Existem naturalmente as fábricas que não visam aumentar o rendimento específico da polpa. Para estas fábricas, redução de produção de dióxido de cloro deveria auxiliar no aprimoramento da eficiência do gerador e permitir sua melhor manutenção. Por outro lado, existem fábricas que enfrentam problemas no tanto quanto diferentes, relativos ao uso e/ou eliminação dos sub-produtos do gerador de dióxido de cloro. A utilização dos sub-produtos (ácido resultante e/ou boio de sal), pode acarretar problemas de sulfidez na instalação de polpa kraft. O excesso de sulfato resulta em licores de elevada sulfidez, o que pode acarretar problemas de poluição atmosférica. Outras fábricas despejam o excesso de sulfato e enfrentam problemas de poluição fluvial. Para estas fábricas, a sequência D₁ E₂/P D₂ será de extrema importância.

Aplicações especiais do H₂O₂

Existem outras áreas na instalação de branqueamento de polpa química, onde o H₂O₂ pode ser usado com vantagem significativa (Tabela 10). A primeira destas é o uso do H₂O₂ como um agente de deslignificação da massa marrom, antes do primeiro estágio; C, C_D ou D_C na sequência de branqueamento (5-8). Além de se reduzir o número kappa em 17% a 22% para madeira de fibra curta, pode-se reci-

clar o efluente do pré-estágio de peróxido, de volta para as lavadoras da massa marrom, reduzindo assim, em torno de 40% a 50%, a cor do efluente da instalação de branqueamento. Conforme previsto, a utilização de cloro no 1º estágio é diminuída, reduzindo-se a formação de compostos clorados no efluente.

TABELA 10
Aplicações especiais do H₂O₂

CEDED	→	(P) CEDED
CEDED	→	C(E/P)DED
CEDED	→	CEDED(P)*

- * (P) = 1. Branqueamento de polpa em folha (em secadora)
- 2. Branqueamento de polpa em floco (em secadora)

Uma outra variação do uso de H₂O₂ num estágio inicial envolve a sua adição em E₁, em um primeiro estágio de extração alcalina. Utilizando-se 0,5% a 1% de H₂O₂ no 1º estágio de extração, uma operação comercial (9) apresentou uma redução da cor do efluente de E₁ de até 71% e uma redução total de 29 a 40% na demanda subsequente do dióxido de cloro. O uso de H₂O₂ neste estágio da sequência pode reduzir o nº CEK de uma média de 3,6 para a sequência C_PEDED até 2,7 a

2,1 para a sequência C_PE/P DED; dependendo da proporção de adição de H₂O₂ em E₁. Com 0,7% de Peróxido, atingiu-se um nº CEK de 2,5, enquanto que com 1,0% de adição o CEK foi reduzido para 2,1. É evidente que o teor de cloretos no efluente do estágio E/P impede substancialmente sua reciclagem de volta para a lavagem da massa marrom.

Dirigindo-se para o outro extremo da sequência, é possível efetuar um branqueamento com H₂O₂ sem utilizar uma torre. Para tanto, adiciona-se peróxido alcalino à polpa, antes da entrada na secadora. Ocorrerá um certo branqueamento na secadora e o equilíbrio é obtido na polpa enfardada (10). Este tipo de aplicação é interessante para fábricas integradas que comercializam o excesso de produção de polpa branqueada.

Há ocasiões em que uma fábrica não deseja modificar sua atual operação de branqueamento, mas busca obter alguns pontos adicionais de alvura e aprimoramento da estabilidade da mesma na polpa comercializada em fardos. Para estas fábricas, o branqueamento da polpa em secadora pode ser vantajoso, uma vez que o único custo de capital exigido refere-se à estocagem do peróxido e ao equipamento de manuseio, além de um sistema adequado de preparação química. A solução de branqueamento é composta de peróxido de hidrogênio e de tripolisfosfato de sódio. Para este tipo de aplicação o tripolisfosfato de sódio desempenha uma função tripla. O fosfato age como uma fonte de alcali necessária para o branqueamento com peróxido de hidrogênio e é um estabilizador de peróxido. A função final, relativa ao controle do pH da polpa acondicionada, é crítica, para a operação de branqueamento em secadoras. O tripolisfosfato de sódio hidrolisa-se lentamente tornando-se um fosfato de hidrogênio ácido, que reduzirá o pH da polpa embalada para neutro ou levemente ácido. É essencial que o peróxido tenha sido consumido quando o pH do fardo tornar-se ácido, uma vez que é possível ocorrer degradação de celulose com peróxido ácido. Este sistema não é recomendado para branquear camadas de polpa que excedem ao peso básico de 1000 lbs. Embora não haja dificuldade de difusão do peróxido de hidrogênio, torna-se difícil a penetração do alcali em camadas mais espessas. Assim, o peróxido branqueará a superfície alcalina, mas degradará o centro ácido. Normalmente, cerca de 10% ou mais de umidade adicional são necessários para auxiliar na obtenção de uma boa penetração da solução de peróxido de hidrogênio alcalino dentro da camada de polpa. Esta umidade adicional exigirá um incremento extra de calor para secar a manta de polpa dentro do nível padrão, ou seu rendimento terá que ser reduzido. O pequeno número de fábricas que produzem polpa branqueada em flocos, secas em "flash-dried", podem minimizar as dificuldades mencionadas anteriormente, se o ar para o "flash-dried" for aquecido com combustível de baixo teor de enxofre. Os combustíveis que contêm enxofre produzem dióxido de enxofre que reage com o peróxido de hidrogênio, formando ácido sulfúrico, que por sua

vez baixa o pH da polpa. No sistema idealizado de secagem por "flash-dried", usando gás como combustível, a umidade adicional pode ser reduzida até cerca de 5% e ainda manter boa distribuição química através da polpa. Em todo caso, é necessário uma formulação de branqueamento adequadamente balanceada para se obterem resultados ideais.

A aplicação final do peróxido de hidrogênio não se refere ao branqueamento, mas sim ao tratamento do efluente da polpa kraft (11). É notório que o peróxido de hidrogênio encontra ampla utilização no tratamento de águas residuais municipais para controlar os odores de sulfeto. Conforme demonstrado na Tabela 11, o peróxido reage com o sulfeto em um pH neutro até ácido, para formar enxofre, enquanto que o sulfato é formado sob condições alcalinas. As fábricas de polpa kraft de porte médio têm dispendido um capital considerável em instalações primárias, secundárias e terciárias de tratamento de efluentes. Além disso, muitas possuem grandes reservatórios auxiliares. Sob condições ideais, estas instalações controlarão adequadamente o efluente da fábrica.

Entretanto, nenhuma fábrica está suficientemente equipada para funcionar de forma contínua, sob condições ideais de operação. Existem períodos de operação em que ocorre um excesso de despejo ou o controle do sistema de tratamento funciona de forma inadequada. Diante destas circunstâncias, o sistema poderá mudar de condições aeróbicas para anaeróbicas, liberando sulfeto de hidrogênio e causando problemas ambientais. A adição de peróxido de hidrogênio nos reservatórios de sedimentação e auxiliar controlará eficientemente este problema. A proporção de aplicação

de peróxido de hidrogênio deveria ser necessariamente determinada numa fábrica, segundo suas condições específicas.

TABELA 11
Controle de Sulfeto

pH neutro até ácido



pH Alcalino



Equipamentos

Atualmente, a maioria das instalações de branqueamento está equipada com torres revestidas de azulejo e, em alguns casos, com fibra de vidro. Na maioria dos casos, os revestimentos existentes são apropriados para a operação com peróxido de hidrogênio alcalino. Se houver alguma dúvida, deve-se consultar o fabricante das torres.

Deve-se evitar a utilização de bombas, agitadores, misturadores e esteiras de ferro, aço, latão ou bronze, quando do manuseio de polpa tratada com peróxido de hidrogênio alcalino, uma vez que estes materiais agem cataliticamente e causam decomposição indesejável do peróxido de hidrogênio. É necessário também prevenir o uso de equipamento de titânio com peróxido de hidrogênio alcalino. O contato direto do licor de branqueamento com peróxido de hidrogênio fortemente alcalino com o titânio, por ex. num misturador de polpa, pode resultar numa intensa corrosão deste material. Em geral, o aço inoxidável do tipo 316 ou 304 é adequado para o manuseio tanto da solução alcalina de peróxido de hidrogênio, como da

polpa contendo peróxido de hidrogênio alcalino.

