Ao mestre e amigo
Dr. Celso E. B. Foelkel, com
meus sinceros agradecimentos
por todos os conhecimentos e
experiências transmitidos,
sem os quais, muito provavelmente,
eu não teria chegado ao coroa-
mento desta convida, que foi
a realização desta Tese".

Celso Foelkel

JORGE LUIZ COLODETTE

UTILIZAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO BRANQUEAMENTO DE POLPA KRAFT DE EUCALIPTO

Tese Apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como Parte das Exigências do Curso de Mestrado em Ciência Florestal, para a Obtenção do Grau de "Magister Scientiae".

VIÇOSA - MINAS GERAIS

1981

UTILIZAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO BRANQUEAMENTO

DE POLPA KRAFT DE EUCALIPTO

por

JORGE LUIZ COLODETTE

APROVADA:

Prof. José Lívio Gomide
(Orientador)

Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Conselheiro)

Prof. Renato Mauro Brandi
(Conselheiro)

Prof. Benedito Rocha Vital

Prof. Ricardo Marius Della Lúcia

A meu pai Amélio

A minha mãe Mafalda

A meus irmãos

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Orientador, José Lívio Gomide, pelo incentivo e sábia orientação durante o curso e durante a realização deste trabalho.

Aos Professores Conselheiros, Rubens Chaves de Oliveira e Renato Mauro Brandi, pelas sugestões e esclarecimentos.

Ao Professor Celso Edmundo Bochetti Foelkel, pelo estímulo no início do curso.

À Universidade Federal de Viçosa, por intermédio do Departamento de Engenharia Florestal e do Conselho de Pós-Graduação, pela oportunidade.

Aos membros da Banca Examinadora, pelas valiosas sugestões.

À Celulose Nipo-Brasileira S/A (CENIBRA), pela concessão da bolsa de estudo e de parte do material utilizado neste trabalho.

Ao corpo técnico da CENIBRA, pelos ensinamentos ministrados nas aulas práticas realizadas na entidade.

À Peróxidos do Brasil S/A, pelo estágio, pelo material e pelos equipamentos necessários à realização deste trabalho.

Aos colegas do curso, pela amizade e colaboração.

Aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, pela cooperação.

Finalmente, a todos quantos tenham colaborado na realização deste trabalho.

BIOGRAFIA DO AUTOR

JORGE LUIZ COLODETTE, filho de Amélio Colodetti e Mafalda Grassi Colodetti, nasceu em Cachoeiro do Itapemirim, Espírito Santo, aos 20 de junho de 1957.

Fez os cursos primário e ginasial na Escola de 1.º grau "Professor Domingos Ubaldo", em Conduru, Cachoeiro do Itapemirim, o 1.º e o 2.º colegial no Colégio Estadual e Escola Normal João Bley, em Castelo, Espírito Santo, e o 3.º colegial no Colégio Universitário da Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

Em 1978, obteve o título de Engenheiro Florestal, pela Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais.

Em 1979, ingressou no curso de pós-graduação em Ciência Florestal ao nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa. Em julho de 1981, concluiu os requisitos necessários para a obtenção do grau "Magister Scientiae".

CONTEÚDO

	Página
LISTA DE QUADROS	vii
EXTRATO	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Considerações Gerais	3
2.2. Química do Peróxido de Hidrogênio	10
2.3. Utilização do Peróxido de Hidrogênio como Primeiro Estádio de Branqueamento	13
2.4. Utilização do Peróxido de Hidrogênio nas Extrações Alcalinas	14
2.5. Utilização do Peróxido de Hidrogênio como Último Estádio de Branqueamento	19
3. MATERIAL E MÉTODOS	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1. Influência da Alcalinidade sobre o Desempenho do Peróxido de Hidrogênio como Primeiro Estádio de Branqueamento	31
4.2. Influência do Peróxido de Hidrogênio na Seqüência de Branqueamento CEDED	35
4 2.1. Consumo de Reagentes Químicos	35

Página

4.2.2. Número Kappa 38
4.2.3. Alvura 39
4.2.4. Número de Cor Posterior 41
4.2.5. Viscosidade 42
4.3. Influência do Peróxido de Hidrogênio na Seqüência de Branqueamento CEHEH 43
4.4. Influência do Peróxido de Hidrogênio na Seqüência de Branqueamento CEHED 48
4.5. Influência do Peróxido de Hidrogênio nas Seqüências de Branqueamento CEHD e CEDH 51
4.6. Influência do Peróxido de Hidrogênio nas Seqüências de Branqueamento CEH e CEHH 54
4.7. Influência do Peróxido de Hidrogênio em Seqüências de Branqueamento Não-Convencionais 58
5. RESUMO E CONCLUSÕES 63
6. LITERATURA CITADA 66
APÊNDICE 69

LISTA DE QUADROS

QUADRO		Página
1	Seqüências de branqueamento	25
2	Condições mantidas constantes nos estádios do branqueamento	26
3	Relação entre peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio nos estádios de peroxidação	27
4	Influência da alcalinidade sobre o desempenho do peróxido de hidrogênio como primeiro estádio de branqueamento	32
5	Influência do peróxido de hidrogênio na seqüência de branqueamento CEDED	36
6	Influência do peróxido de hidrogênio na seqüência de branqueamento CEHEH	45
7	Influência do peróxido de hidrogênio na seqüência de branqueamento CEHED	49
8	Influência do peróxido de hidrogênio nas seqüências de branqueamento CEHD e CEDH	52

QUADRO		Página
9	Influência do peróxido de hidrogênio nas seqüências de branqueamento CEH e CEHH	55
10	Influência do peróxido de hidrogênio em seqüências de branqueamento não-convencionais	59
1A	Condições e resultados da utilização do peróxido de hidrogênio na seqüência de branqueamento CEDED	70
2A	Condições e resultados da utilização do peróxido de hidrogênio na seqüência de branqueamento CEHEH	71
3A	Condições e resultados da utilização do peróxido de hidrogênio na seqüência de branqueamento CEHED	72
4A	Condições e resultados da utilização do peróxido de hidrogênio nas seqüências de branqueamento CEHD e CEDH ..	73
5A	Condições e resultados da utilização do peróxido de hidrogênio nas seqüências de branqueamento CEH e CEHH ...	74
6A	Condições e resultados da utilização do peróxido de hidrogênio em seqüências de branqueamento não-convencionais	75
7A	Influência da alcalinidade na utilização de 0,30% de peróxido de hidrogênio no último estádio da seqüência de branqueamento CEHP	76
8A	Influência de alcalinidade na utilização de 0,15% de peróxido de hidrogênio no último estádio da seqüência de branqueamento CEHP	77
9A	Consumo percentual de reagentes químicos, por estádio, nas seqüências de branqueamento	78

EXTRATO

COLODETTE, Jorge Luiz, M.S.; Universidade Federal de Viçosa, julho de 1981. Utilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpa kraft de eucalipto. Professor Orientador: José Lívio Gomide. Professores Conselheiros: Rubens Chaves de Oliveira e Renato Mauro Brandi.

O peróxido de hidrogênio foi estudado, em combinação com o cloro, o dióxido de cloro e o hipoclorito de sódio, em 47 sequências de multiestádios, para o branqueamento de polpa kraft de eucalipto. Constatou-se que, para o branqueamento de polpa kraft de eucalipto, a utilização do peróxido de hidrogênio é mais indicada, na segunda extração alcalina ou como o último estádio de branqueamento, e que a presença de estabilizadores, para o peróxido, nesses estádios, é desnecessária. No último estádio do branqueamento o peróxido de hidrogênio exerceu influência positiva sobre a estabilidade da alvura. Quando aplicado na segunda extração alcalina ou como um último estádio adicional na sequência CEDED, permitiu economizar apreciáveis quantidades de dióxido de cloro. Em sequências que continham somente estádios branqueantes de hipocloração, a substituição parcial do hipoclorito pelo peróxido de hidrogênio resultou em aumento da viscosidade, além de melhorar a alvura final da polpa. As sequências de branqueamento que apresentaram maior potencial para a aplicação do peróxido de hidrogênio foram a CEDED, a CEH e, de modo especial, a CEHEH.

1. INTRODUÇÃO

O branqueamento é uma das mais difíceis e onerosas operações de uma fábrica de celulose. Diversos fatores, como o grande volume de água utilizado, a necessidade de equipamentos especiais, o grande efeito poluente do seu efluente e problemas operacionais diversos contribuem para isso. Esses problemas podem ter diversas origens, mas a principal está relacionada, direta ou indiretamente, com os produtos químicos utilizados.

Os produtos químicos utilizados na operação de branqueamento de seqüências convencionais, que têm por base compostos de cloro, são eficientes, mas, geralmente, tóxicos, difíceis de serem manuseados, fortes poluentes e, em alguns casos, de custos elevados.

A tecnologia de branqueamento está sendo afetada pela crescente exigência de controle ambiental e por medidas restritivas do consumo de energia. O branqueamento convencional de polpas químicas, em que se utilizam compostos de cloro, constitui a maior fonte de poluição de uma fábrica de celulose, respondendo por cerca de 88% da cor e 50% da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) do efluente industrial. Por outro lado, o aumento dos custos de energia tem sido a causa primária do aumento do preço de muitos produtos químicos, sobretudo os que requerem grande quantidade de energia para produção e/ou concentração. Um dos produtos

químicos seriamente prejudicado pela crise energética é o dióxido de cloro, reconhecido como um dos mais importantes produtos químicos para o branqueamento em multiestádios de polpas químicas.

A elevação do custo de dióxido de cloro e as exigências governamentais para controle ambiental estimularam a utilização de novos produtos químicos, visando à substituição total ou parcial de compostos de cloro nas plantas de branqueamento. Tem sido estudados compostos como oxigênio, ozônio e peróxidos, os quais têm demonstrado características satisfatórias, uma vez que permitam a reciclagem do efluente da planta de branqueamento para o sistema de recuperação de químicos de polpação.

O peróxido de hidrogênio tem se destacado pelo seu fácil manuseio e aplicação, pela sua versatilidade e pela natureza relativamente não-tóxica e inócua dos produtos de reação. Pode ser transportado com segurança e armazenado em solução aquosa a 70% de concentração, é relativamente não-volátil e libera somente água e oxigênio como produtos de decomposição. Pode, ainda, ser aplicado em diversos estádios de uma sequência de branqueamento em multiestádios, contribuindo significativamente para obtenção de alvuras mais altas e estáveis, bem como para redução da coloração do efluente do branqueamento.

O elevado custo do peróxido de hidrogênio, entretanto, tem restringido sua aplicação industrial para branqueamento de polpas químicas. Devem ser utilizadas condições especiais de branqueamento, visando à obtenção de bons resultados com a aplicação de pequenas quantidades do produto.

Considerando o potencial do peróxido de hidrogênio como agente branqueador de polpas químicas, foi realizado este trabalho, com o objetivo de estudar a aplicação do peróxido para branqueamento de polpas kraft de eucalipto, em seqüências convencionais e não-convencionais, visando à obtenção de polpas de alvuras altas, estáveis e de boa qualidade.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Considerações Gerais

O peróxido de hidrogênio é um líquido incolor, pouco viscoso e miscível em água em todas as proporções. Geralmente, é encontrado, no mercado, em forma de solução aquosa, essencialmente nas concentrações de 30 e 50%. É oxidante poderoso, porém não é tóxico nem inflamável (26).

O peróxido de hidrogênio pode ser obtido pelo método eletrolítico ou pelo método da auto-oxidação. O primeiro é realizado por meio da eletrólise do ácido sulfúrico ou do sulfato de amônio, e o segundo por meio da auto-oxidação da tetraidroantraquinona. O método da auto-oxidação é, hoje, comercialmente, o mais importante (22).

O licor de branqueamento feito com peróxido de hidrogênio deve ser alcalino e a alcalinidade deve ser mantida durante todo o branqueamento, de modo que se tenha sempre, no sistema, a presença de íon peridróxido (HOO^-), ao qual é atribuída a ação branqueante (9). Essa alcalinidade é mantida, geralmente, por meio de tampões, uma vez que o pH da fase aquosa do sistema tende a cair com o desenvolvimento da reação, provavelmente em virtude da formação de grupos carboxilas (2). Por outro lado, se a alcalinidade for excessiva, o peróxido de hidrogênio

tenderá a decompor-se em água e oxigênio. A presença de íons de metais pesados ou de enzimas com grupos metálicos no licor de branqueamento tende, também, a decompor o peróxido de hidrogênio (2, 9, 27).

A estabilização do licor de branqueamento com peróxido de hidrogênio é feita, normalmente, pelo uso do silicato de sódio, que, além de ter efeito tampão, estabiliza o licor de branqueamento contra a ação de degradação por íons metálicos ou por enzimas (2, 9, 16). LINCOLN e MEYERS (21) atribuem, também, efeito de inchamento da celulose ao silicato de sódio. É prática comum a utilização do sal de Epsom (sulfato de magnésio heptaidratado) no licor de branqueamento, para reagir com o silicato de sódio e formar uma suspensão coloidal de silicato de magnésio, que deverá proteger o íon perodróxido contra a decomposição catalítica. O silicato de magnésio age por meio da adsorção de íons metálicos, que, quando livres, funcionam como catalisadores na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio. O mecanismo de estabilização do peróxido de hidrogênio pelo silicato tem, também, sido explicado pela formação de um complexo entre o peróxido e o ácido silícico livre (14). Se o conteúdo de íons metálicos presentes na polpa for muito elevado, recomenda-se um pré-tratamento da polpa com ácido ou com agentes seqüestrantes, como o EDTA ou o DTPA (16, 27). Em se tratando de polpas químicas, o tratamento com agentes seqüestrantes torna-se desnecessário porque o tratamento inicial de cloração elimina quase que totalmente os íons metálicos presentes na polpa (2).

A alcalinidade gerada pelo silicato de sódio, normalmente, supre somente 30 a 50% do total necessário à preparação do licor de branqueamento (16), sendo o restante fornecido, geralmente, pelo hidróxido de sódio (2, 16, 27). Assim, uma solução típica de branqueamento com peróxido de hidrogênio contém grande número de compostos químicos, incluindo peróxido de hidrogênio, íons peridróxidos, hidróxido de sódio, silicato de sódio e sulfato de magnésio (2, 27). O principal componente reativo é o íon peridróxido, mas a reatividade potencial do álcali,

do peróxido de hidrogênio e do oxigênio derivado da decomposição do peróxido de hidrogênio não deve ser ignorada (2).

A composição do licor de branqueamento que contém peróxido de hidrogênio pode variar, dependendo do tipo de polpa a ser branqueada. LORAS (22) afirma que a alcalinidade ideal, para efeito de branqueamento, deve ser mais alta para polpas químicas que para pastas mecânicas e que o uso do silicato de sódio é desnecessário para polpas químicas. LACHENAL et alii (18) confirmam que não há necessidade de silicato de sódio para o branqueamento de polpas químicas, baseando-se no fato de que essas passam, geralmente, por tratamentos ácidos antes do estádio de peroxidação, que eliminam quase totalmente os íons metálicos.

Além da alcalinidade, outras variáveis do branqueamento de polpas químicas com o uso do peróxido de hidrogênio têm sido exaustivamente estudadas. Os parâmetros relativos à carga de reagentes químicos, à temperatura de reação, ao tempo de reação e à consistência devem ser estabelecidos de acordo com o tipo de polpa a ser branqueada, com o processo de branqueamento e com o estádio da seqüência em que o peróxido de hidrogênio vai ser utilizado.

DELATTRE e PAPAGEORGES (8) estudando o efeito da temperatura no branqueamento de polpas kraft de eucalipto, verificaram que o aumento da temperatura acarreta o aumento da taxa de branqueamento mas, paralelamente, acelera a decomposição do peróxido de hidrogênio. ANDREWS e SINGHS (2) destacam a necessidade de temperaturas mais elevadas para a utilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpas químicas, em comparação com pastas mecânicas. Segundo FENNELL (9), pastas mecânicas não podem ser branqueadas a temperaturas acima de 65 a 70^{o}C sem prejuízo da alvura, ao passo que polpas kraft podem ser branqueadas vantajosamente até temperaturas de 70 a 85^{o}C. De modo geral, recomenda-se temperaturas de 70 a 80^{o}C para branqueamento de polpas químicas com peróxido de hidrogênio, sendo que o uso de maior ou menor temperatura dependerá do tempo de reação, da consistência e do estádio do

branqueamento em que o peróxido for empregado (5, 16, 27).

O tempo de reação pode variar de uma hora a vários dias, dependendo do processo de branqueamento empregado (27). Essa variável está, também, relacionada com a temperatura de reação e com a consistência (22, 27). Branqueamento em baixa consistência requer maior tempo de reação (5). KRAFT (16) recomenda um tempo de reação de cinco horas, para melhor ação química de branqueamento, bem como para favorecer o processo de difusão, que é muito lento em razão da baixa concentração dos materiais que devem ser removidos da polpa. Em trabalho mais recente, DELATTRE (6) concluiu não ser necessário mais que uma hora, a 70°C, para que se obtenha bom efeito de branqueamento de polpas kraft com peróxido de hidrogênio. FOELKEL et alii (10) demonstraram que o peróxido de hidrogênio pode ser utilizado eficazmente nas extrações alcalinas, em sequências de branqueamento convencionais de polpas kraft, em tempos de reação de até 5 minutos, a 70°C. Quando o peróxido de hidrogênio é utilizado no processo de branqueamento "Dryer Steep", o tempo de reação pode durar vários meses, dependendo do tempo de armazenamento e de transporte de polpa (2). D'ALMEIDA (5) afirma que tempos de reação mais longos que o necessário para obter altas alvuras não propiciam maiores efeitos, podendo, inclusive, interagir com a temperatura e a alcalinidade, causando reversão de cor.

Outra variável muito importante no branqueamento com peróxido de hidrogênio é a consistência. O aumento da consistência está associado, geralmente, ao aumento da alvura, sem que seja aumentada a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio (8, 9, 24). Segundo KRAFT (16), na maioria dos casos, a consistência é ineficiente abaixo de 8%; acima de 20%, a melhoria da alvura da polpa é pequena, mas os custos dos produtos químicos, para o branqueamento, podem ser reduzidos de 10 a 20%. O branqueamento com peróxido de hidrogênio deve ser efetuado em alta consistência, para aumentar a concentração dos íons peridróxidos e economizar vapor e volume da torre de retenção (5). LORAS (22) considera

como mais indicadas para o branqueamento de polpas químicas, consistências de 10 a 20%.

A quantidade de peróxido de hidrogênio utilizada no branqueamento de polpas kraft varia de acordo com a necessidade de branqueamento da polpa e com o estádio em que é aplicado. KRAFT (16) verificou que se pode aumentar a alvura de uma polpa kraft de 85 para 90% com a adição de 0,15% apenas de peróxido de hidrogênio, ao passo que, para obter esse mesmo efeito, seria necessário 0,2% de dióxido de cloro. O preço relativamente alto do peróxido de hidrogênio constitui séria restrição à quantidade a ser usada; geralmente, utiliza-se, para branqueamento de polpas químicas, de 0,1 a 0,3% de peróxido de hidrogênio (6, 22).

O branqueamento de polpas químicas com peróxido de hidrogênio pode ser realizado por diferentes processos. O mais utilizado é o processo de torres convencionais de branqueamento, em média e alta consistência (27). Outro processo também utilizado é o "Dryer Steep", no qual não há necessidade de utilizar torres de branqueamento. Nesse processo, a aplicação do peróxido de hidrogênio é feita diretamente na folha de celulose, na última prensa úmida, antes da seção de secagem, sendo o peróxido estabilizado com tripolifosfatos de sódio (2, 16). O licor de branqueamento é aplicado nos dois lados da folha de celulose por meio de pulverização. A temperatura do secador fornece calor suficiente para a reação, e o peróxido de hidrogênio remanescente continua a ação branqueante durante o armazenamento e transporte dos fardos de celulose (2, 27). Esse processo tem sido usado para o branqueamento de polpas kraft de alto grau de alvura, com a vantagem de baixo custo de investimento. Normalmente, utiliza-se, nesse estádio, 0,2% de peróxido de hidrogênio e 0,4% de tripolifosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$), base polpa absolutamente seca. O ganho de alvura em polpas de 87° a 90°GE é de 3 a 4 pontos. Por causa da alta temperatura do secador e da limitada alcalinidade, a viscosidade da polpa pode ser mais seriamente prejudicada no processo "Dryer Steep" que no último estádio em torre, no qual

se utiliza como tampão o silicato de sódio (2).

De acordo com ANDREWS e SINGH (2), o branqueamento de polpas químicas com peróxido de hidrogênio raramente é realizado em um único estádio. Usualmente, ele é utilizado com outros químicos branqueadores, em seqüências de branqueamento em multiestádios, visando à deslignificação e branqueamento progressivos e à estabilização da alvura. KRAFT (16) sugere o uso do peróxido de hidrogênio somente no último e no penúltimo estádio de seqüências de branqueamento. Trabalhos recentes, realizados por KINDRON (15), PAPAGEORGES et alii (25) e LACHENAL et alii (17, 18, 19), relatam a utilização do peróxido de hidrogênio na primeira extração alcalina e como primeiro estádio do branqueamento, antes da cloração. Quando o peróxido de hidrogênio é utilizado em estádios de extração, o licor de branqueamento combina efeitos extrativos e oxidativos, contribuindo primariamente para a deslignificação, embora significante branqueamento possa também ocorrer (2). Quando o peróxido de hidrogênio é aplicado como último estádio, a ação dominante é oxidativa e visa a dar à polpa alvura alta e estável (2). Utilizado como primeiro estádio de branqueamento, antes da cloração, sua principal ação é oxidativa, contribuindo também para uma diminuição significativa do número kappa, reduzindo, assim, a quantidade de reagentes necessários nos estádios posteriores (18).

De maneira geral, quando o peróxido de hidrogênio é utilizado no branqueamento de polpas químicas, em qualquer estádio, sua ação resulta na solubilização da lignina. Entretanto, ANDREWS e SINGH (2) afirmam que ele também pode reagir com a celulose, causando pequena queda na viscosidade, principalmente quando utilizado como último estádio. Esse efeito parece ser agravado em altas temperaturas e em condições que causam sua instabilidade, mas, de modo geral, o peróxido de hidrogênio é pouco nocivo aos carboidratos, se comparado, por exemplo, com o hipoclorito. KRAFT (16) afirma não haver efeito significativo do peróxido de hidrogênio sobre a celulose e hemiceluloses nas condições

usuais de branqueamento. O autor baseia-se no fato de que não há variações nem no "freeness" nem nas resistências das fibras após o tratamento com peróxido de hidrogênio. Uma pequena queda no rendimento é observada quando se usa o peróxido de hidrogênio no branqueamento, a qual não tem maior importância, considerando que a deslignificação é necessária para a realização de um bom branqueamento (2).

Os ganhos de alvura derivados do branqueamento com peróxido de hidrogênio dependem sobretudo das condições de sua aplicação. Quando o peróxido é utilizado no último estádio da seqüência de branqueamento, os maiores incrementos são obtidos em polpas semibranqueadas (2, 24). Por outro lado, a resposta ao branqueamento depende também da espécie de madeira empregada para a produção da polpa a ser branqueada. BODENHEIMER e ENLOE (4) consideram o peróxido de hidrogênio especialmente útil para o branqueamento de polpa de folhosas. FENNELL (9), entretanto, afirma que o peróxido de hidrogênio pode ser utilizado em seqüências de multiestádios com quatro, cinco ou seis estádios, para polpas de folhosas e coníferas.

Antes do desenvolvimento da tecnologia de utilização do dióxido de cloro, o peróxido de hidrogênio foi estudado em combinação com o hipoclorito (2, 29). Seqüências do tipo CEHEHP e CEHPHP foram consideradas, por RYDHOLM (29), como capazes de produzir alvuras altas e estáveis. Com o aparecimento do dióxido de cloro, seqüências do tipo CEHDP, CEHEDP, CEDPD e CEHDPD tornaram-se comuns em muitas indústrias de celulose.

Atualmente, têm sido propostas seqüências quase isentas de compostos clorados (2, 12, 15, 30). Recentemente, FOELKEL et alii (12) obtiveram polpas kraft de eucalipto com alvuras de até 92,4 ^{o}GE, estáveis e de boa qualidade, utilizando a seqüência de branqueamento OOPD. De acordo com KINDRON (15), para o branqueamento de polpa kraft de folhosas, seqüência do tipo O_3EP pode ser usada para a obtenção de 85 a 86 ^{o}GE de alvura. ANDREWS e SINGH (2) descrevem a seqüência OO_3P, que, apli

cada sobre polpa kraft de eucalipto, produziu alvura de 85°GE, embora a viscosidade final da polpa tenha sido muito baixa, refletindo-se negativamente na resistência ao rasgo. Descrevem, também, a seqüência O_3P, que, aplicada em polpa kraft de pinho do Sudeste dos Estados Unidos, possibilitou a obtenção de 80°GE de alvura com boa estabilidade.

2.2. Química do Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio em solução aquosa é um ácido fraco, com constante de dissociação relativamente baixa, cerca de $2x10^{-12}$, à temperatura ambiente, aumentando para $2x10^{-11}$ a 80°C (16). Dissocia-se em meio aquoso de acordo com o seguinte equilíbrio:

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HOO^- \qquad (a)$$

Seu efeito branqueador é atribuído à ação oxidante do íon peridróxido (HOO^-) sobre os grupos cromóforos da polpa, como se vê na reação "b" (9, 16, 22):

$$HOO^- + \text{Cor} \longrightarrow \text{Cor oxidada} + HO^- \qquad (b)$$

Além de a dissociação do peróxido de hidrogênio aumentar com a temperatura, a concentração de íons peridróxidos é muito dependente da alcalinidade da solução. A redução da concentração de íons hidroxônios (H_3O^+) pela alcalinização leva a correspondente aumento na concentração de íons peridróxidos. Em razão disso, o branqueamento com peróxido de hidrogênio é conduzido em condições alcalinas (5, 9, 16), como se vê na reação "c":

$$H_2O_2 + NaOH \longrightarrow Na^+ + H_2O + HOO^- \qquad (c)$$

Há, entretanto, um limite de pH acima do qual ocorre uma formação excessiva de íons peridróxidos, acarretando sua decomposição por meio de uma reação irreversível (16):

$$HOO^- + HOO^- \longrightarrow O_2 + 2HO^- \qquad (d)$$

O limite máximo de pH para que se possa evitar a decomposição do peróxido de hidrogênio é de 11,0, e o mínimo para que haja a ativação do peróxido de hidrogênio é 9,0. A faixa ideal de pH situa-se entre 9,0 e 11,0 (2, 13). Condições práticas devem ser estabelecidas para que se obtenha bom equilíbrio entre esses dois efeitos.