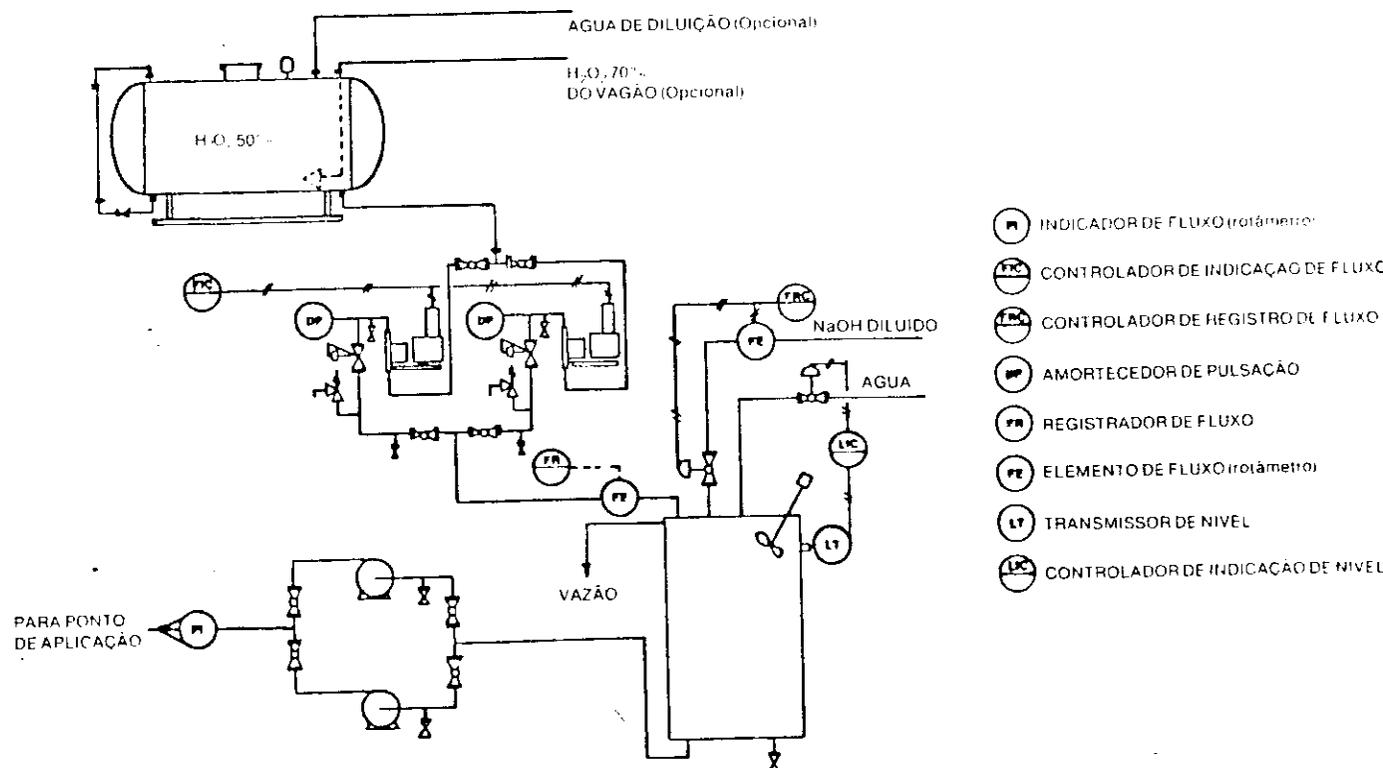
Equipamentos de aplicação

O peróxido de hidrogênio é estocado na área da fábrica, usualmente numa concentração de 50%, em containers fabricados com liga de alumínio 5254, 5652 ou 1060. Os materiais de tubulação mais adequados para a operação com peróxido de hidrogênio são as ligas de alumínio 1060 e 3003, com flange ou solda do tipo Van-Stone. As guarnições aparafusadas devem ser evitadas, já que têm uma tendência para o vazamento. Em certos casos, pode-se usar cano de aço inoxidável da série 300 ao invés de alumínio. As válvulas usadas no manuseio de soluções aquosas de peróxido de hidrogênio devem ser de liga de alumínio 356 ou inox série 316 com descarga interna. Qualquer válvula que possa reter peróxido deve, impreterivelmente, possuir respiro, a fim de evitar elevação da pressão quando estiver na posição fechada.

As bombas dosificadoras do tipo diafragma devem possuir cabeçotes de aço inoxidável e válvulas com diafragmas de Teflon[®] ou Kell[®]. As bombas centrifugas de aço inoxidável série 300 ou de liga de alumínio 356 são recomendadas. Os selos mecânicos deveriam ser de teflon vitrificado, cerâmica ou aço inox da série 300. Use teflon para a guarnição da bomba, mas evite materiais que contenham chumbo, cobre, bronze, grafite, etc. Para maiores detalhes, consulte um produtor de peróxido de hidrogênio.

A figura 1 apresenta o equipamento geralmente necessário para a utilização e aplicação de peróxido de hidrogênio numa operação de branqueamento. São possíveis algumas varia-

Figura 1



ções, particularmente na área de preparação do licor de branqueamento. Ao invés de misturar a água, a soda cáustica e o peróxido de hidrogênio num tanque de mistura antes de aplicá-los à polpa, a soda cáustica e o peróxido de hidrogênio diluído podem ser aplicados separadamente. Conforme se depreende da Figura 2, a soda cáustica é aplicada através de uma tubulação de distribuição e o peróxido de hidrogênio diluído é adicionado via um segundo duto distribuidor, na descarga da polpa proveniente do lavador anterior. Estes dois métodos pressupõem que não são necessários agentes estabilizadores, como por ex. o silicato de sódio. Se for recomendado o uso de silicato de sódio, deverá ser utilizado então um sistema mais elaborado, como por ex. um sistema de preparação em cascata para uma mistura prévia dos produtos químicos, conforme é apresentado na Figura 3.

Se houver necessidade do uso de sal de Epsom ($MgSO_4 \cdot 7 H_2O$) para reduzir a degradação da celulose, ou melhorar a estabilidade da solução de peróxido de hidrogênio previamente misturada, deve-se então adicionar uma solução de 1 lb de sal de Epsom/galão ao tanque de mistura prévia da Figura 1, ou ao tanque de preparação em cascata, Figura 3, ou injetada no fluxo de água, Figura 2. Via de regra, é necessária somente 0,025% ou menos, sobre peso de polpa seca.

Resumo

A versatilidade do peróxido de hidrogênio tem sido demonstrada em diversas aplicações na indústria de polpa química. Ele encontra aplicação como agente delignificante da massa marrom, capaz não somente de diminuir o Número Kappa da polpa, mas também de reduzir a cor e os compostos clorados do efluente da instalação de branqueamento. Quando usado como um auxiliar no primeiro estágio de extração alcalina, a cor do efluente deste estágio é reduzida, diminuindo-se também a demanda de produto químico no branqueamento subsequente. O peróxido vem sendo usado com sucesso, como substituto parcial ou total do hipoclorito, para aprimorar a resistência da polpa. São obtidas economias consideráveis de custos, em termos de produtos químicos e de vapor, juntamente com outras vantagens, quando o peróxido é usado no estágio E₂, entre dois estágios de dióxido de cloro. Obtém-se também um aumento da alvura e de sua estabilidade, através da utilização do peróxido de hidrogênio como tratamento final da polpa. Além de sua função como agente de bran-