Altas temperaturas de branqueamento favorecem tanto a reação "c" quanto a reação "d", isto é, aceleram tanto o branqueamento como a decomposição do peróxido de hidrogênio. A temperatura ótima deve ser determinada para cada tipo de polpa e para o estádio em que o peróxido será utilizado (9, 27).

A presença de íons de metais pesados (Fe, Cr, Ni, Mn, Co, etc) na polpa ou no licor de branqueamento e/ou de enzimas (catalase), que são produtos do crescimento anormal de bactérias na polpa, pode, também, causar a decomposição do peróxido de hidrogênio, por meio de um efeito catalítico, como se vê, de maneira global, na reação "e" (2, 9, 26) e, mais especificamente, na reação de Fenton, "f" (16):

$$2H_2O_2 \xrightarrow[(\text{íons metálicos ou catalase})]{\text{Catalisador}} 2H_2O + O_2 \qquad (e)$$

$$H_2O_2 + Fe^{++} \longrightarrow Fe^{+++} + HO^{\cdot} + HO^{-} \qquad (f)$$

ANDREWS e SINGH (2) afirmam que o oxigênio liberado durante a decomposição do peróxido de hidrogênio exerce pouca ou nenhuma ação branqueadora, podendo, inclusive, ser nocivo aos componentes celulósicos. O radical $HO^{\cdot}$, formado na reação "f", é oxidante muito reativo e degrada os carboidratos da polpa, acarretando a formação de estruturas cetônicas (2).

É necessário controlar as reações "a", "b", "c", "d", "e" e "f" para obter o máximo de eficiência no branqueamento com peróxido de hidrogênio. Isso pode ser feito por meio da manipulação da alcalinida

de, da temperatura e do conteúdo de íons metálicos e de enzimas no licor de branqueamento e na polpa (9).

As reações químicas envolvidas no branqueamento, em multiestádios de polpas químicas com peróxido de hidrogênio são complexas e os mecanismos de remoção de cor não são ainda bem conhecidos, por causa da variação das polpas, causada por diferentes processos e condições de polpação (2, 16, 22). A maioria dos estudos tem sido realizada com pastas mecânicas e compostos-modelos de lignina, em vez de polpas químicas e semiquímicas (2).

LORAS (22) considera a investigação das reações do peróxido de hidrogênio com a polpa celulósica ainda mais difícil quando o peróxido é utilizado no último estádio de branqueamento, porque a quantidade de substâncias orgânicas coloridas é muito baixa e a estrutura química dessas substâncias não é totalmente conhecida.

KRAFT (16) acredita que o peróxido de hidrogênio inative os grupos produtores de cor, que estão unidos a grandes moléculas, sem atacar severamente suas estruturas principais. Acredita, ainda, que a ação do peróxido de hidrogênio seja constituída de dois mecanismos básicos, um que elimina e outra que cria grupos cromóforos. De acordo com o mesmo autor, a lignina nativa apresenta alguns grupos cromóforos e outros que podem transformar-se em cromóforos durante o cozimento e oxidação. Parte dos grupos cromóforos, provavelmente os do tipo quinona, apresentam propriedades redox e podem ser descoloridos tanto por redução como por oxidação destrutiva.

Segundo Jones, citado por ANDREWS e SINGH (2), o peróxido de hidrogênio ataca os grupos carboxílicos na estrutura molecular da lignina. Esse autor concluiu, também, que, do total do peróxido de hidrogênio consumido no branqueamento, a lignina é responsável por 40% apenas, ao passo que a holocelulose é responsável por 60% e os extrativos solúveis em éter e etanol por 1 a 4%.

2.3. Utilização do Peróxido de Hidrogênio como Primeiro Estádio de Branqueamento

É bastante comum a utilização do peróxido de hidrogênio como agente não deslignificador no tratamento de pastas mecânicas, termomecânicas, químico-mecânicas e semimecânicas. Atribui-se a ação branqueante do peróxido de hidrogênio ao íon peridróxido, formado em condições alcalinas, e acredita-se que os produtos da sua decomposição, água e oxigênio, não tenham efeito como agentes branqueantes. Em razão disso, é necessária extensiva estabilização do peróxido com uso do silicato de sódio e do sulfato de magnésio (16, 29).

LACHENAL et alii (18, 19), estudando o uso do peróxido de hidrogênio como primeiro estádio de branqueamento, concluíram que polpas kraft e soda, de alto rendimento, podem ser significativamente deslignificadas pelo peróxido de hidrogênio. Durante a deslignificação, as espécies ativas são, provavelmente, os produtos da decomposição do peróxido de hidrogênio, isto é, os radicais hidroxila e peridroxila e o oxigênio. A adição de silicato de sódio como estabilizador não teve efeito favorável na deslignificação, tendo sido, inclusive, desvantajosa. O sulfato de magnésio foi capaz de proteger os carboidratos contra a despolimerização sem afetar a deslignificação, porém, fortes estabilizadores do peróxido de hidrogênio, como as polilactonas, causaram acentuado decréscimo na eficiência de deslignificação.

ALFTHAN et alii (1) estudaram a utilização do peróxido no primeiro estádio do branqueamento, em temperatura elevada ($100^{o}C$). O tratamento foi feito em polpas kraft de conífera com número kappa 28,0, e as condições de reação foram semelhantes às usadas em branqueamento com oxigênio. A deslignificação foi rápida e o número kappa da polpa foi reduzido para cerca de 12,0, tendo a alvura alcançado 55^{o} SCAN. Resultados semelhantes foram obtidos com a utilização de um estádio de oxigênio e outro de peróxido de hidrogênio a $70^{o}C$. Entretanto, o custo

de reagentes do branqueamento, no segundo caso, foi consideravelmente mais baixo.

LACHENAL et alii (17) branquearam, a altas alvuras, polpas comerciais de folhosas com número kappa 20 a 23 pela seqüência de branqueamento PDPD e, polpa de conífera com número kappa 30 a 40, até 88°GE, por seqüências tipo PCEDED, PDPDP e PDPDPD. O tratamento inicial com peróxido de hidrogênio permitiu a redução do número kappa das folhosas para 12-15 e do das coníferas para 18-28. A água de lavagem do primeiro estádio de peroxidação foi reciclada, resultando em substancial queda de poluição. A sequência PCEDED, comparada com a OCEDED, oferece a vantagem adicional de serem utilizados os equipamentos clássicos de uma planta de branqueamento convencional, o que implica menor investimento.

PAPAGEORGES et alii (25) destacam o fato de que os custos químicos do uso do peróxido de hidrogênio no primeiro estádio são maiores que os decorrentes do uso do oxigênio, mas os investimentos globais, com o primeiro, são inferiores, porquanto podem ser utilizadas torres convencionais de branqueamento. Já há, na Europa, fábricas que operam com a sequência PCEDED, em substituição à seqüência CEDED. Com a utilização de 0,3% de peróxido de hidrogênio a 1,2% de hidróxido de sódio no estádio inicial do branqueamento pode-se obter uma redução de 50% na coloração do efluente e uma economia de dois dolares, por tonelada de polpa, no custo operacional do branqueamento. O grande efeito de redução de cor é atribuído à possibilidade de reciclagem do efluente e sua posterior queima na caldeira de recuperação, juntamente com o efluente da polpação, sem problemas de corrosão.

2.4. Utilização do Peróxido de Hidrogênio nas Extrações Alcalinas

A utilização do peróxido de hidrogênio nos estádios de extração alcalina é um recurso simples e eficiente para melhorar o branquea

mento de polpas kraft pelos processos convencionais (6, 8). Com essa técnica, pode-se omitir um estádio de branqueamento na produção de polpas de altas alvuras (8, 22, 25).

Segundo DELATTRE (6), a aplicação do peróxido de hidrogênio nas extrações alcalinas pode reduzir a coloração do efluente industrial e aumentar a flexibilidade na instalação do branqueamento, permitindo superar variações na qualidade da madeira, irregularidades temporárias no cozimento e restrições no suprimento de hipoclorito ou dióxido de cloro.

O pH ideal para o branqueamento com peróxido de hidrogênio está em torno de 10,5. A extração alcalina é, portanto, o estádio ideal para a utilização do peróxido de hidrogênio, uma vez que o pH da extração é semelhante ao requerido pelo estádio de peroxidação. O peróxido de hidrogênio não precisa ser estabilizado nas extrações alcalinas do branqueamento de polpas kraft, que contêm, geralmente, poucas impurezas metálicas. Além disso, os estádios que antecedem as extrações alcalinas geralmente são ácidos, o que tende a diminuir o conteúdo de metais pesados do sistema de branqueamento (25).

DELATTRE (6) e LORAS (22) afirmam que o peróxido de hidrogênio, quando utilizado na primeira extração alcalina, após a cloração, torna possível a obtenção de polpas semibrancas com dois estádios de branqueamento apenas. As grandes vantagens do uso do peróxido de hidrogênio no primeiro estádio de extração alcalina são: possibilidade de redução de 50% na coloração do efluente e obtenção de polpas com 90°GE de alvura com quatro estádios de branqueamento apenas (8). Diversas seqüências de branqueamento têm sido testadas com o peróxido de hidrogênio na primeira extração alcalina; os resultados têm sido satisfatórios, quase sempre.

ZVINAKEVICIUS *et alii* (32) estudaram a aplicação do peróxido de hidrogênio na primeira extração alcalina em seqüências curtas e lon

gas. Adições de 0,5 a 1,0% de peróxido no estádio de extração de seqüências tipo CEH, CEDD e CEHD propiciaram a obtenção de polpas com alvuras de 91,7 a 93,3°GE, com boas estabilidades e altas viscosidades. Adições de 0,5% apenas de peróxido nas seqüências CPHDED e CPEHDED possibilitaram a obtenção de polpas com alvuras acima de 93,0°GE, estáveis e com altas viscosidades.

DELATTRE (6, 8) estudou extensivamente a aplicação do peróxido de hidrogênio na primeira extração alcalina em diferentes seqüências de branqueamento e em diferentes condições. Num estudo comparativo entre as seqüências CEH e CPH, foi demonstrado que a seqüência CPH apresenta resultados muito superiores, mesmo quando a quantidade de hipoclorito é reduzida. O uso de 0,5% de peróxido na extração alcalina da seqüência D_CED permitiu ganho de 6,3°GE na alvura, sem nenhum dano à qualidade da polpa. Na seqüência CPDED foi observado que a eficiência do peróxido diminuiu após o terceiro estádio. O uso do silicato de sódio em mistura com o peróxido de hidrogênio na primeira extração alcalina só se justificou quando o branqueamento foi encerrado, após o estádio de peroxidação. Foi demonstrado que a alcalinidade é de grande importância para a obtenção de boa eficiência do peróxido de hidrogênio na primeira extração alcalina. Usando 0,5% de peróxido na seqüência CPD, um aumento de 1,5% para 3,0% na quantidade de hidróxido de sódio resultou num aumento de 15 pontos na alvura. A eficiência do peróxido de hidrogênio sobre a descoloração do efluente foi demonstrada pela seqüência CPDP, que foi mais eficiente na remoção de cor que a seqüência CEDED, para polpa kraft de eucalipto com número kappa 23,0. Quando se aplicou dióxido de cloro na cloração (cloração seqüencial), o efeito do peróxido de hidrogênio foi ainda mais significativo, tendo a seqüência D_CPDP apresentado redução de 80% na coloração do efluente, em comparação com a seqüência D_CEDED. Foi verificado que, para maior eficiência na remoção de cor, o peróxido de hidrogênio deve ser aplicado em alcalinidades mais baixas. O peróxido de hidrogênio não exerceu

influência nem sobre a DQO (demanda química de oxigênio) nem sobre a DBO (demanda bioquímica de oxigênio) do efluente. O rendimento não foi alterado pela ação do peróxido de hidrogênio na primeira extração alcalina, embora o número kappa tenha sido reduzido em até 46%. A quantidade de peróxido de hidrogênio aplicada na primeira extração alcalina dependeu do grau de deslignificação da polpa. Polpas de número kappa mais elevado exigiram dosagens mais elevadas de peróxido no primeiro estádio de extração, em razão de terem sido formadas grandes quantidades de cloroligninas, que acentuaram a coloração da polpa. De modo geral, quantidades de peróxido de hidrogênio inferiores a 0,25% não foram eficientes nesse estádio.

O peróxido de hidrogênio tem sido também muito utilizado na segunda extração alcalina, entre duas dioxidações, em seqüências tipo CEDPD e CEHDPD. Nessas, ele aumenta a alvura final da polpa, mas não contribui significativamente para a estabilidade da alvura (2). A queda de alvura que geralmente ocorre na segunda extração alcalina pode ser evitada por meio da adição de peróxido de hidrogênio (8). A utilização do peróxido de hidrogênio na segunda extração alcalina permite reduzir a quantidade de dióxido de cloro a ser utilizada em seqüências tipo CEDED e CEHDED (8, 15, 25).

De acordo com KINDRON et alii (15), o dióxido de cloro economizado nos estádios D_1 e D_2 pode ser utilizado para substituir parte do cloro na cloração; uma libra de dióxido de cloro pode substituir 2,63 libras de cloro. O peróxido de hidrogênio pode ser útil, também, quando a capacidade de branqueamento da fábrica é limitada pelo tamanho do gerador de dióxido de cloro. A adição de 0,11% apenas de peróxido de hidrogênio na segunda extração alcalina da seqüência CEDED permitiu redução de 0,13%, base polpa, de dióxido de cloro, na primeira dioxidação, e de 0,05%, base polpa, de dióxido de cloro, na segunda dioxidação. Com a seqüência CEHDED, 0,12% de peróxido de hidrogênio pode substituir 0,25% de dióxido de cloro. A aplicação de 0,3% de peróxido de

hidrogênio na segunda estação alcalina da seqüência D_0EDED permitiu uma economia de 0,8% de dióxido de cloro, base polpa, e, ainda, melhorou a viscosidade da polpa em 5 cP.