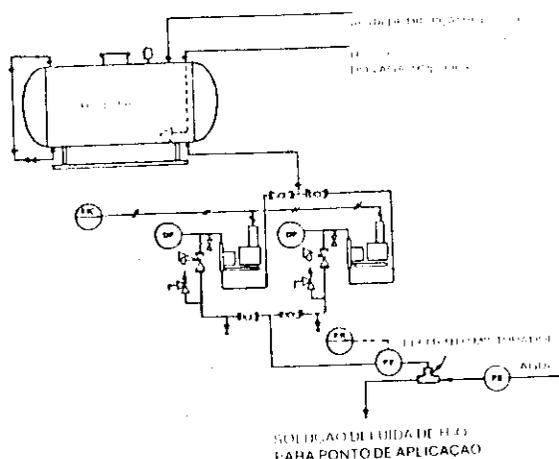


Figura 2

- ① INDICADOR DE FLUXO (volumétrico)
- ② CONTROLADOR DE INDICAÇÃO DE FLUXO
- ③ CONTROLADOR DE REGISTRO DE FLUXO
- ④ AMORTECEDOR DE PULSAÇÃO
- ⑤ REGISTRADOR DE FLUXO
- ⑥ ELEMENTO DE FLUXO (caméras)
- ⑦ TRANSMISSOR DE NÍVEL
- ⑧ CONTROLADOR DE INDICAÇÃO DE NÍVEL

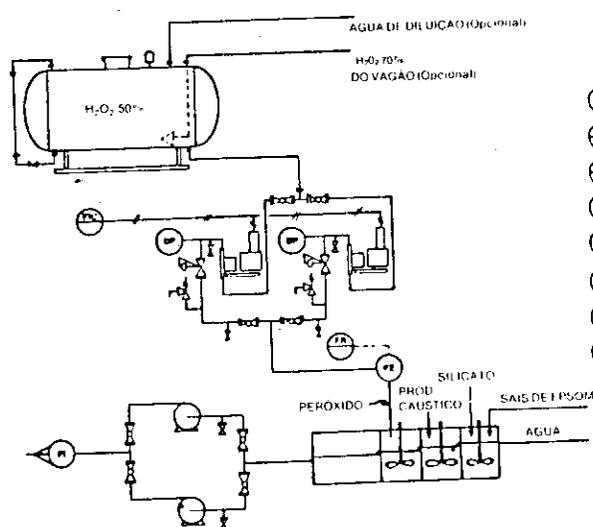


Figura 3

- ① INDICADOR DE FLUXO (volumétrico)
- ② CONTROLADOR DE INDICAÇÃO DE FLUXO
- ③ CONTROLADOR DE REGISTRO DE FLUXO
- ④ AMORTECEDOR DE PULSAÇÃO
- ⑤ REGISTRADOR DE FLUXO
- ⑥ ELEMENTO DE FLUXO (caméras)
- ⑦ TRANSMISSOR DE NÍVEL
- ⑧ CONTROLADOR DE INDICAÇÃO DE NÍVEL

queamento, o peróxido de hidrogênio encontra aplicação no controle de sulfeto de hidrogênio, nas instalações de tratamento de efluente da fábrica.

A perspectiva da utilização crescente do peróxido de hidrogênio é bastante promissora, uma vez que a indústria de polpa se empenha em aprimorar sua flexibilidade, reduzir custos e combater a poluição atmosférica e fluvial.

*Teflon - E. I. Du Pont de Nemours
 **Kel F° - Minnesota Mining and Manufacturing

Bibliografia citada:

01. Martin, D.M., TAPPI 40(2) 65 (1975)
02. Marshal, B.A., Langdale, PA, Western CPPA, Harrison Hot Springs, BC, Canadá, Maio (1975)

03. Loufti, H., Pulp & Paper Canada 81 (12) T374
04. Kindron, R.R., TAPPI 62 (9) 67 (1979)
05. Carles, J.E. Lemoyne, H., Logan, W.R., TAPPI Pulping Conference, Atlanta, Nov. (1980)
06. Lachnel, D., de Choudens, C., Monzie, P., TAPPI 63 (4) 119 1980
07. Morgan, J., Reis, R., Chandrasekaran, S., Pulp & Paper 100 Nov. (1980)
08. Allison, R.W., TAPPI Pulping Conference, Toronto, Canadá, Outubro (1982)
09. McDonald, J., Western CPPA, Harrison Hot Springs, BC, Canadá, Maio (1980)
10. Freedman, H., Paper Trade Journal 34 Setembro 27, (1971)
11. Salmons, R.J., Vinje, M.G., Western CPPA Victoria, BC, Canadá (1977)

peróxido de hidrogênio-solução para a instabilidade da brancura das pastas de papel

M. G. DELATTRE
Peróxidos do Brasil S. A.

APRESENTAÇÃO

Neste artigo o autor mostra que o peróxido de hidrogênio, utilizado como agente de alveamento numa etapa final, contribui para um notável melhoramento da estabilidade da brancura das pastas de papel.

Após breve recordação das principais causas da reversão da brancura, uma série de exemplos mostra a eficácia do peróxido para a estabilização da brancura das pastas mecânicas, das pastas químicas de madeira e das pastas de outros tipos de vegetais.

I. INTRODUÇÃO

De um modo geral, a demanda de papéis cada vez mais brancos não pára de crescer. Para se poder responder a esta demanda, é necessário que se fabrique pastas bem brancas e também produtos capazes de conservar esta característica.

O amarelecimento da pasta ou a reversão de sua brancura pode se manifestar em numerosas ocasiões. Por exemplo, na secagem da pasta, na sua estocagem, durante seu refinamento, durante seu trabalho na máquina de papel, etc. . .

O teceio de uma reversão de brancura obriga, muitas vezes, os fabricantes de pastas a alvejá-las além das exigências formuladas pelos consumidores.

Considerado o alto preço de custo dos últimos pontos de brancura, os produtores têm interesse em utilizar o processo de alveamento que lhes possa garantir a melhor estabilidade de brancura.

A importância desta característica assim como a enorme complexidade de problemas que ela provoca são ilustradas pelo elevado número de estudos e publicações sobre o assunto. Um resumo detalhado sobre o assunto foi organizado e publicado em outra parte (11, 12, 30, 49, 50).

II. NOÇÕES SOBRE A ESTABILIDADE DE BRANCURA

Relembremos a seguir algumas noções básicas sobre a es-

tabilidade da brancura das pastas de papel. Informações mais precisas e mais detalhadas podem ser obtidas no estudo das diversas referências mencionadas.

No envelhecimento de uma pasta, a alteração de sua brancura é uma consequência de transformações fotoquímicas, térmicas e hidrolíticas. Em outros termos, a ação isolada ou combinada da luz, do calor, da umidade ou de compostos da atmosfera conduzem às modificações de brancura.

Quais são os elementos constitutivos das pastas sensíveis a esta ação tripla?

A celulose, elemento essencial das pastas, pode ser modificada química ou fotoquimicamente. Uma determinada modi-

licação pode se dar, por exemplo, desde o cozimento da madeira. O ataque à celulose se traduz pela formação de hidrocélulose e de oxicélulose.

Estes dois grupos de produtos de degradação são portadores de um certo número de agrupamentos funcionais onde alguns fazem um papel essencial no processo de envelhecimento.

Deste modo, é demonstrado (17, 27, 41, 42) que os agrupamentos de acetonas e de aldeídos são nocivos. As funções carboxílicas não exercem apenas uma influência reduzida sobre a estabilidade. Todavia se observa um certo efeito sinérgico quando grupamentos carboxílicos e carbonilos estão presentes sobre a mesma molécula.

As hemiceluloses em si mesmas não são nocivas. Contudo, estes produtos podem ser bem facilmente oxidados ou hidrolisados e deste modo dar origem a iniciadores de instabilidade de brancura.

Os ácidos urônicos, que possuem ao mesmo tempo grupamentos carboxilos e funções carbonilas, são classificados entre os elementos de pastas mais perigosos sob o ponto de vista da resistência ao envelhecimento (46).

A lignina é o segundo elemento em importância da madeira.

A sensibilidade da lignina à luz é bem conhecida (29). Segundo a natureza do brilho, pode-se observar um alveamento ou um amarelecimento das pastas ricas em lignina.

Por conseguinte, os produtos de adição da lignina e do cloro contribuem para o aumento da instabilidade da brancura (7, 22).