Experiências de laboratório realizadas com as seqüências CEDPD, CHDPD e CEHPD demonstraram que o uso do silicato de sódio é desnecessário para que se possa utilizar o peróxido de hidrogênio na segunda extração alcalina (15). De acordo com PAPAGEORGES et alii (25), a utilização do silicato reduz o consumo do peróxido de hidrogênio, por causa de uma maior estabilização, exercendo, ainda, pequeno efeito positivo na alvura. Entretanto, a eficiência adicional do peróxido de hidrogênio na presença do silicato de sódio não é suficientemente grande para justificar o custo extra desse produto, além dos problemas de manuseio associados à sua adição.

Em seqüências que inclua estádio(s) de hipocloração, pode-se substituir total ou parcialmente o hipoclorito por meio da aplicação do peróxido de hidrogênio na segunda extração alcalina (15). O estádio de hipocloração pode ter efeito adverso nas propriedades de resistência da polpa, mas a substituição do hipoclorito pelo peróxido tende a atenuar esse efeito (15, 25). Trabalhos realizados com celulose kraft de Pinus, utilizando a seqüência CEHED, demonstraram ser possível uma redução de 50 a 60% da quantidade de hipoclorito por meio da aplicação de pequenas quantidades de peróxido de hidrogênio na segunda extração alcalina. A substituição do estádio de hipocloração, da seqüência CEHDED, por 0,5% de peróxido de hidrogênio, na segunda extração alcalina, acarretou substancial redução no total de dióxido de cloro aplicado e em economia de hidróxido de sódio (15). Estudando a seqüência CEHDED, ZVINAKEVICIUS et alii (32), concluíram que o uso de 0,2% de peróxido de hidrogênio na segunda extração alcalina permite a obtenção de alvuras de até 92°GE, com boa estabilidade e boa viscosidade.

DELATTRE (6) recomenda a utilização do peróxido de hidrogênio na segunda extração alcalina nas seguintes condições: temperatura de

60 a 75°C; tempo de reação de 45 a 180 minutos; pH final de 10,2 a 10,5; consistência de 10 a 20% e, finalmente, 0,2 a 0,3% de peróxido de hidrogênio.

O peróxido de hidrogênio pode também ser aplicado na primeira e na segunda extração alcalina simultaneamente. Branqueamentos experimentais realizados com polpas kraft de Pinus pinaster, utilizando a seqüência CPOPO, resultaram em alvuras semelhantes às obtidas com a seqüência CEHDED, porém com viscosidades bem mais elevadas, uma vez que foi omitido o estádio de hipocloração (6, 8).

De acordo com PAPAGEORGES et alii (25), o peróxido de hidrogênio é mais eficiente na segunda extração alcalina. Isso se deve ao fato de que, nessa extração, o peróxido de hidrogênio é usado para branqueamento da polpa, ao passo que na primeira há demanda adicional de peróxido para a matéria orgânica extraída pelo álcali. Pesquisas de laboratório e industriais demonstram que a proporção do dióxido de cloro economizada por meio da introdução do peróxido de hidrogênio é sempre maior quando se utiliza este último na segunda extração alcalina.

2.5. Utilização do Peróxido de Hidrogênio como Último Estádio do Branqueamento

A utilização do peróxido de hidrogênio como um estádio final do branqueamento é bastante comum. As primeiras aplicações do peróxido em polpas químicas foram realizadas nesse estádio (16, 22, 25). O principal efeito do peróxido no estádio final é o aumento da estabilidade da alvura, embora ganhos consideráveis de alvura possam ser obtidos (2, 4, 7). O peróxido de hidrogênio, de modo geral, não degrada os elementos essenciais da polpa celulósica e, em razão disso, não gera fontes de instabilidade de alvura (7). Segundo alguns autores (2, 7, 22), o peróxido de hidrogênio, além de atuar como agente branqueante, oxida para grupos carboxílicos certos grupamentos carbonilas que são responsá

veis pela instabilidade de alvura. HARTLER et alii (14), entretanto, afirmam que há evidências de que o teor de grupos carbonilas aumenta durante o branqueamento com peróxido de hidrogênio, ao passo que o teor de grupos carboxílicos permanece constante ou aumenta pouco. Como o amarelecimento da polpa decresce durante o branqueamento com peróxido de hidrogênio, esses autores sugerem que a maior estabilidade da alvura deva ser atribuída a outros fatores, e não à eliminação de grupos carbonilas.

A reversão de alvura é conseqüência de transformações fotoquímicas, térmicas e hidrolíticas, podendo, portanto, ocorrer em diversas fases da fabricação e processamento da polpa celulósica, como na secagem, na estocagem, no refinamento, na máquina de papel, etc. (7, 9). O receio de reversão de alvura, muitas vezes, obriga os produtores a alvejar as polpas além das exigências especificadas pelos consumidores. Em razão de serem de custos elevados os últimos pontos de alvura, pesquisam-se processos de branqueamento que proporcionem maior estabilidade (7).

Praticamente, todos os elementos constituintes de uma polpa celulósica podem gerar fontes de instabilidade de alvura. A celulose pode ser modificada química ou fotoquimicamente, resultando na formação de hidroxicelulose e oxicelulose, cujos grupamentos funcionais participam do processo de envelhecimento (7). SJÖSTRÖN e ERIKISSON (31) acreditam que as hemiceluloses não estejam diretamente envolvidas na reversão de alvura, embora possam ser facilmente oxidadas ou hidrolisadas, dando origem a iniciadores de instabilidade de alvura. Os ácidos urônicos, dotados de grupos carbonilas e carboxílicos, são classificados entre os elementos mais prejudiciais à polpa, do ponto de vista de instabilidade de alvura. De acordo com LEARY (20), por ser a lignina muito sensível à luz, os produtos de suas reações de adição com o cloro contribuem para aumentar a instabilidade da alvura. As resinas e outros materiais extratáveis, além dos íons metálicos, também constituem um

grupo de elementos muito sensível à instabilidade de alvura (7).

O peróxido de hidrogênio é utilizado, geralmente, em meio alcalino, o que favorece a dissolução de numerosas impurezas que influem na instabilidade de alvura (7). Quando a temperatura e a alcalinidade do meio são elevadas, o efeito positivo do peróxido de hidrogênio sobre a estabilidade de alvura é maior (5, 6, 7, 16).

Quando o peróxido de hidrogênio é utilizado no último estádio, os consumos de álcali e do próprio peróxido devem ocorrer paralelamente. Se o peróxido for consumido mais rapidamente, por reações laterais, o excesso final de álcali acarretará alvuras instáveis. Por outro lado, se o álcali for consumido mais rapidamente que o peróxido, o pH alcançará valores nos quais não haverá ação branqueadora. Nesse estádio, aconselha-se, portanto, alto teor de peróxido residual e baixa alcalinidade, suficiente, porém, para possibilitar a ação do peróxido (9). Normalmente, recomenda-se um residual de 25 a 50% do peróxido de hidrogênio para obtenção de uma estabilidade satisfatória (4, 16).

É prática comum fazer uma acidificação com dióxido de enxofre, para pH de 5 a 6, no final do branqueamento, quando se usa o peróxido de hidrogênio, para destruir o peróxido e o álcali residuais (18, 22). ANDREWS e SINGH (2) sugerem que o tratamento com dióxido de enxofre possa, algumas vezes, ser omitido para polpas kraft. MILANEZ et alii (23) verificaram que o tratamento com dióxido de enxofre foi prejudicial à estabilidade da alvura quando utilizado após o estádio final de peroxidação, na seqüência CEHDP, em polpa kraft de eucalipto.

Foi demonstrado que a utilização do peróxido de hidrogênio no último estádio foi muito adequada em seqüências curtas tipo CEHP, para obtenção de alvuras da ordem de 75 a 85°GE. Em investigação detalhada dessa seqüência, observou-se que a acidificação depois do estádio de hipocloração melhora a eficiência do estádio final de peroxidação (2).

Casciani e Storin, citados por ANDREWS e SINGH (2), verificaram

que a seqüência CEHDP é capaz de produzir polpas branqueadas com 91°GE de alvura, de altas estabilidades e resistências. A adição do peróxido de hidrogênio causou substancial aumento da alvura, cujo valor dependia da quantidade de peróxido de hidrogênio aplicada. Condições ótimas para o uso dessa seqüência tem sido estabelecidas por meio de programas de computação.

ZVINAKEVICIUS et alii (32) estudaram a aplicação do peróxido de hidrogênio no último estádio em diversas seqüências, tais como CPDP, CEPDP e CEHDP, em polpa kraft de eucalipto com número kappa 16,0. Foram obtidas alvuras acima de 92°GE, com excelente estabilidade, utilizando, no máximo, 0,8% de peróxido de hidrogênio.

DELATTRE (7), em estudos comparativos das seqüências CHP e CEH, verificou que o peróxido de hidrogênio é muito mais eficiente que o hipoclorito como estabilizador de alvura e que a seqüência CHP apresentou número de cor posterior 40% mais baixo. Quando foram comparadas as seqüências CEHP e CEHD, o uso do peróxido de hidrogênio resulta em maior eficiência na estabilização, produzindo número de cor posterior 30% mais baixo. Do mesmo modo, a seqüência CEHHP apresentou número de cor posterior 40% inferior ao da seqüência CEHHD. A seqüência CEDED, reconhecida como pouca nociva à estabilidade de alvura, em razão de não utilizar hipocloração, apresentou número de cor posterior 40% mais alto que o das seqüências CEHDP e CEDHP.

De acordo com PAPAGEORGES et alii (25), o uso do peróxido de hidrogênio no último estádio é mais comum nas seqüências CEHP, CEHDP e CEHEDP, utilizadas, atualmente, por várias fábricas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Utilizou-se polpa industrial kraft de eucalipto, não branqueada, com as seguintes características: número kappa = 17,2, viscosidade = 39,0 cP e alvura = 46,7%.

Foram estudadas 47 seqüências de branqueamento, convencionais e não-convencionais, num total de 305 estádios.

Como convencionais foram definidas as seqüências de branqueamento CEDED, CEHEH, CEHED, CEHD, CEDH, CEH, CEHH e as variações dessas seqüências. Como variação de determinada seqüência convencional foram definidas todas as variações oriundas da seqüência básica, como resultado da introdução de um ou mais estádios de peroxidação ou da modificação da dosagem de cloro ativo aplicada na cloração. O peróxido de hidrogênio foi estudado como o primeiro estádio do branqueamento, nas extrações alcalinas e como último estádio da maioria das seqüências investigadas. Estudaram-se, também, três níveis de cloro ativo na cloração de algumas seqüências (53; 60 e 70% do cloro ativo total aplicado na cloração). Foi estudado um total de 42 seqüências de branqueamento convencionais.

Como não-convencionais foram definidas as seqüências de branqueamento sem o estádio de cloração. Foram estudadas cinco seqüências (PDPD, PHDP, DPHP, DPDP e HPDP), combinando-se apenas os estádios de

dioxidação, hipocloração e peroxidação.

No Quadro 1 encontram-se as seqüências de branqueamento estudadas.

Todas as variáveis do branqueamento, à exceção da quantidade de reagentes químicos, foram mantidas constantes. No Quadro 2 vêem-se as condições mantidas constantes em cada estádio do branqueamento (11).

As quantidades de reagentes químicos aplicadas foram estabelecidas de acordo com as seqüências de branqueamento. Nos Quadros 1A, 2A, 3A, 4A, 5A e 6A (Apêndice) encontram-se as quantidades de reagentes químicos aplicadas em cada estádio.

A quantidade de cloro ativo total aplicada em todas as seqüências de branqueamento sem estádio de peroxidação foi mantida constante, igual a 5,48%, base polpa.

Quando se introduziu o peróxido de hidrogênio em qualquer estádio, diminuiu-se, proporcionalmente, a quantidade de cloro ativo, com base nos poderes oxidantes do cloro e do peróxido de hidrogênio. Como o poder oxidante do peróxido de hidrogênio é 2,08 vezes maior que o do cloro, 1% de peróxido de hidrogênio substituiu 2,08% de cloro ativo.

Independentemente do estádio em que foi aplicado, o peróxido de hidrogênio sempre substituiu o cloro ativo nos estádios de dioxidação e/ou de hipocloração.

Nos estádios de peroxidação em que não houve adição de estabilizadores, a alcalinidade foi controlada por meio da adição de hidróxido de sódio. A quantidade de hidróxido de sódio aplicada variou de acordo com a localização do estádio de peroxidação na seqüência de branqueamento e com a quantidade de peróxido de hidrogênio aplicada. No Quadro 3 encontram-se as relações entre peróxido de hidrogênio de sódio, estabelecidas experimentalmente, visando à obtenção da alcalinidade desejada nos estádios de peroxidação.