Um grupo de produtos muito perigoso sob o ponto de vista da estabilidade de brancura é constituído pelas resinas ou matérias extratíveis (3, 5). Anotar em particular a constatação segundo a qual quando no envelhecimento a seco de uma pasta alvejada contendo uma certa quantidade de resinas cloradas, produz-se uma liberação de ácido clorídrico suficientemente concentrado para transformar as pentosanas e em particular os ácidos urônicos em derivados

do furfural. Estes dão nascimento à produtos clorados (1, 7, 8).

Os ions metálicos não são sem ação sobre a estabilidade da brancura (18, 19, 52). Entre os ions perigosos, estão principalmente o ferro e o cobre. Por outro lado, o magnésio está classificado entre os ions que exercem um efeito benéfico.

III. AÇÃO DOS AGENTES DE BRANQUEAMENTO

O cloro exerce um efeito positivo sobre a estabilidade da brancura a medida em que ele contribui para a redução do conteúdo de lignina nas pastas.

Por outro lado, o cloro é um oxidante nefasto do ponto de vista da estabilidade pois ele permite a formação de cloro ligninas e de resinas cloradas. Ele provoca, além disso, uma certa degradação da celulose.

Mal utilizado, o hipoclorito é um reagente muito perigoso. Quando o pH do meio de alveamento é inferior a 8,5, o hipoclorito ataca a celulose. Ocorre um aumento sensível da porcentagem dos grupamentos funcionais aldeídicos presentes nos carboidratos. Com o pH superior a 11 aparecem numerosos grupamentos cetônicos funcionais. Providenciando-se para que um certo número de funções carboxílicas estejam presentes na pasta, acha-se confrontado a um efeito sinérgico por pouco que o pH do meio se separe da zona aconselhada. (21, 38, 44).

O dióxido de cloro utilizado ao mesmo tempo que o cloro, desde a primeira etapa de um alveamento de pasta química, às vezes, reduz sensivelmente a ação nociva do cloro. (6, 23, 51).

Apesar de ser um agente de branqueamento posto a trabalhar sob condições normais de pH nos estágios posteriores, o dióxido de cloro é praticamente sem ação sobre a estabilidade da brancura (24).

O hidrosulfito, agente redutor utilizado para o branqueamento das pastas de alto rendimento, não permite a obtenção de um branco estável. Ao contrário do borohidreto de sódio, utilizado

como tal e não tanto como fonte de hidrosulfito, não é suficientemente eficaz para reduzir totalmente as funções coloridas. Estas funções reduzidas são instáveis e podem, rapidamente, por simples oxidação ao ar, retornar ao seu estado inicial.

IV. AÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Depois que peróxido de hidrogênio foi utilizado para o alveamento das pastas, não se cessou de associar seu emprego à noção de estabilidade da brancura.

O mecanismo de sua ação favorável está longe de ser completamente elucidada. Admite-se, contudo, que o peróxido exerce uma ação oxidante sobre as funções carbonilas presentes na pasta. A transformação destes grupamentos em funções carboxílicas contribui para reduzir a instabilidade da brancura. Além disso, o peróxido de hidrogênio é posto a trabalhar em meio alcalino e de preferência à temperatura elevada. O meio alcalino é evidentemente favorável à dissolução de uma série de compostos que afetam a estabilidade da brancura.

Damos a seguir uma série de exemplos que mostram a eficiência do peróxido como meio de estabilizar a brancura.

Praticamente em todos os exemplos, o peróxido é posto a trabalhar no estágio final do alveamento. Em tal estágio, recomenda-se utilizar uma quantidade fraca de silicato cuja função essencial será de evitar uma decomposição intempestiva do peróxido. Em todos os exemplos citados, foi juntado silicato ao meio de alveamento.

1. Medida da reversão da brancura

A lei de KUBELKA e MUNK (25) ligando o coeficiente de absorção (k), o de difusão (s) e a reflectividade (R_{∞}) é representado na figura 1.

Se em uma série de medidas o coeficiente de difusão permanece constante — aquele que, segundo diversos autores, é ge-

FIG 1

LEI DE LUBELKA E MUNK

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}}$$

K = COEFICIENTE DE ABSORÇÃO
 S = COEFICIENTE DE DIFUSÃO
 R_∞ = REFLECTIVIDADE

ralmente a circunstância do envelhecimento de uma folha de papel — a mudança do valor do produto k/s mostrará a modificação da capacidade de absorção da luz pela matéria examinada.

GIERTZ definiu o "post colour number" (pc) ou coeficiente de reversão pela expressão representada na figura 2 (16).

FIGURA 2

COEFICIENTE DE REVERSÃO

(POST-COLOR NUMBER)

$$R = \frac{R_0 - R_{\infty}}{R_0 - R_{\infty}} \left[\frac{R_0 - R_{\infty}}{R_0 - R_{\infty}} \right]^2$$

R = BRANCURA OU REFLECTANCIA DE UMA ESPESSURA INFINITA DE FOLHA DE PAPEL MEDIDA A UM COMPRIMENTO DE ONDA DE 457NM

R₀ = IDEM ANTES DO ENVELHECIMENTO

R_∞ = IDEM APÓS O ENVELHECIMENTO

A diminuição de brancura de uma matéria devido à formação de uma quantidade dada de produtos coloridos é tanto mais forte quanto a matéria inicial é branca.

O coeficiente de reversão é uma tentativa de avaliação da quantidade de produtos coloridos formados num envelhecimento. Deste modo, um coeficiente de reversão igual à unidade representará uma perda de brancura de 6.7 graus ao nível de brancura 91 e somente

3,4 graus de brancura para uma brancura inicial de 81 graus.

Será feito, a seguir, um grande uso desta noção de coeficiente de reversão.

2. Pastas mecânicas

As pastas mecânicas são ricas em lignina. Este fato as torna muito sensíveis ao envelhecimento por irradiação.

Numerosos autores têm tentado colocar ao ponto os processos de tratamento deste tipo de pasta em vista de torná-lo menos vulneráveis à fotodegradação. Entre as soluções propostas, deve-se mencionar a acetilação, a benzoilação verdadeiramente a metilação parcial da lignina com o intuito de bloquear os grupamentos fenólicos sensíveis à irradiação (29, 45). Esta soluções não são, entretanto,

viáveis em escala industrial, sendo seu custo proibitivo.

Os dois reagentes de alveamento mais utilizados são o peróxido de hidrogênio e o hidrosulfito. Pesquisas realizadas pelo Institut Papetier Norvégien (PFI) mostraram que o alveamento por meio de hidrosulfito tinha por consequência, um aumento da tendência ao amarelhecimento por irradiação (28, 33). Elas permitiram constatar igualmente que o alveamento por peróxido dava às pastas uma melhor estabilidade à luz do dia e ao brilho emitido por uma lâmpada de Xenon, do que os alveamentos por ácido peracético ou por hidrosulfito (28).

Nós examinamos o envelhecimento de diversas pastas mecânicas sob a ação do calor.

A figura 3 dá os resultados obtidos após um alveamento de

FIG 3

SEQUENCIA "P" SOBRE UMA PASTA MECANICA

DE PINUS RADIATA

SEQUENCIA	BRANCURA. % M ₉₀		COEF REVERSÃO 18 H 105°C A SECO
	FINAL	APOÉS 18 H 105°C A SECO	
r NADA	59.1	56.0	3.13
a P 1.0 a-r 100(r-a)/r	66.1 +7.0	63.6 +7.6	1.72 45.0
b P 2.0 b-r 100(r-b)/r	69.1 +10.0	66.1 +10.1	1.78 43.1

ESTAGIO P

REATIVO	%	1.0 E 2.0
TEMP	°C	60
DURAÇÃO	.h	2
DENSIDADE	%	5
pH INICIAL		10.9
FINAL		9.6

pasta mecânica de pinus radiata por meio do peróxido.

Os pontos de brancura obtidos podem parecer fracos. Isto se explica pelo fato de que o alveijamento foi efetuado numa densidade fraca parecida àquela que se pode encontrar numa pilha holandesa. Pode-se constatar que o alveijamento por peróxido permite muitas vezes melhorar o rendimento do alveijamento e também a resistência ao envelhecimento da pasta. (36).

A figura 4 permite apreciar o efeito de um pré-tratamento por meio do dietilenotriaminapentacetato/de sódio, (DTPA) sequestrante de uso divulgado. Para a pasta considerada o efeito do DTPA é preciso sob o ponto de vista do melhoramento da brancura final. Sua eficiência no que concerne a redução do coeficiente de reversão em seguida ao alveijamento por peróxido.

O hidrosulfito e o peróxido foram comparados na figura 6. O peróxido se evidencia nitidamente superior ao hidrosulfito. Uma comparação dos coeficientes de reversão mostra uma redução de mais de 60% em favor do tratamento por peróxido. A fraqueza do hidrosulfito aparece também, quando se compara um tratamento P à um tratamento PR. O segundo estágio R reduz a resistência ao envelhecimento da pasta alvejada por peróxido. O efeito negativo do hidrosulfito é tal que certos produtores de pastas preferem alvejar sua pasta num único estágio P com uma quantidade maior de peróxido. Eles constatam, realmente, que o ganho de brancura realizada com o hidrosulfito é fortemente diminuído, até mesmo anulado durante a secagem da pasta ou durante a fabricação do papel.

3. Pastas de bisulfito

As resinas são um dos constituintes das pastas de bisulfito que lhes conferem uma péssima resistência ao envelhecimento (3, 4, 32, 39).

O melhoramento desta resistência por um alveijamento final por peróxido é fato reconhecido (43, 48).

A figura 7 permite comparar as sequências CEH e CHP aplicadas sobre uma pasta de eucalipto. Vê-se que uma ligeira inferioridade da sequência CHP sob o ponto de vista da brancura final se transforma numa superioridade esmagadora após um envelhecimento úmido. Neste caso, a redução do coeficiente de reversão é próximo de 65%.

O efeito benéfico do peróxido aparece igualmente na figura 8. As sequências CEHH e CEHP foram aplicadas a uma pasta de epicea ao bisulfito de cálcio. O melhoramento da resistência ao envelhecimento devido ao peróxido é de mais de 30% em atmosfera seca e de mais de 40% em atmosfera úmida.

Nos dois casos, ter-se-ia constatado que as quantidades de peróxido postas a agir são muito fracas.

4. Pasta de sulfato

Todas as publicações que se referem ao emprego do peróxido quando do alveijamento das pastas kraft, mencionam o fato de que o peróxido exerce um efeito benéfico sobre a estabilidade da brancura (2, 9, 10, 13, 14, 20, 31, 34, 35, 37, 47). Este efeito é tão mais pronunciado quando a temperatura e alcalinidade do meio de alveijamento são elevados. O melhoramento da estabilidade pode ser obtido mesmo se a quantidade do peróxido posto a trabalhar seja fraca, por exemplo, na ordem de 0,15% com relação à pasta seca.

Daremos a seguir uma série de exemplos que permitem apreciar o efeito do peróxido introduzido no estágio final de diversas sequências que dão as brancuras finais mais parecidas.

FIG 4

SEQUENCIA P E (DTPA) SOBRE UMA PASTA MECANICA DE PINUS RADIATA

SEQUENCIA	BRANCURA % MgO		COEF REVERSÃO 24h 105°C A SECO
	FINAL	APÓS 24h 105°C A SECO	
r NADA	55.3	50.5	6.19
a P 0.75	61.5	57.0	4.17
b (DTPA) P 0.75	66.6	61.2	3.92
a-r $100(r-a)/r$	+6.2	-6.5	32.6
b-r $100(r-b)/r$	+11.3	+10.7	36.7
c P 1.25	68.8	62.6	4.10
d (DTPA) P 1.25	71.5	64.3	4.23
c-r $100(r-c)/r$	+13.5	+12.1	33.8
d-r $100(r-d)/r$	+16.2	+13.8	31.7

ESTAGIO P SEQUENCIAS a e c 60°C - 2h - 18% DENSIDADE - pH 10.6-9.0
" b e d 60°C - 3h - 18% " - pH 10.7-8.7
PRÉ-TRATAMENTO DTPA 0.6% 25°C - 1/2h - 5% "

FIG. 6

SEQUENCIA R P, AP E APR SOBRE PASTA MECANICA DE PINHO MARITIMO

SEQUENCIA	BRANCURA, % M _g O		COEF REVERSÃO 24 h 105°C SECO
	FINAL	APÓS 24 h 105°C SECO	
r NADA	51.8	-	-
a R 1.0	57.7	53.4	4.83
b P 1.25	62.7	60.5	1.80
b - a	+ 5.0	+ 7.1	
100(a-b)/a			62.7
c AP 0.7	60.6	57.6	2.80
d AP0.7 R 1.0	65.2	60.5	3.52
d - c	+ 4.6	+ 3.0	
100(c-d)/c			-25.7

ESTAGIO	TEMP °C	DURAÇÃO h	DENSIDADE%	pH		REATIVOS %
				INIC	FINAL	
A- PRE-TRAT H ₂ SO ₄	20	1/6	3	2.3	2.3	15
R-	60	1	10	5.6	5.4	10
P-	60	2	10	11.4	9.2	07E10

FIG 5

SEQUENCIAS (DTPA) P SOBRE DUAS PASTAS MECANICAS DE EPICEA

SEQUENCIA	BRANCURA % M _g O		COEF REVERSÃO 24 h 105°C A SECO
	FINAL	APÓS 24 h 105°C A SECO	
r NADA	64.3	61.9	182
a (DTPA) P 1.0	74.1	71.4	1.20
a - r	+ 9.8	+ 9.5	
100(r-a)/r			34.1
r' NADA	65.7	63.2	1.76
a' (DTPA) P 1.0	76.0	72.9	1.53
a' - r'	+ 11.1	+ 9.7	
100(r'-a')/r'			13.1

PRE-TRATAMENTO (DTPA) 40% 0.4% 30°C 15min 3% DENSIDADE

P	SEQUENCIA	a	1.0%	60°C	4 h	15%	pH 110-83
P	"	a'	1.0%	60°C	3 h	15%	pH 107-86

SEQUENCIAS CEH E CHP SOBRE PASTA DE EUCALIPTO
AO DISSULFITO

SEQUENCIA	BRANCURA, % MgO			COEF. REVERSAO	
	FINAL	APOS ENVELHECIMENTO		24 h 105°C SECO	16 h 85°C 87% HR
		24 h 105°C SECO	16 h 85°C 87% HR		
a CEH	93.6	85.5	76.7	1.01	3.32
b CHP	91.7	87.0	83.9	0.80	1.17
b-a	-1.9	+1.5	+7.2		
100(a-b)/a				40.6	64.8

ESTAGIO	TEMP °C	DURACAO, h	DENSIDADE %	pH INIC - FINAL		REATIVOS %
C	20	1	3.5	-	1.6	5.0
E	60	2	12	11.6	11.2	2.0
H	38	5 1/2	10	10.8	8.3	5.0
C	20	1	3.5	17	1.6	5.8
H	40	2	10	9.9	7.5	1.0
P	70	4	1.0	10.5	9.4	0.3

FIG 8

SEQUENCIAS CEHH E CEHP SOBRE PASTA DE EPICEA
AO DISSULFITO DE CALCIO

SEQUENCIA	BRANCURA, % MgO			COEF. DE REVERSAO	
	FINAL	APOS ENVELHECIMENTO		24 h 105°C SECO	16 h 85°C 87% HR
		24 h 105°C SECO	16 h 85°C 87% HR		
a CEHH	93.8	84.4	82.0	1.24	1.77
b CEHP	93.7	86.5	85.4	0.84	1.04
b-a	-0.1	+2.1	+3.4		
100(a-b)/a				32.3	41.2

ESTAGIO	TEMP °C	DURACAO, h	DENSIDADE %	pH INIC - FINAL		REATIVOS %
C	20	1	3	1.7	1.7	4.9
E	65	1 1/2	20	12.0	11.1	1.55
H	50	1	8	11.3	10.6	2.0
H	50	3 3/4	8	11.5	11.0	0.8
E	50	1	8	12.0	11.8	1.55
H	50	3 3/4	8	10.9	9.4	1.0
P	80	1 1/2	2	11.1	10.0	0.15

A figura 9 permite comparar as sequências CEH e CHP aplicadas sobre uma pasta kraft de eucalipto que tenha um índice Kappa inicial muito fraco. As duas sequências deram uma brancura final de 82. A superioridade do peróxido sobre o hipoclorito é nitida. Os coeficientes de reversão podem ser reduzidos de mais de 40%. Nota-se que esta superioridade do peróxido se manifesta mesmo quando o hipoclorito é posto a trabalhar em condições ideais de pH.