QUADRO 1 - Seqüências de branqueamento

Seqüências de branqueamento		
CEDED (1)	CEDEDP (3)	CEHD (2)
CEDED (2)	CEDEDP (4)	CPHD (2)
CEDED (3)	CEHEH (1)	CEHDP (2)
CPDED (1)	CEHEH (2)	CEDHP (2)
CPDED (2)	CEHEH (3)	CEH (2)
CPDED (3)	CPHEH (3)	CPH (2)
CEDPD (1)	CEHPH (3)	CEHP (2)
CEDPD (2)	CPHPH (3)	CEHH (2)
CEDPD (3)	PCEHEH (3)	CPHH (2)
CEDPD (4)	CEHEHP (3)	CEHHP (2)
CPDPD (1)	CEHED (2)	PDPD
CPDPD (2)	CPHED (2)	PHDP
CPDPD (3)	CEHPD (2)	DPDP
PCEDED (1)	CPHPD (2)	DPHP
PCEDED (2)	PCEHED (2)	HPDP
CEDEDP (2)	CEHEDP (2)	

(1), (2), (3): 53; 60 e 70%, respectivamente, do cloro ativo total aplicado em C.

(4): 60% do cloro ativo total aplicado em C e estádio P realizado com estabilizadores.

Foi analisado o efeito de estabilizadores (sulfato de magnésio heptaidratado e silicato de sódio) no estádio de peroxidação, nas seqüências CEDPD e CEDEDP, utilizando-se, base polpa, 0,3% de peróxido de hidrogênio, 0,5% de hidróxido de sódio, 2% de silicato de sódio 38° Bé e 0,05% de sulfato de magnésio heptaidratado.

Foram feitos estudos visando a determinar a melhor alcalinida

QUADRO 2 - Condições mantidas constantes nos estádios de branqueamento

Condição	Estádio				
	Cloração ácida	Extração alcalina	Hipoclo-ração	Dioxi-dação	Peroxi-dação
Temperatura (^{o}C)	ambiente	70	40	70	70
Tempo (min)	30	60	120	180	60
Consistência (%)	3,5	12,0	12,0	12,0	12,0
pH final	1,8 - 2,0	10,5-11,5	9,0-10,0	3,5-4,5	10,0-11,0

do para a utilização do peróxido de hidrogênio como o primeiro estádio do branqueamento e como último estádio da sequência de branqueamento convencional CEHP. As condições utilizadas no primeiro estádio de peroxidação encontram-se, juntamente com os resultados, no Quadro 4. As condições utilizadas no último estádio de peroxidação e os resultados encontrados encontram-se nos Quadros 7A e 8A (Apêndice). nos testes de alcalinidade, as condições de branqueamento mantidas constantes são apresentadas no Quadro 2, à exceção dos valores de pH final, que variaram de acordo com a quantidade de hidróxido de sódio aplicada.

O licor de branqueamento com peróxido de hidrogênio, para as sequências de branqueamento sem estabilizadores, foi preparado por meio da adição de peróxido de hidrogênio a uma solução aquosa que continha uma quantidade de hidróxido de sódio adequada para dar ao sistema a alcalinidade desejada. Quando se utilizaram estabilizadores, o preparo do licor de branqueamento obedeceu a uma ordem preestabelecida, recomendada na literatura (26), para evitar a decomposição de peróxido de hidrogênio e a precipitação do silicato de sódio. O licor de branqueamento foi preparado na seguinte ordem de adição dos reagentes:

1.^{o} - água deionizada,

QUADRO 3 - Relação entre peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio nos estádios de peroxidação

	Seqüência de branqueamento					
	Convencional				Não convencional	
Reagentes*	1.º estádio	1.ª extração	2.ª extração	Último estádio	1.º estádio	2.º estádio
H_2O_2 (%)	0,30	0,30 ou 0,15	0,30 ou 0,15	0,30 ou 0,15	0,30	0,20
NaOH (%)	1,00	2,00 ou 1,89	0,50 ou 0,30	0,50 ou 0,30	1,00	0,40

* base polpa a.s.

2.º - sulfato de magnésio heptaidratado,

3.º - silicato de sódio,

4.º - hidróxido de sódio,

5.º - peróxido de hidrogênio.

Antes dos estádios de peroxidação que receberam estabilizadores, fez-se um tratamento da polpa com o agente quelante Na_2EDTA (sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético), visando a complexar possíveis íons metálicos presentes na polpa, o que foi obtido mediante a adição de 0,4% de Na_2EDTA, base polpa, durante 10 minutos, à temperatura ambiente, em consistência de 2%.

A metodologia de operações empregada para a realização de cada estádio dos branqueamentos foi a seguinte:

Para cada seqüência de branqueamento foram tomados 200g a.s. de polpa não branqueada. A polpa foi desintegrada, durante 5 minutos, em desintegrador laboratorial, em consistência de aproximadamente 2,5%. Após desaguamento em funil de Buchner, até consistência de aproximadamente 20%, a polpa foi transformada, manualmente, em pequenos grumos e colocada em saco de polietileno, adicionando-se-lhe água filtrada e reagentes químicos, para obtenção da consistência desejada. O saco de polietileno foi massageado vigorosamente, a fim de assegurar distribuição uniforme dos reagentes na polpa, medindo-se, a seguir, o pH do sistema. Após tratamento em banho maria, mediu-se o pH do sistema e desaguou-se o material em funil de Buchner. Do filtrado, retirou-se uma alíquota de 100 ml, para determinação do reagente residual. Fez-se, a seguir, lavagem da polpa com água filtrada fria, até completa remoção do reagente. Após cada estádio, retirou-se o equivalente a 10 g de polpa a.s., para determinação da alvura e da viscosidade.

No final de cada seqüência de branqueamento, lavou-se a polpa com ácido sulfuroso, gerado pela adição de 0,5% de sulfito de sódio à polpa, em meio ácido, em temperatura ambiente e consistência de 5%, durante 15 minutos.

O estádio de hipocloração foi realizado com hipoclorito de sódio, e o pH, nesse estádio, foi controlado por meio da adição de pequenas quantidades de hidróxido de sódio.

A água de cloro utilizada no estádio de cloração foi produzida em laboratório, borbulhando-se cloro gasoso em água destilada fria. O dióxido de cloro foi produzido por reação entre ácido sulfúrico e clorito de sódio.

As quantidades de reagentes químicos utilizadas foram expressas em produtos a 100% de concentração, base polpa a.s., à exceção do dióxido de cloro e do hipoclorito de sódio, expressos como cloro ativo, e do silicato de sódio, expresso em concentração de 38° Bé.

Para cada seqüência de branqueamento foram analisados os seguintes parâmetros: alvura (final e por estádio), viscosidade (final e por estádio), consumo de reagentes químicos (total e por estádio), número de cor posterior após o último estádio e número kappa após o primeiro estádio, para as seqüências não-convencionais, e após o segundo estádio, para as seqüências convencionais.

A confecção de folhas para medição de alvura, com gramatura de 61 g/m^2, foi efetuada em formador de folhas RAPID KÖETHEN; as alvuras foram determinadas em,duplicata,em medidor digital REGMED.

Os números kappa foram determinados, em duplicata, de acordo com a norma C5/69 da ABCP (Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel) (3).

As viscosidades foram determinadas, em uma única repetição, de acordo com a norma C9/72 da ABCP (3).

Os consumos de reagentes químicos foram determinados, em duplicata, pela diferença entre reagente adicionado e reagente residual.

Os números de cor posterior foram determinados pela equação proposta por Giertz, recomendada por KRAFT (17), baseada na lei de

Kubelka e Munk, citados por ROBINSON (28):

$$PC = \left[\frac{(1 - R_{\infty} D)^2}{2R_{\infty} D} - \frac{(1 - R_{\infty} A)^2}{2R_{\infty} A} \right] \times 100$$

sendo:

$R_{\infty} A$ = alvura ou reflectância de uma espessura infinita de folhas de celulose, medida antes do envelhecimento.

$R_{\infty} D$ = alvura ou reflectância de uma espessura infinita de folhas de celulose, medida após o envelhecimento acelerado, durante 24 horas, a seco, a 105°C.

PC = número de cor posterior.

As seqüências de branqueamento convencionais foram analisadas comparando-se a seqüência original, sem peróxido de hidrogênio, com a mesma seqüência modificada, pela adição de estádio(s) de peroxidação. Fez-se, também, análise comparativa das seqüências não convencionais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Influência da Alcalinidade sobre o Desempenho do Peróxido de Hidrogênio como Primeiro Estádio de Branqueamento

O peróxido de hidrogênio é comumente utilizado na segunda extração alcalina e no último estádio do branqueamento. Sua aplicação como primeiro estádio de branqueamento é, ainda, pouco utilizada.

Um controle perfeito de pH é condição indispensável para que se obtenha máxima eficiência do peróxido de hidrogênio na segunda extração alcalina ou como último estádio de branqueamento. Alguns autores (18, 19) têm postulado que, como primeiro estádio de branqueamento, o efeito do peróxido de hidrogênio é mais acentuado quando ocorre sua decomposição nos radicais hidroxila e peridroxila e em oxigênio, que são mais efetivos na oxidação de lignocompostos. Como essa decomposição é influenciada pela alcalinidade, foram analisadas diferentes dosagens de hidróxido de sódio para verificar a influência da alcalinidade sobre o desempenho do peróxido de hidrogênio como o primeiro estádio de branqueamento. Os resultados obtidos encontram-se no Quadro 4.

Como pode ser visto nesse Quadro, a aplicação do peróxido de hidrogênio como primeiro estádio de branqueamento resultou em altos consumos desse produto, em consequência, provavelmente, do elevado teor de

QUADRO 4 - Influência da alcalinidade sobre o desempenho do peróxido de hidrogênio como primeiro estádio de branqueamento

Reagentes (%)		Consumo de	pH	pH	Alvura	Viscosidade	N.º
H_2O_2	NaOH	H_2O_2 (%)	Inicial	Final	(%)	(cP)	Kappa
0,30	0,50	93,6	11,3	9,6	53,4	36,2	15,1
0,30	1,00	98,4	11,7	10,3	54,1	35,7	15,0
0,30	1,50	100,0	12,1	10,8	54,4	35,6	14,7
0,30	2,00	100,0	12,4	11,1	53,2	35,3	14,2
0,30	3,00	100,0	12,6	11,3	53,0	34,3	14,0
0,50	0,50	85,6	10,9	9,2	54,7	34,9	14,7
0,50	1,00	95,7	11,4	9,9	55,6	34,0	14,6
0,50	1,50	97,1	11,8	10,6	56,0	33,7	14,4
0,50	2,00	99,0	12,0	11,0	55,0	33,7	14,5
0,50	4,00	100,0	12,5	11,3	54,0	33,0	13,9
1,00	0,50	76,6	10,5	8,6	57,1	34,5	14,6
1,00	1,00	93,0	11,1	9,8	58,7	33,8	14,5
1,00	1,50	96,0	11,4	10,3	59,8	33,7	13,7
1,00	2,00	97,2	11,6	10,5	60,2	33,2	13,6
1,00	5,00	100,0	12,5	11,4	56,0	32,6	13,2

lignocompostos presentes da polpa, nesse estádio. O consumo de peróxido de hidrogênio foi diretamente proporcional ao pH final do sistema; para valores de pH acima de 11,0, o consumo foi praticamente total, o que pode ser explicado, possivelmente, pela decomposição do peróxido de hidrogênio por reações laterais (18, 19). O consumo de peróxido de hidrogênio foi independente do nível de peróxido empregado. Para valores semelhantes de pH final, a elevação da dosagem do peróxido, de 0,3% para 1,0%, quase não influenciou o consumo. Devem ser estudadas quantidades mais elevadas de peróxido de hidrogênio, para determinar um valor no qual não haja consumo total de peróxido, mesmo em alcalinidades muito elevadas.

O peróxido de hidrogênio apresentou pequena influência sobre o número kappa, quando aplicado como primeiro estádio de branqueamento. A máxima redução observada no número kappa foi de 4 pontos, quando se utilizou 1% de peróxido de hidrogênio em condições de elevada alcalinidade. Esse baixo efeito relativo do peróxido de hidrogênio sobre a deslignificação pode ser atribuído, primeiramente, ao baixo número kappa da polpa (18) e, em segunda lugar, à relativamente baixa temperatura empregada (1). As pequenas quedas no número kappa foram diretamente proporcionais às dosagens de peróxido de hidrogênio. Com relação à deslignificação, a diferença encontrada no número kappa quando se utilizou a máxima e a mínima dosagem, para valores semelhantes de pH final, foi muito pequena, o que parece não justificar a utilização de teores elevados de peróxido de hidrogênio no primeiro estádio. A redução no número kappa foi, também, diretamente proporcional à quantidade de hidróxido de sódio aplicada. Para 0,3% de peróxido de hidrogênio, uma elevação no teor de hidróxido de sódio de 0,5% para 3% provocou uma queda no número kappa de 1,1 ponto. A maior deslignificação verificada em alcalinidades maiores pode ser atribuída aos produtos da decomposição do peróxido de hidrogênio. O melhor resultado de deslignificação obtido foi uma redução de 4 pontos no número kappa, quando foram utilizados 1,0% de peróxido de hidrogênio e

5,0% de hidróxido de sódio. Essa pequena queda no número kappa parece não ser economicamente justificável, considerando o elevado custo desse tratamento.