Uma comparação entre o dióxido de cloro e o peróxido assim como os reagentes introduzidos no último estágio de uma sequência do tipo CEH, é dada na figura 10.

A vantagem do peróxido sobre o dióxido de cloro é ainda mais nitida se se compara as sequências CEHHD e CEHHP. Esta diferença entre os dois oxidantes é particularmente demonstrada no teste de envelhecimento em atmosfera úmida. Comparada ao processo CEHHD, a sequência CEHHP, permite obter uma redução do coeficiente de reversão de cerca de 70%.

O processo de alveamento CEDED é reconhecido como pouco nocivo sob o ponto de vista da estabilidade de brancura. Com efeito, esta sequência não recorre ao hipoclorito, o reagente mais perigoso neste respeito. A figura 11 mostra que é sempre possível de se achar uma sequência que termina por um estágio de peróxido, sequência mais eficaz que o processo CEDED, sob o ponto de vista da estabilidade de brancura. O coeficiente de reversão medido nas pastas alvejadas por CEHP ou CEDHP é reduzido de 40% com relação àquele registrado com o processo CEDED.

Uma comparação das sequências CEDED, CPDH e CPDP é dada na figura 12. O processo CPDH terminando por um estágio de hipoclorito, confere à pasta uma instabilidade de brancura visivelmente mais importante que aquela obtida com o pro-

cesso CEDED. Pelo contrário, a sequência CPDP é melhor que o sistema CEDED. O melhoramento relativo de estabilidade é na ordem de 25%.

O procedimento convencional de alveamento das pastas kraft de duração elevada é o sistema CEHDED.

As sequências CEHEDP e CEHDP foram comparadas ao processo CEHDED.

Esta comparação é feita sobre uma pasta de bétula na figura 13.

Vê-se aí que as sequências terminando por um estágio de peróxido, conferem a esta pasta uma melhor estabilidade de brançura, especialmente quando as pastas alvejadas são envelhecidas numa atmosfera úmida.

A mesma comparação feita na figura 14 sobre uma pasta kraft de pinho silvestre, mostra igualmente uma certa vantagem para os processos que terminam por um estágio P. Notar-se-á que a perda de brançura após uma jornada de 24 h a 105°C pode ser limitada a 3 graus de brançura graças ao emprêgo de um estágio final ao peróxido.

A figura 15 permite se fazer uma terceira comparação sobre uma pasta kraft de pinho português. A conclusão é a mesma. O coeficiente de reversão medido após a sequência CEHEDP é sensivelmente inferior àquele registrado com a sequência CEHDED.

Quatro pastas kraft de pinho de crescimento rápido foram submetidas a tratamentos CEHDED e CEPDP. As condições de tratamento estão resumidas na figura 16. Os resultados obtidos reportados à figura 17 vão todos para o mesmo aspecto. A sequência em 5 estágios CEPDP confere às pastas, para uma brançura final equivalente, uma melhor resistência ao envelhecimento que o processo convencional CEHDED. O melhoramento, medido em termos de redução dos coeficientes de reversão, está compreendido entre 30 e 60%.

5. Pasta de bagaço

As pastas de vegetais anuais

FIGURA 10

SEQUENCIAS CEH E CHP SOBRE PASTA KRAFT DE EUCALIPTO

SEQUENCIA	BRANÇURA % MgO			COEF DE REVERSAO	
	FINAL	APOS ENVELHECIMENTO		24h 105°C SECO	16h 85°C 87%HR
		24h 105°C SECO	16h 85°C 87%HR		
a CEH	820	73.9	68.7	2.63	5.15
b CHP	823	76.9	73.4	1.57	2.92
b-a 100(a-b)/a	.03	.30	.47	40.3	43.4

ESTAGIO	TEMP;C	DURACAO,h	DENSIDADE	INIC. ^{pH}	FINAL	RELATIVOS
C	20	2/3	3	2.3	2.3	1.54
E	70	1	10	12.2	12.0	1.5
H	40	3	10	10.7	9.7	1.0
C	20	2/3	3	2.3	2.3	1.54
H	45	1 1/2	10	11.6	11.0	0.8
P	70	3 1/2	10	10.5	10.3	0.4

são notadas por sua sensibilidade ao envelhecimento. Diversas sequências aplicadas sobre as 4 pastas deste tipo foram comparadas na figura 18.

O melhoramento produzido pelo estágio P é admirável. Os coeficientes de reversão registrados com as sequências, terminando por H podem ser reduzidos de 55 para 85%.

FIG 10

SEQUENCIAS CEHD CEHP CEHED E CEHHP SOBRE PASTA KRAFT DE EUCALIPTO

SEQUENCIA	BRANÇURA % MgO			COEF REVERSAO	
	FINAL	APOS ENVELHECIMENTO		16h 105°C SECO	16h 85°C 87%HR
		16h 105°C SECO	16h 85°C 87%HR		
A - (CEH)	78.7	71.6	62.4	2.75	8.45
a CEHD	87.7	81.5	71.9	1.24	4.63
b CEHP	86.6	82.4	75.5	0.84	2.94
b-a 100(a-b)/a	.11	.09	.36	32.3	36.5
B - (CEHM)	85.6	76.1	66.5	2.54	7.23
c CEHED	85.8	79.2	70.4	1.56	5.05
d CEHHP	86.5	82.3	79.7	0.85	1.53
d-c 100(c-d)/c	.07	.31	.93	45.5	69.7

SEQUENCIA	RELATIVOS %
a	D = 184 CLORO ATIVO
b	P = 07
c	D = 04
d	P = 02

V. CONCLUSÕES

Uma reversão de brancura pode ocorrer a qualquer momento.

Quando uma pasta mecânica for transformada em papel jornal, este papel pode amarelecer sob a ação da luz.

Um envelhecimento pode igualmente ocorrer sobre qualquer espécie de pasta, quando ela é estocada em forma de fardos ou em forma de folhas com 50% de matérias secas.

Pode também aparecer reversões de brancura quando a pasta passa na máquina de papel. Uma atmosfera quente e úmida é prejudicial à estabilidade da brancura.

Todas as formas de envelhecimento podem ser atenuadas se a pasta sofreu previamente um tratamento final de alveamento com peróxido de hidrogênio.

O peróxido de hidrogênio é um oxidante brando. Ele praticamente não degrada os elementos essenciais das pastas e deste modo não gera fontes de instabilidade de brancura.

O peróxido de hidrogênio alveja. Uma de suas funções é oxidar certos grupamentos carbonílicos responsáveis, entre outros, pela instabilidade da brancura.

O peróxido de hidrogênio enfim, deve ser posto a trabalhar num meio alcalino. Este meio favorece a dissolução de numerosas impurezas das pastas, impurezas estas que afetam a estabilidade da brancura.

Modo de operação para os ensaios de alveamento

A pasta que for necessário ser reduzida a grumos é colocada num saco de polietileno. Água e reagentes químicos são introduzidos rapidamente no saco. O volume de água e sua temperatura são ajustados de modo a levar a pasta à densidade e à temperatura desejadas. O saco é cuidadosamente fechado. Ele é sacudido vigorosamente de modo a repartir uniformemente os reagentes na pasta.

FIG. 11

SEQUENCIAS CEDED, CEHDP E CEDHP SOBRE PASTA KRAFT DE EUCALIPTO

SEQUENCIA	BRANCURA, % MgO		COEF REVERSÃO
	FINAL	APOS ENVELHECIMENTO	
		1 h 105°C SECO	1 h 105°C SECO
a CEDED	85.9 86.4	82.7 83.7	0.65 0.52
b CEHDP	87.5 88.7	85.4 86.6	0.36 0.32
b-a 100(a-b)/a	+ 2.0	+ 2.8	41.9
c CEDHP	87.7 88.1	85.4 86.1	0.39 0.32
c-a 100(a-c)/a	+ 1.8	+ 2.6	39.0

FIG. 12

SEQUENCIAS CEDED, CPDH E CPDP SOBRE PASTA KRAFT DE FOLHAS DIVERSAS

SEQUENCIA	BRANCURA, % MgO			COEF REVERSÃO	
	FINAL	APOS ENVELHECIMENTO		24 h 105°C SECO	16 h 85°C 87%HR
a CEDED	90.5	84.1	80.7	1.00	1.81
b CPDH	90.5	82.1	78.1	1.45	2.57
c CPDP	89.4	84.6	82.3	0.77	1.28
b-a	0.0	- 2.0	- 2.6	- 45	- 42
100(a-b)/a					
c-a	- 1.1	+ 0.5	+ 1.6	23	29.3
100(a-c)/a					
b' CPDH	89.6	81.8	77.7	1.42	2.60
c' CPDP	88.6	84.4	81.8	0.71	1.29
b'-a	- 0.9	- 2.3	- 3.0	- 42	- 44
100(a-b')/a					
c'-a	- 1.0	+ 0.3	+ 1.1	29	28.7
100(a-c')/a					

O saco é colocado num banho de água termostaticada. Após um determinado período de tempo, a pasta é retirada do saco, prensada e lavada cuidadosamente. A segunda água de

lavagem à mesma temperatura que aquela exigida para o eventual estado seguinte. A solução de brancura é analisada. No final da sequência de alveamento, a pasta é tratada por uma solução diluída de SO₂.

Os produtos químicos utilizados são reagentes comerciais, com exceção do dióxido de cloro. Este é produzido pela ação do ácido clorídrico sobre o clorito. O gás que escapa do meio de reação é recolhido em água destilada fria.

No texto, as quantidades de reagentes são expressas em produto a 100% de concentração, salvo pelo DTPA (produzido em 40%) o silicato (vidro solúvel em 38°Bé), o dióxido de cloro e o hipoclorito de sódio expressos em cloro ativo.

Métodos de medida

- formação de folhas de pasta: aparelho RAPID KOTHEN
- brancura: refletância em 457 nm.
medida por meio de um aparelho ELDREPHO sobre folhas com 61 g/m².
- testes de envelhecimento:
 - teste a seco: as folhas de pasta são colocadas durante um tempo dado numa estufa a 105°C com circulação de ar previamente seco por passagem sobre silicagel.
 - teste úmido: as folhas de pasta são mantidas durante 16 h numa solução saturada de carbonato de sódio a qual dá ao ar uma umidade relativa de 87% à temperatura de 85°C.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Bergman J., Svensk Papperstidng, **68**, 9, May 1965, 339-347.
- (2) Chadwick A. F., Fennell F. L., Wagoner H. E., Tappi, **42**, 4, Apr. 1959, 308-312.
- (3) Chang F. J., Kondo — T, Mokuzaï Gakkaishi, **16**, 1, 1970, 42-48
- (4) Chang F. J., Kondo T, Mokuzaï Gakkaishi, **17**, 4, 1971, 160-166.
- (5) Croon 1, Das Papier, **19**, 10a, Oct. 1965, 711-719.
- (6) Croon 1, Dillen S., Tappi, **51**, 5 May 1968, 97 A — 104 A

FIG 13
SEQUENCIAS CEHDED CEHEDP E CEHDP SOBRE PASTA KRAFT DE BETULA

SEQUENCIA	BRANCURA % MgO			COEF. REVERSAO		
	FINAL	APOS ENVELHECIMENTO		24h 105°C SECO	16h 85°C 87 HR	
		24h 105°C SECO	16h 85°C 87 HR			
(C E H)	75.2	70.5	66.4	2.98	4.41	
a CEHDED	90.4	83.2	77.6	1.19	2.72	
b CEHEDP	90.5	83.7	80.5	1.04	1.86	
b-a	+0.1	+0.5	+2.9	12.6	31.6	
100(a-b)/a						
C CEHDP	90.4	83.7	81.0	1.03	1.72	
C-a	0.0	+0.5	+3.4	13.4	36.9	
100(a-c)/a						
ESTAGIO	TEMP.°C	DURACAO, h	DENSIDADE	pH		RELATIVOS %
D	70	5	15			17
E	45	1	10	117	117	0.55
D	75	5	15		43	17
E	50	1	10	114	113	0.6
D	70	5	15			2.0
P	75	4	15	102	92	0.2
D	75	5	15			2.35
I	75	5	15	104	91	0.15

FIG 14

SEQUENCIAS CEHDED, CEHEDP, CEHDP SOBRE PASTA KRAFT DE PINHO SILVESTRE

SEQUENCIA	BRANCURA % MgO			COEF. REVERSAO		
	FINAL	APOS ENVELHECIMENTO		24h 105°C SECO	16h 85°C 87 HR	
		24h 105°C SECO	16h 85°C 87 HR			
(C E H)	74.2	69.3	64.1	2.32	5.57	
a CEHDED	91.1	86.5	80.0	0.62	2.07	
b CEHEDP	91.6	88.4	83.1	0.38	1.33	
b-a	+0.5	+1.9	+3.1	38.7	35.7	
100(a-b)/a						
C CEHDP	91.7	88.0	81.4	0.44	1.75	
C-a	+0.6	+1.5	+1.4	29.0	15.5	
100(a-c)/a						
ESTAGIO	TEMP.°C	DURACAO, h	DENS. %	pH		RELATIVOS %
D	70	5	15			17
E	45	1	10	118	115	0.55
D	75	5	15			17
E	50	1	10	117	113	0.6
D	70	5	15			2.0
P	75	5	15	101	94	0.15
D	75	5	15			2.0
I	75	5	15	107	94	0.15

- (7) Croon 1, Dillen S, Olsson J. E., Svensk Papperstidng, 5, March 15, 1966, 139-149
- (8) Croon 1, Olsson J. E., Svensk Papperstidng, 67, 21, Nov. 15, 1964, 85U-854.
- (9) Delattre M. G., Paperi ja Puu, 3, 1971, 117-127
- (10) Delattre M., Renders J., Dias O. II Convenção ABCP, Sao Paulo — Nov. 1969.
- (11) Desai R. L. Pulp & Paper Mag. of Can. Aug. 16, 1968, 53-61.
- (12) Desai R. L., Pulp & Paper Mag. of Can. 71, 14, July 17, 1970, 51-52
- (13) Fennel F.L. Stalter N. J., Tappi, 51, 1, Jan. 1968, 62 A - 66 A.
- (14) Fergus B. J., Tappi, 56, 1, Jan. 1973, 118-120.
- (15) Gibson L. M., Paper Trade J., 146, 47, Nov. 19, 1962, 47-49
- (16) Giertz H. W., Svensk Papperstidng, 48, 13, July 1945, 317-323
- (17) Giertz H. W., Mc Pherson J. Svensk Papperstidng, 59, 3, Feb. 15, 1956, 93-97
- (18) Goldhoorn H., Papierwe-reld, 14, 2, Sept. 1959, 367-372, 377, 378.
- (19) Gupta V. N., Pulp & Paper Mag. of Can. 71, 18, Sept. 1970, 69-77
- (20) Hartler N., Lindahl E., Mo-berg C. G., Stockman L., Tappi, 43, 10, Oct. 1960. 806-813
- (21) Hernadi A., Zellstoff und Papier, 1970, 1, 3-11
- (22) Histed J. A., Pulp & Paper Mag. of Can. Nov. 1967, T 546 - T 562
- (23) Histed J. A., Kaufmann G. C., Pulp & Paper Mag. of Can. 71, 20, Oct. 16, 1970, 57-65.
- (24) Homans R. H., Southern Pulp Paper Ffr. 25, 10, Oct. 1, 1962, 62-64

FIG. 15

SEQUENCIAS C E H D E D E C E H E D P SOBRE PASTA L. PINHO PORTUGUES

SEQUENCIA	BRANQUEAMENTO, % MCO		COEF. REVERSAO
	FINAL	APOS ENVELHECIMENTO 1 h 105 PC SECO	
a CEHDED	89.8	88.0	0.24
b CEHEDP	90.0	88.8	0.15
b-a	+ 0.2	+ 0.8	
100(a-b)/a			37.5