A utilização de 1,0% de peróxido de hidrogênio como primeiro estádio de branqueamento propiciou ganhos de até 13% na alvura da polpa. Os ganhos de alvura foram diretamente proporcionais às quantidades de peróxido de hidrogênio aplicadas. Para valores semelhantes de pH final, um aumento no teor de peróxido de hidrogênio de 0,3% para 1,0% resultou em ganhos de até 5,8% na alvura da polpa. Para a mesma dosagem de peróxido de hidrogênio, os melhores resultados de alvura foram obtidos quando o pH final do sistema foi de 10,5 a 11,0. Esses resultados estão de acordo com os de PAPAGEORGES et alii (25), que afirmam ser o pH 10,5 o mais adequado para a aplicação do peróxido de hidrogênio. Como o peróxido de hidrogênio apresentou melhor efeito branqueante em valores de pH nos quais geralmente não ocorre sua decomposição, subentende-se que os produtos dessa decomposição não têm efeito benéfico sobre a alvura da polpa.

A aplicação do peróxido de hidrogênio como primeiro estádio de branqueamento resultou em pequena redução na viscosidade das polpas. A redução foi diretamente proporcional à quantidade de peróxido aplicada e à alcalinidade do meio. O menor valor de viscosidade foi obtido com a utilização de 1,0% de peróxido de hidrogênio e 5,0% de hidróxido de sódio. Para valores semelhantes de pH final, o aumento do teor de peróxido de hidrogênio de 0,3% para 1,0% ocasionou uma queda de aproximadamente 2,0 cP na viscosidade. Por outro lado, quando se utilizou 1,0% de peróxido de hidrogênio, a elevação do teor de hidróxido de sódio de 0,5% para 5,0% resultou numa queda de 1,9 cP na viscosidade. A queda na viscosidade causada pelo peróxido de hidrogênio em alcalinidades mais altas foi, provavelmente, consequência da sua decomposição em compostos nocivos aos carboidratos da polpa (2). Quantidades mais elevadas de peróxido de hidrogênio resultaram em menores viscosidades, o que é expli

cável, uma vez que esse reagente não é inteiramente seletivo para os lignocompostos da polpa.

4.2. Influência do Peróxido de Hidrogênio na Seqüência de Branqueamento CEDED

Depois da descoberta do dióxido de cloro como agente branqueador de polpa, a seqüência CEDED tornou-se uma das mais importantes para o branqueamento de polpas kraft a altas alvuras. Sua grande vantagem consiste no uso do dióxido de cloro, que é um reagente seletivo para os compostos da lignina. Entretanto, exigências de produtos de qualidade superior às atuais, pressões governamentais antipoluidoras e os custos sempre crescentes do dióxido de cloro têm despertado a atenção para a necessidade de modificar essa seqüência.

A utilização de pequenas quantidades de peróxido de hidrogênio em alguns estádios dessa sequência tem sido descrita (6, 15) como benéfica para a obtenção de alvuras mais altas e mais estáveis, para significativa economia de dióxido de cloro e para redução da coloração do efluente do branqueamento.

No Quadro 5 encontram-se os resultados referentes ao estudo da influência do peróxido de hidrogênio na seqüência de branqueamento CEDED.

4.2.1. Consumo de Reagentes Químicos

Os resultados referentes ao consumo de reagentes químicos, por estádio, encontram-se no Quadro 9A (Apêndice).

De modo geral, o consumo de cloro ativo total na seqüência CEDED e suas variações foi elevado, tendo sido influenciado pela quantidade de cloro aplicada na cloração e pela presença, ou não, de peróxido de hidrogênio.

QUADRO 5 - Influência do peróxido de hidrogênio na seqüência de branqueamento CEDED

Seqüências	Consumo de reagentes (%)		N.º kappa após 2º estádio	Alvura final (%)	Alvura revertida (%)	N.º de cor posterior	Viscosidade final (cP)
	Com cloro ativo total	H_2O_2					
CEDED (1)	99,1	-	2,9	89,7	87,6	0,29	28,7
CEDED (2)	96,7	-	2,5	90,9	88,2	0,34	27,1
CEDED (3)	89,8	-	2,2	89,4	87,0	0,34	23,7
CPDED (1)	98,1	96,7	2,6	90,1	87,4	0,37	26,7
CPDED (2)	96,1	86,7	2,1	90,4	87,3	0,42	27,5
CPDED (3)	89,5	100,0	1,9	89,8	87,1	0,38	23,0
CEDPD (1)	97,7	56,7	2,9	91,0	88,4	0,32	26,3
CEDPD (2)	95,9	50,0	2,5	91,7	88,7	0,34	25,4
CEDPD (3)	89,7	53,3	2,2	90,7	87,9	0,36	21,1
CEDPD (4)	95,9	33,3	2,5	91,9	89,1	0,32	25,2
CPDPD (1)	98,1	73,3	2,8	90,4	88,0	0,30	26,9
CPDPD (2)	95,3	73,3	2,3	90,8	87,8	0,38	27,2
CPDPD (3)	89,9	80,0	1,9	90,1	87,9	0,20	24,6
PCEDED(1)	95,5	100,0	2,7*	89,7	87,0	0,38	27,8
PCEDED(2)	92,0	100,0	2,4*	89,9	86,8	0,43	26,9
CEDEDP(2)	95,7	33,3	2,5	91,2	89,4	0,20	25,8
CEDEDP(3)	89,7	36,7	2,2	90,3	88,2	0,26	22,1
CEDEDP(4)	95,7	26,7	2,2	91,5	89,7	0,19	25,9

(1), (2), (3) = 53; 60 e 70%, respectivamente, do cloro ativo total aplicado em C.
(4) = 60% do cloro ativo total aplicado em C e estádio P realizado com estabilizadores.

* Valores referentes ao número kappa após o 3.º estádio.

Maiores dosagens de cloro na cloração resultaram em menor consumo percentual de cloro ativo total. Isso é explicável, uma vez que o estádio de cloração foi o que recebeu, proporcionalmente, a maior parte do cloro ativo total. Em consequência, um baixo consumo nesse estádio refletiu-se diretamente no consumo de cloro ativo total. A seqüência CEDED com 70% do cloro ativo total na cloração consumiu menos 10% do cloro ativo total que a mesma seqüência com 63% de cloro.

Nas seqüências de branqueamento em que se introduziu estádio(s) de peroxidação, foram utilizados menos 11,3% do cloro ativo total nos estádios de dioxidação, o que corresponde a uma economia de cerca de 28,3% de dióxido de cloro. Essa economia foi preestabelecida, para que fosse utilizado 0,3% de peróxido de hidrogênio, com base na diferença entre o poder oxidante do cloro e o do peróxido de hidrogênio. Quando o peróxido foi utilizado como primeiro estádio de branqueamento, além da economia pré-fixada de 11,3%, ocorreu uma diminuição de 4,7% no consumo de cloro ativo total, em comparação com a seqüência CEDED. O menor consumo de cloro ativo nas seqüências em que o peróxido de hidrogênio foi aplicado como primeiro estádio poderia ser explicado pela ação oxidativa do peróxido sobre os lignocompostos, reduzindo a necessidade de cloro ativo no estádio de cloração.

O dióxido de cloro economizado pela introdução do peróxido de hidrogênio na seqüência CEDED possui, segundo KINDRON et alii (35), as vantagens de poder substituir parte do cloro na cloração, suprir alguma deficiência na planta geradora de dióxido de cloro e reduzir os problemas de manuseio associados à aplicação desse produto.

Numa mesma seqüência de branqueamento, a adição de estabilizadores no estádio de peroxidação não afetou o consumo de cloro ativo.

O consumo de peróxido de hidrogênio variou de acordo com o estádio da seqüência em que foi utilizado. Aplicado como primeiro estádio e na primeira extração alcalina, foi totalmente consumido. Esse elevado

plicado pelo teor relativamente alto de lignocompostos que iam na polpa nesses estádios. Na segunda extração alcalina o cimo estádio do branqueamento o consumo de peróxido de hidrogênio i baixo, uma vez que a polpa já estava muito deslignificada. Quando o peróxido de hidrogênio foi aplicado simultaneamente na primeira e na segunda extração alcalina, o consumo total de peróxido foi de mais ou menos 75%, valor médio do elevado consumo no primeiro estádio de extração e do consumo de 50% apenas no segundo estádio de extração.

As seqüências de branqueamento em que a peroxidação foi feita com estabilizadores apresentaram menor consumo de peróxido de hidrogênio, comparadas com as mesmas sequências sem estabilizadores. Esses resultados estão de acordo com os de PAPAGEORGES et alii (25), que afirmam haver estabilização aprimorada do peróxido de hidrogênio quando são usados estabilizadores, evitando-se perdas do peróxido por decomposição.

4.2.2. Número Kappa

Os valores de número kappa apresentados no Quadro 5 foram determinados após o segundo estádio do branqueamento, à exceção das seqüências que foram tratadas com o peróxido de hidrogênio como primeiro estádio, nas quais a determinação do número kappa foi feita após o terceiro estádio do branqueamento.

Houve maiores quedas no número kappa com o uso de maiores quantidades de cloro ativo na cloração, o que é explicado pela presença de maior quantidade de oxidante no meio.

A influência do peróxido de hidrogênio sobre o número kappa foi mais pronunciada na primeira extração alcalina que como primeiro estádio do branqueamento, o que se explica pelo fato de que na primeira extração alcalina o peróxido atua sobre lignocompostos previamente atacados pelo cloro e, conseqüentemente, mais acessíveis à solubilização. No primeiro estádio, a lignina encontra-se mais firmemente presa à polpa,

dificultando a ação do peróxido. O pequeno efeito positivo que o peróxido exerceu sobre o número kappa como primeiro estádio tendeu a desaparecer após a cloração.

Quando o peróxido de hidrogênio foi aplicado na primeira extração da seqüência CEDED, com 60% do cloro ativo total aplicado em C, o número kappa foi reduzido em 16%. DELATTRE (8, 10) afirma ter conseguido reduzir o número kappa em até 46% por meio da aplicação do peróxido de hidrogênio na primeira extração alcalina; ressalte-se, entretanto, que o autor trabalhou com polpas de número kappa inicial mais elevado que o empregado neste estudo.

4.2.3. Alvura

As alvuras finais das polpas variaram de acordo com o teor de cloro ativo aplicado na cloração, com a presença, ou não, do peróxido de hidrogênio e com o estádio em que o peróxido foi utilizado.

Os melhores resultados foram obtidos quando se utilizaram 60% do cloro ativo total na cloração, para todas as seqüências. As alvuras obtidas com 53% do cloro obtido total na cloração foram inferiores às obtidas com 60%, porém superiores às alcançadas com 70%. Esses resultados podem ser explicados pelo fato de que a cloração com 53% do cloro ativo foi insuficiente, como indica o consumo total de cloro ativo ocorrido nesse estádio (Quadro 9A - Apêndice).

A presença do peróxido de hidrogênio na seqüência CEDED favoreceu a alvura em alguns casos e prejudicou-a em outros, dependendo do estádio da seqüência em que foi aplicado. Quando aplicado como primeiro estádio, o peróxido de hidrogênio não apresentou efeitos positivos sobre a alvura final da polpa. Embora tenha sido o estádio em que o peróxido de hidrogênio propiciou maior economia do cloro ativo, as alvuras finais obtidas foram, em média, 1% inferiores às obtidas na seqüência

testemunha CEDED. Essa baixa eficiência do peróxido como primeiro estádio deve estar relacionada com o alto teor de lignocompostos que a polpa contém nesse estádio, o que causa consumo rápido e total do peróxido na deslignificação. Essa deslignificação poderia, provavelmente, ser mais eficientemente realizada pelo cloro no estádio posterior, de cloração.

Na primeira extração alcalina, o efeito do peróxido de hidrogênio sobre a alvura final foi apenas razoável. Conseguiu-se obter, apenas, alvuras semelhantes à obtida pela seqüência testemunha CEDED. Como resultado positivo, foram economizados, 28,3% de dióxido de cloro. O efeito do peróxido de hidrogênio sobre a alvura final não foi muito acentuado, possivelmente porque a polpa continha, nesse estádio, quantidades relativamente altas de lignocompostos, os quais, provavelmente, consumiram o peróxido, inclusive por reações laterais. A análise das alvuras por estádio (Quadro 1A - Apêndice) demonstra que a primeira extração com peróxido propicia ganhos de 6 a 8 pontos na alvura, comparada com a primeira extração, sem o peróxido. Esse ganho inicial de alvura, entretanto, tende a desaparecer após o terceiro estádio do branqueamento, fenômeno que foi verificado também por DELATTRE et alii (8).

A segunda extração alcalina foi o estádio em que o peróxido de hidrogênio mostrou-se mais eficiente em termos de alvura. A seqüência CEDPD, com 60% do cloro ativo total em C, possibilitou a obtenção de alvura aproximadamente 1% superior à da testemunha CEDED. O grande efeito do peróxido de hidrogênio sobre a alvura, nesse estádio resulta da oxidação das poucas impurezas orgânicas que a polpa ainda contém. Além de compensar a queda de alvura que normalmente ocorre no segundo estádio de extração, a aplicação do peróxido de hidrogênio possibilitou a obtenção de ganhos de até 6 pontos na alvura, após esse estádio (Quadro 1A - Apêndice).

No último estádio do branqueamento, o peróxido de hidrogênio propiciou a obtenção de alvuras superiores às da testemunha CEDED, ten

do ocorrido um consumo de um terço apenas do peróxido de hidrogênio aplicado. Do mesmo modo que na segunda extração alcalina, no último estádio o peróxido de hidrogênio tem ação oxidante sobre as poucas impurezas restantes, com alta eficiência sobre a alvura. A desvantagem dessa seqüência (CEDEDP) é a inclusão de um estádio a mais que os da testemunha CEDED, o que resulta em maior investimento na planta de branqueamento.

Quando o peróxido foi aplicado simultaneamente na primeira e segunda extração alcalina, as alvuras foram bastante satisfatórias, sendo comparáveis às da seqüência convencional CEDED. A aplicação do peróxido nas duas extrações, em termos de alvura, foi mais eficiente que sua aplicação somente na primeira estração, mas menos eficiente que sua aplicação somente na segunda extração.

O uso de estabilizadores no estádio de peroxidação das seqüências CEDPD e CEDEDP propiciou pequena elevação na alvura, o que, entretanto, parece não justificar o custo e as dificuldades de manuseio associados à utilização desses estabilizadores.

4.2.4. Número de Cor Posterior

De modo geral, foram baixos os números de cor posterior obtidos na seqüência CEDED e suas variações. A quantidade de cloro ativo aplicada na cloração não teve influência sobre o número de cor posterior.

O estádio da seqüência de branqueamento no qual foi aplicado o peróxido de hidrogênio influenciou o número de cor posterior. Nas seqüências em que o peróxido foi aplicado como primeiro estádio e na primeira extração alcalina, houve uma tendência de obtenção de números de cor posterior maiores, inclusive quando comparados com os da testemunha CEDED. Por outro lado, quando o peróxido foi aplicado na segunda extração alcalina e no último estádio do branqueamento, os números de cor posterior foram menores, principalmente no último estádio, no qual o peróxido possibilitou a obtenção de números de cor posterior até 40% inferiores aos

encontrados para a testemunha CEDED. A grande eficiência do peróxido de hidrogênio, como último estádio, na estabilização da alvura está relacionada com sua ação oxidante sobre certos grupamentos carbonilas presentes na polpa, oxidando-os para grupos carboxilas, que são estáveis (2, 9, 23). A vantagem adicional dessa maior estabilização da alvura é a possibilidade de alvejar a polpa em menor grau, para obter, após reversão, a alvura final desejada. O branqueamento em menor grau implica menores custos.

A presença de estabilizadores no estádio de peroxidação possibilitou uma pequena redução nos números de cor posterior, em comparação com as mesmas seqüências sem estabilizadores, mas as diferenças foram muito pequenas e sem valor prático.

4.2.5. Viscosidade

De modo geral, foram altas as viscosidades finais resultantes da aplicação do peróxido de hidrogênio nas seqüências de branqueamento CEDED citadas neste estudo. Ressalte-se, entretanto, que a quantidade de cloro ativo aplicada na cloração e a presença, ou não, do peróxido na seqüência exerceram influência sobre a viscosidade das polpas.

A elevação da dosagem de cloro ativo na cloração resultou em decréscimo na viscosidade. O aumento do cloro ativo de 53% para 70% resultou numa queda de 5cP na viscosidade. Essa queda na viscosidade, provavelmente, foi resultado do excesso de cloro que permaneceu durante todo o tempo de reação, degradando os carboidratos da polpa. A tendência de menor viscosidade nos ensaios com maior quantidade de cloro ativo na cloração foi observad em todas as seqüências, com ou sem o estádio de peroxidação.

Considerando-se o nível de 60% do cloro ativo total aplicado em C, verifica-se que a influência do peróxido de hidrogênio sobre a viscosidade final das polpas variou de acordo com o estádio em que foi feita

a peroxidação. Como primeiro estádio, na primeira extração, e, simultaneamento, na primeira e na segunda extração, não foi detectada influência do peróxido sobre a viscosidade final das polpas, em comparação com a testemunha CEDED. Porém, quando o peróxido de hidrogênio foi utilizado na segunda extração alcalina e no último estádio, houve pequenas quedas, da ordem de 1,5 cP, na viscosidade final. O peróxido de hidrogênio, nos primeiros estádios do branqueamento, apresenta efeito negativo sobre a viscosidade, que, entretanto, tende a desaparecer nos estádios subseqüentes (Quadro 1A - Apêndice). A aplicação do peróxido nos últimos estádios resulta em tendência de maior degradação, uma vez que a polpa se encontra mais deslignificada.

As seqüências que receberam estabilizadores no estádio de peroxidação não mostraram diferença na viscosidade, quando comparadas com as mesmas seqüências sem estabilizadores. Esses resultados reforçam o conceito de que a estabilização do peróxido de hidrogênio na segunda extração e no último estádio não é necessária para o branqueamento de polpa kraft.

4.3. Influência do Peróxido de Hidrogênio na Seqüência de Branqueamento CEHEH

Antes da descoberta do dióxido de cloro como agente branqueador de polpa de celulose, o produto químico utilizado no branqueamento de pastas químicas era o hipoclorito. Quando se desejava obter alvuras mais elevadas, optava-se, geralmente, pela seqüência CEHEH.

Após o desenvolvimento da tecnologia do dióxido de cloro, muitas plantas de branqueamento optaram por substituir os estádios de hipocloração por estádios de dioxidação, o que deu origem à seqüência CEDED, amplamente utilizada.

Atualmente, os custos do dióxido de cloro, cada vez mais altos, têm despertado novo interesse pelo hipoclorito. Entretanto, a obtenção

de alvuras altas e estáveis com seqüências que contêm somente hipoclorito como agente branqueador resulta em polpas de viscosidades relativamente baixas, principalmente polpas kraft, que requerem elevada carga de hipoclorito. Além disso, a seqüência CEHEH apresenta limitações para a obtenção de altas alvuras.

A introdução do peróxido de hidrogênio na seqüência CEHEH tem sido sugerida como primissora para a obtenção de alvuras mais altas e mais estáveis e, principalmente, de viscosidades mais elevadas, uma vez que o peróxido de hidrogênio permite redução sensível na quantidade do hipoclorito a ser aplicada (29).

No Quadro 6 encontram-se os resultados relativos ao estudo de influência do peróxido de hidrogênio na seqüência de branqueamento CEHEH.

Na seqüência CEHEH foram testados três níveis de cloro na cloração (53, 60 e 70% do cloro ativo total). Todas essas dosagens resultaram em polpas com baixas viscosidades finais, indicando intensa degradação dos carboidratos pelo hipoclorito quando a dosagem de cloro na cloração era diminuída, com conseqüente intensificação dos estádios de hipocloração. Como a preservação da viscosidade foi considerada prioritária, nas seqüências em que se introduziu o estádio de peroxidação a dosagem de cloro na cloração foi fixada em 70% do cloro ativo total, a qual, em comparação com as outras dosagens testadas (53 e 60%), foi a mais eficiente para a viscosidade, ocasionando perda de alvura relativamente baixa.

O consumo de cloro ativo na seqüência CEHEH foi influenciado pela presença do peróxido de hidrogênio e pela localização do estádio em que o peróxido foi aplicado. A introdução do peróxido elevou o consumo de cloro ativo em aproximadamente 3,5%, em todas as seqüências, à exceção da seqüência PCEHEH, em que o consumo foi semelhante ao da seqüência CEHEH. Comparando o consumo de cloro ativo das seqüências CEHEH e suas variações com os das sequências CEDED e suas variações, verifica-

QUADRO 6 - Influência do peróxido de hidrogênio na seqüência de branqueamento CEHEH

Seqüências	Consumo de reagentes (%)		Alvura final (%)	Alvura revertida (%)	N.º de cor posterior	Viscosidade final (cP)
	Como cloro ativo total	H_2O_2				
CEHEH (1)	88,9	-	86,7	82,7	0,79	8,8
CEHEH (2)	86,9	-	86,5	83,0	0,69	11,0
CEHEH (3)	79,9	-	85,8	81,9	0,82	14,9
CPHEH (3)	83,1	100,0	87,8	84,1	0,65	16,1
CEHPH (3)	83,3	70,0	89,7	85,2	0,69	15,3
CPHPH (3)	83,5	83,3	89,4	84,5	0,79	15,7
PCEHEH(3)	79,2	100,0	88,1	83,9	0,74	16,7
CEHEHP(3)	83,7	46,7	89,1	85,5	0,57	16,9

(1), (2) e (3) = 53; 60 e 70%, respectivamente, do cloro ativo total aplicado em C.

se que nas últimas o consumo foi bem maior. Isso é explicado pela maior dificuldade de consumo do hipoclorito de sódio, em comparação com o dióxido de cloro, principalmente no segundo estádio de hipocloração. O consumo de peróxido de hidrogênio foi total quando aplicado como primeiro estádio de branqueamento e na primeira extração alcalina e, de aproximadamente 50% quando aplicado como último estádio do branqueamento. Na segunda extração alcalina o consumo de peróxido foi de 70%, valor que pode ser considerado alto, comparado com o resultante da aplicação de peróxido na segunda extração alcalina da seqüência CEDED. O consumo de peróxido foi mais elevado na seqüência com hipoclorito possivelmente porque a quantidade de hipoclorito foi insuficiente para oxidar os ligno compostos, havendo, portanto, demanda adicional de peróxido para essa oxidação.

A presença do peróxido de hidrogênio na sequência CEHEH apresentou bons resultados, em termos de alvura, independentemente do estádio em que foi aplicado. O peróxido aplicado na segunda extração alcalina apresentou o efeito mais positivo, um aumento de 3,9 pontos na alvura final, em comparação com a testemunha CEHEH. Bons resultados foram também obtidos quando o peróxido foi aplicado como último estádio e, simultaneamente, na primeira e segunda extração alcalina. Quando o peróxido foi aplicado na primeira extração ou como primeiro estádio, foram obtidos resultados menos satisfatórios, os quais, entretanto, ainda foram bem superiores aos da testemunha CEHEH.

De modo geral, foram altos os números de cor posterior na seqüência CEHEH e suas variações. Somente quando aplicado como último estádio o peróxido teve maior efeito na redução do número de cor posterior. Mesmo assim, não foi possível reduzí-lo aos níveis encontrados para a sequência CEDED e suas variações. Seqüências com hipoclorito tendem a dar maior número de cor posterior, porque esse reagente exerce forte ação degradante sobre os carboidratos da polpa, gerando fontes de instabilidade de alvura (grupamentos carbonilas).

As viscosidades encontradas para a seqüência CEHEH e suas variações foram baixas, comparadas com as obtidas para a seqüência CEDED e suas variações, mas ainda dentro dos padrões comerciais do nosso mercado. A aplicação de peróxido de hidrogênio na seqüência CEHEH teve influência positiva sobre a viscosidade das polpas. Além disso, ganhos de até 2 cP foram conseguidos com a utilização do peróxido no último estádio do branqueamento. Podem-se explicar esses ganhos de viscosidade como resultado da substituição parcial do hipoclorito pelo peróxido, uma vez que este causa menos degradação aos carboidratos que aquele. Das seqüências que receberam peróxido, a menor viscosidade foi obtida quando o peróxido foi aplicado na segunda extração alcalina, que ainda foi superior à da testemunha CEHEH.

De modo geral, a aplicação de peróxido de hidrogênio na seqüência CEHEH foi muito vantajosa, principalmente na segunda extração alcalina e como um último estádio adicional de branqueamento. A aplicação de 0,3% apenas, de peróxido de hidrogênio, base polpa, possibilitou a obtenção de alvuras pouco inferiores a 90%, com viscosidades em torno de 16 cP.

A introdução do peróxido de hidrogênio na sequência CEHEH proporciona a esta uma maior flexibilidade. Se houver necessidade, por exemplo, de aumentar a viscosidade e manter a alvura da polpa, a adição do peróxido de hidrogênio poderá ser uma solução, substituindo-se mais fortemente o hipoclorito pelo peróxido. Por outro lado, se o objetivo for manter a viscosidade e aumentar a alvura, a aplicação do peróxido, por meio de pequena redução na quantidade de hipoclorito, poderá ser uma solução. Isso pode ser observado no Quadro 6, onde se verifica que, para um consumo de 70% do peróxido de hidrogênio aplicado na segunda extração alcalina, obtiveram-se cerca de 4 pontos na alvura, permanecendo a viscosidade praticamente inalterada. Para a obtenção desses resultados, foram aplicados menos 28,3% de hipoclorito nos estádios de hipocloração.

4.4. Influência do Peróxido de Hidrogênio na Seqüência de Branqueamento CEHED

A seqüência de branqueamento CEHED é mundialmente empregada para o branqueamento de polpas kraft a altas alvuras. A combinação dos estádios de dioxidação e hipocloração fazem-na econômica e oficiente. A perda de viscosidade, que ocorre, geralmente, no estádio de hipocloração, pode ser diminuída, por meio da utilização de pequenas dosagens de hipoclorito, completando-se o branqueamento com a aplicação do estádio posterior, de dioxidação. A hipocloração aplicada antes da dioxidação aumenta a eficiência do dióxido de cloro.

A utilização do peróxido de hidrogênio como um último estádio adicional da seqüência CEHED é bastante difundida em indústrias da Europa e dos Estados Unidos. Há, inclusive, programas de computação para otimização da seqüência CEHEDP. Entretanto, sua utilização em outros estádios da seqüência CEHED ainda não é prática comum.

No Quadro 7 encontram-se os resultados relativos ao estudo da influência do peróxido de hidrogênio na seqüência do branqueamento CEHED.