ESTAGIO	TEMP. °C	DURAÇÃO h	DENSIDADE %	pH		RELATIVOS %
				INIC.	FINAL	
C	17	1	3.5	1.9	1.7	6.0
E	50	2	12	11.6	11.5	2.0
H	35	2 1/2	13	10.5	10.0	1.2
D	70	4	14	4.9	2.2	4.0
E	50	2	12	11.9	11.4	0.5
D	70	4	14	5.0	3.9	1.3
H	35	2 1/2	13	11.4	10.4	2.0
E	50	2	12	11.5	11.2	0.5
D	70	4	14	5.0	4.0	2.1
F	70	4	14	10.9	10.3	0.3

FIGURA 16

SEQUENCIAS C E H D E D E C E P D P SOBRE QUATRO PASTAS KRAFT DE PINHOS DIVERSOS - CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO

ESTAGIO	TEMP. °C	DURAÇÃO h	DENSIDADE %	pH		RELATIVOS %
				INIC.	FIN.	
C	20	1	3	1.8 - 1.6		0.22-IND KAPPA
E	70	2	10	11.5 - 10.0		2.50
H	38	4	10	11.6 - 10.3		1.75
D	65	4	10	4.3 - 2.4		3.0
E	50	2	10	11.6 - 11.2		0.50
D	65	4	10	4.9 - 3.3		2.0
C	20	1	3	1.8 - 1.6		0.22-IND KAPPA
E	70	2	10	11.6 - 9.9		2.50
P	70	2	10	11.1 - 10.2		0.75
D	70	4 1/2	10	5.4 - 2.1		3.0
P	75	4	10	10.9 - 9.9		0.25-0.50

* ClO₂ EXPRESSADO EM CLOROATIVO

- (25) Kubelka P., Munk F., Ztg. Techn. Physik, 12, 11 a, 1931, 593 - 601.
- (26) Jack W. Q., Feller L. D., Pulp & Paper Mag. of Can., Sept. 1967, T 461 - T 471.
- (27) Jappe N. A., Kaustinen O. A., Tappi, 42, 3, March 1959, 206 - 208
- (28) Jansen O., Loras V. Norsk Skogind., 22, 10, 1968, 342 - 353.
- (29) Leary G. J., Tappi, 51, 6, June 1968, 257-260.
- (30) Le Nest, La Papeterie, 1971, mai, 422-439, juin, 540-569, juillet 644-662.

FIG. 17

SEQUENCIAS CEHDED E CEPDP SOBRE QUATRO PASTAS KRAFT DE PINHOS DIVERSOS

SEQUENCIA	BRANQUURA, % MgO			COEF. REVERSO	
	FINAL	APOS ENVELHEJIMENTO		24 h 105°C SECO	16 h 85°C 87%HR
		24 h 105°C SECO	16 h 85°C 87%HR		
a CEHDED	90.6	83.4	77.2	1.16	2.88
b CEPDP	90.3	86.5	82.3	0.53	1.38
b-a	- 0.3	+ 3.1	+ 5.1		
100(a-b)/a				54.3	52.1
a CEHDED	91.3	84.3	77.2	1.05	2.95
b CEPDP	90.9	86.7	83.1	0.57	1.26
b-a	- 0.4	+ 2.4	+ 5.9		
100(a-b)/a				45.7	48.6
a CEHDED	89.9	82.0	75.5	1.41	3.41
b CEPDE	89.9	85.9	80.8	0.59	1.71
b-a	0.0	+ 3.9	+ 5.3		
100(a-b)/a				58.2	49.9
a CEHDED	91.4	84.3	76.8	1.06	3.10
b CEPDP	90.8	85.8	80.7	0.71	1.84
b-a	- 0.6	+ 1.5	+ 3.9		
100(a-b)/a				33.0	40.6

FIG. 18

SEQUENCIAS H, H', CEH, CEH', CEH, CEH' SOBRE UMA PASTA DE BAGAÇO

SEQUENCIA	BRANQUURA, % MgO			COEF. DE REVERSO		
	FINAL	APÓS 1 h 105°C 3 SECO	1 h 105°C 3 SECO	FINAL	APÓS 1 h 105°C 3 SECO	1 h 105°C 3 SECO
a H	62.0	58.0	3.56	62.0	58.0	3.56
b H P 04	70.0	68.0	1.10	70.0	68.0	1.10
b-a	+ 8.0	+ 10.0		+ 8.0	+ 10.0	
100(a-b)/a			69.1			69.1
a CEH 40 H 10	77.5	72.2	2.09	77.5	72.2	2.09
b CEH 30 P 07	77.9	75.2	0.95	77.9	75.2	0.95
b'-a'	+ 0.4	+ 3.0		+ 0.4	+ 3.0	
100(a-b)/a'			54.5			54.5
c CEH	74.1	69.1	2.38	74.1	69.1	2.38
d CEH P 05	77.3	76.3	0.35	77.3	76.3	0.35
d'-c'	+ 3.2	+ 7.2		+ 3.2	+ 7.2	
100(c-d)/c			85.3			85.3
c' CEH	70.6	67.0	2.00	70.6	67.0	2.00
d' CEH P 04	74.1	72.1	0.87	74.1	72.1	0.87
d'-c'	+ 3.5	+ 5.1		+ 3.5	+ 5.1	
100(c'-d')/c'			66.6			66.6

ENSAIOS DE LABORATORIO

ENSAIOS INDUSTRIAIS

- (31) Lindahl E., Moberg C. G., Stockman L., Svensk Papperstidning., **62**, 9, May 15, 1959 308-317
- (32) Loras V., Norsk Skogindustri, 1967, 10, 368-375
- (33) Loras V., Rengard M. J., Norsk Skogind., 1969, 9, 2349-245.
- (34) Mac Ewen R. L., Sheldon F. R., Pulp & Paper Mag. of Can., July 1954, 109-115
- (35) Mlakar C., Peltonen J., Paperi Ja Puu, 1968, 11, 629 - 638
- (36) Polcin J., Rapson, W. H., Pulp & Paper Mag. of Can. **73**, 1, Jan. 1972, 86 - 92
- (37) Raaka C., May M. N., Solari R. J., Foderaro F. A., Tappi, **40**, 3, March 1957, 201 - 208
- (38) Rapson W. H., Anderson C. B., King, G. F., Tappi, **41**, 8, Aug. 1958, 442 - 447
- (39) Rapson W. H., Anderson C. B., Pulp & Paper Mag. of Can. **61**, 10, Oct. 1960, T 495 - T 504
- (40) Rapson W. H., Anderson C. B., Pulp & Paper Mag. of Can., Jan. 1966, T 47 - T 55.
- (41) Rapson W. H., Corbi J. C., Pulp & Paper Mag. of Can. Nov. 1964, T 459 - T 466
- (42) Rapson W. T., Hakim K. A., Pulp & Paper Mag. of Can. **58**, 8, July 1957, 151 - 157
- (43) Saito H., Kiyoshi Yi., Journal of Japan T.A.P.P.I., **24**, 7, 1970, 373 - 380.
- (44) Sihtola H., Neimo L., Tappi, **46**, 12, Dec. 1963, 730 - 734
- (45) Singh R. P., Tappi, **49**, 7, July 1966, 281 - 286
- (46) Sjöström E., Eriksson E., Tappi, **51**, 1, Jan. 1968 16 - 19
- (47) Slove M. L., Tappi, **47**, 12, Dec. 1964, 170 A - 175 A
- (48) Slove M. L. Tappi, **48**, 10, Oct. 1965, 121 A - 125 A
- (49) Spinner I. H., Tappi, **45**, 6, June 1962, 495 - 514
- (50) Stübchen — Kirchner H., Ost. Chem. Zeitung, **63**, 10, Oct. 1962, 319 - 330.
- (51) Waver A., Scribner H. C., Pulp & Paper Mag. of Can., Dec. 1967, T 646 - T 652.
- (52) Wultsch F., Limontschew W., Schindler G., Das Papier, **17**, 7, July 1963, 326 - 330.