O consumo de cloro ativo total na seqüência CEHED e suas variações foi ligeiramente superior ao da seqüência CEHEH e suas variações e ligeiramente inferior ao da seqüência CEDED e suas variações, indicando maior eficiência de reação do dióxido de cloro que do hipoclorito. O consumo de cloro ativo verificado na seqüência CEHEH e suas variações foi da ordem de 90%, à exceção da seqüência PCEHED, que apresentou consumo aproximadamente 2% inferior. O cloro ativo não consumido nas seqüências estudadas foi basicamente na forma de hipoclorito (Quadro 9A - Apêndice). Assim, devem ser feitos estudos com menores quantidades de hipoclorito. O consumo de peróxido de hidrogênio no primeiro estádio e na primeira extração alcalina foi total, ao passo que na segunda extração alcalina e no último estádio o consumo foi de 50% apenas, ficando a

QUADRO 7 - Influência do peróxido de hidrogênio na seqüência de branqueamento CEHED*

Seqüências	Consumo de reagentes (%)		Alvura final (%)	Alvura revertida (%)	Nº de cor posterior	Viscosidade final (cP)
	Como cloro ativo total	H_2O_2				
CEHED	89,8	-	91,3	87,3	0,51	14,8
CPHED	90,1	100,0	90,9	87,5	0,44	16,5
CEHPD	89,9	53,3	91,4	87,6	0,47	16,0
CPHPD	91,1	80,0	91,0	87,3	0,49	18,0
PCEHED	87,9	100,0	91,0	87,6	0,43	17,1
CEHEDP	90,3	50,0	91,2	88,2	0,36	18,1

* A seqüência CEHED e suas variações foram tratadas com 60% do cloro ativo total em C.

aplicação simultânea, na primeira e segunda extração, como média entre os dois extremos. Comparando os consumos de peróxido de hidrogênio nas seqüências CEHEH, CEHED e CEDED, verifica-se que foram semelhantes, o que constitui indicação de que o consumo de peróxido de hidrogênio não depende da seqüência de branqueamento, mas, sim, do estádio em que é aplicado.

A seqüência CEHED e suas variações propiciaram a obtenção de alvuras altas e estáveis. O peróxido de hidrogênio foi mais eficiente na segunda extração alcalina e como último estádio de branqueamento, possibilitando a obtenção de alvuras comparáveis à da testemunha, tendo sido consumidas apenas 50% do peróxido aplicado e economizadas quantidades apreciáveis de cloro ativo (11,3%) nos estádios de dioxidação e hipocloração. De modo geral, o efeito do peróxido de hidrogênio sobre a alvura não foi tão eficiente nessa seqüência como nas sequências CEHEH e CEDED.

Os números de cor posterior da seqüência CEHED e suas variações apresentaram valores intermediários aos obtidos nas seqüências CEDED e CEHEH e suas variações. Esses resultados mostraram que o estádio de hipocloração influi negativamente sobre o número de cor posterior. A influência do peróxido de hidrogênio sobre o número de cor posterior só foi apreciável quando aplicado como último estádio de branqueamento.

As viscosidades finais das polpas branqueadas pela seqüência CEHED e suas variações foram aceitáveis, mas muito menores que as obtidas pela seqüência CEDED e suas variações, o que pode ser explicado pela presença do estádio de hipocloração. A presença do peróxido de hidrogênio melherou a viscosidade das polpas, independentemente do estádio em que foi aplicado, destacando-se as seqüências CPHPD e CEHEDP, que propiciaram aumentos acima de 3 cP na viscosidade. O maior valor de viscosidade foi obtido quando se utilizou o peróxido como último estádio, o que não coincide com a proposição de ANDREWS e SINGH (2), de que o peróxido de hidrogênio é mais nocivo à viscosidade quando aplicado como último estádio.

Analisando os resultados de maneira global, verifica-se que a seqüência CEHEDP foi a que apresentou maior potencial, uma vez que propiciou os menores consumos de cloro ativo e de peróxido de hidrogênio, a maior alvura final após reversão, o menor número de cor posterior e a maior viscosidade final.

4.5. Influência do Peróxido de Hidrogênio nas Seqüências de Branqueamento CEHD e CEDH

A seqüência CEHD é freqüentemente utilizada no branqueamento de polpas químicas a altas alvuras, principalmente de polpas sulfito. A seqüência CEDH, foi uma das primeiras em que se utilizou o dióxido de cloro no processo de branqueamento. Essa seqüência era mais utilizada no branqueamento de polpas sulfito para dissolução. Hoje, porém, está sendo utilizada, também, no branqueamento de polpas kraft e sulfito, para papéis. Uma das vantagens da seqüência CEDH é que a lavagem entre os estádios D e H pode ser omitida, economizando-se, assim, o custo elevado de um lavador de polpa resistente a corrosão.

A utilização do peróxido de hidrogênio como um último estádio adicional na seqüência CEHD é bastante difundida. Há, inclusive, programas de computação para otimização dessa seqüência (2). Entretanto, a utilização do peróxido de hidrogênio em outros estádios da seqüência CEHD e na seqüência CEDH ainda não é muito comum.

No Quadro 8 vêem-se os resultados do estudo da influência do peróxido de hidrogênio nas seqüências CEHD e CEDH.

A introdução do peróxido de hidrogênio na extração alcalina ou como último estádio adicional na seqüência CEHD não provocou mudanças no consumo de cloro ativo. Porém, quando aplicado como último estádio adicional na seqüência CEHD, o consumo caiu cerca de 1,5%, comparado com o da seqüência CEHDP. O menor consumo de cloro ativo na seqüência CEDHP, comparado com o da seqüência CEHDP, é atribuído à menor eficiência na

QUADRO 8 - Influência do peróxido de hidrogênio nas seqüências de branqueamento CEHD e CEDH*

Seqüências	Consumo de reagentes (%)		Alvura final (%)	Alvura revertida (%)	N.º de cor posterior	Viscosidade final (cP)
	Como cloro ativo total	H_2O_2				
CEHD	92,1	-	90,6	87,0	0,48	16,1
CPHD	92,4	100,0	89,4	85,7	0,56	19,3
CEHDP	92,0	36,7	90,7	87,9	0,35	18,6
CEDHP	88,5	40,0	89,1	86,4	0,38	17,0

*As seqüências CEHD e CEDH, e suas variações, foram tratadas com 60% do cloro ativo total em C.

utilização do hipoclorito, quando este é aplicado imediatamente após o estádio de dioxidação (Quadro 9A - Apêndice). O consumo de peróxido de hidrogênio foi total quando aplicado na extração alcalina da seqüência CEHD e apenas de cerca de 37% quando utilizado como último estádio em ambas as seqüências (CEHDP e CEDHP).

A aplicação do peróxido de hidrogênio na extração alcalina da seqüência CEHD influenciou negativamente a alvura final da polpa. O aumento inicial de 10 pontos na alvura, resultante da adição do peróxido de hidrogênio à extração alcalina (Quadro 4A - Apêndice), desapareceu nos estádios posteriores. Como último estádio adicional na seqüência CEHD, o peróxido de hidrogênio apresentou bons resultados, possibilitando a obtenção de alvura final semelhante à da testemunha, porém com maior estabilidade. Na seqüência CEDH, o efeito do peróxido de hidrogênio, como último estádio adicional, sobre a alvura foi bom, porém o desempenho da seqüência CEDHP sobre a alvura, comparado com o da seqüência CEHDP, foi inferior, o que pode ser atribuído ao estádio de hipocloração, posterior ao de dioxidação.

Os números de cor posterior encontrados para as seqüências CEHD e CEDH e suas variações são mais ou menos semelhantes aos encontrados para a seqüência CEHED e suas variações. Os menores números de cor posterior foram encontrados nas seqüências CEHDP e CEDHP. Esses valores foram, em média, 30% inferiores ao encontrado na seqüência CEHD. Os menores números de cor posterior encontrados nessas seqüências foram obtidos em virtude do estádio final de peroxidação.

As viscosidades finais das polpas branqueadas pelas seqüências que continham peróxido de hidrogênio foram mais elevadas que as da testemunha CEHD. A seqüência CPHD apresentou a maior viscosidade final, porém a seqüência CEHDP resultou, também, em viscosidade relativamente alta, 2,5 cP acima da obtida com a testemunha CEHD. A viscosidade da seqüência CEDHP foi inferior à da seqüência CEHDP, porém superior à da testemunha CEHD. Explica-se a menor viscosidade da seqüência CEDHP, com

parada com a da seqüência CEHDP, pelo fato de que o estádio de hipocloração, após uma dioxidação, tende a degradar a polpa mais intensamente, em razão de encontrá-la mais deslignificada. A elevação na viscosidade, ocasionada pelo uso do peróxido de hidrogênio, é explicada pela substituição parcial, base poder oxidante, do hipoclorito pelo peróxido.

4.6. Influência do Peróxido de Hidrogênio nas Seqüências de Branqueamento CEH e CEHH

A seqüência CEH é comumente utilizada em pequenas industrias, visando à obtenção de polpas com alvuras em torno de 80 a 83%. Quando se deseja obter polpas com alvuras pouco mais elevadas, opta-se, geralmente, nessas indústrias, pela seqüência CEHH. As alvuras obtidas nessas seqüências são limitadas e o aumento da carga de hipoclorito, visando a melhorias na alvura, resulta em polpas de baixa viscosidade.

Provavelmente, a introdução do peróxido de hidrogênio nas seqüências CEH e CEHH favorecerá a alvura e a viscosidade da polpa, uma vez que será possível reduzir a quantidade de hipoclorito, substituindo-o parcialmente pelo peróxido.

No Quadro 9 podem ser vistos os resultados relativos ao estudo da influência do peróxido de hidrogênio nas seqüências de branqueamento CEH e CEHH.

As seqüências CEH e CEHH e suas variações apresentaram, em geral, baixo consumo de cloro ativo, o que é explicado pela presença somente de estádios de hipocloração que são caracterizados por um baixo consumo de cloro ativo. O efeito do peróxido de hidrogênio sobre o consumo de cloro ativo só foi mais pronunciado quando aplicado como o último estádio das seqüências CEHP e CEHHP, proporcionando elevação no consumo em torno de 3%, nas duas seqüências. O consumo de peróxido de hidrogênio foi total quando aplicado na extração alcalina e de aproximadamente 50% quando aplicado como o último estádio, em ambas as seqüências.

QUADRO 9 - Influência do peróxido de hidrogênio nas seqüências de branqueamento CEH e CEHH*

Seqüências	Consumo de reagentes (%)		Alvura final (%)	Alvura revertida (%)	Nº de cor posterior	Viscosidade final (cP)
	Como cloro ativo total	H_2O_2				
CEH	84,4	-	88,0	82,9	0,98	10,3
CPH	85,2	100,0	87,8	83,8	0,52	11,5
CEHP	87,2	50,0	89,7	86,1	0,53	11,8
CEHH	82,8	-	88,5	83,3	0,93	10,7
CPHH	83,5	100,0	88,5	83,2	0,94	11,8
CEHHP	86,0	46,7	90,3	87,1	0,44	11,3

* As seqüências CEH e CEHH, e suas variações, foram tratadas com 60% do cloro ativo total em C.

O consumo de peróxido de hidrogênio no último estádio da seqüência CEHP parece não depender, dentro de certos limites, da quantidade de peróxido aplicado, nem da alcalinidade do meio. Nos Quadros 7A e 8A (Apêndice) pode ser verificado que a aplicação de 0,15 ou 0,30% de peróxido de hidrogênio, base polpa, no último estádio resultou num consumo em torno de 40 a 50%. Por outro lado, o aumento de pH final do sistema de 10,0 para 11,0 não modificou significativamente o consumo de peróxido de hidrogênio.

As alvuras finais obtidas para as seqüências CEH e CEHH, e suas variações foram muito altas, considerando que são seqüências curtas e sem estádio de dioxidação. Essas altas alvuras podem ser atribuídas à elevada carga de hipoclorito utilizada, o que resultou, também, em viscosidades muito baixas. A presença do peróxido de hidrogênio na extração alcalina das seqüências CEH e CEHH não apresentou efeito sobre a alvura. Entretanto, a aplicação do peróxido de hidrogênio como um último estádio adicional foi muito satisfatória, possibilitando a obtenção de polpas com alvuras de 89,7% e aumento de até 3,5% na alvura revertida. As alvuras finais das polpas foram favoravelmente influenciadas pelo aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio e, a alcalinidade ideal, para a utilização do peróxido, nas condições deste estudo, do ponto de vista de alvura, foi a que proporcionou um pH final em torno de 10,5 (Quadros 7A e 8A - Apêndice), o que está de acordo com PAPAGEORGES *et aliii* (25).

Os números de cor posterior encontrados nas seqüências CEH e CEHH foram altos, comparados com os das outras seqüências. A aplicação do peróxido de hidrogênio na extração alcalina dessas seqüências não propiciou melhorias significativas no número de cor posterior. Entretanto, quando o peróxido foi aplicado no último estádio dessas seqüências, os números de cor posterior foram reduzidos em cerca de 50%. Esse expressivo resultado torna as seqüências CEHP e CEHHP muito vantajosas, quando comparadas com suas testemunhas, uma vez que a necessidade de

branqueamento, com estas seqüências, para obtenção de determinada alvura final, após reversão, torna-se bem menor. Isso significa que a quantidade de hipoclorito a ser adicionada pode ser menor, o que se refletirá positivamente na viscosidade final das polpas. O número de cor posterior não foi alterado quando se aumentou a quantidade de peróxido de hidrogênio, no último estádio da seqüência CEHP, de 0,15 para 0,30%. Utilizando 0,15 ou 0,30% de peróxido no último estádio da seqüência CEHP, numa faixa de pH final de 10,0 a 11,0, os números de cor posterior foram inversamente proporcionais aos valores de pH final (Quadros 7A e 8A - Apêndice). Em resumo, dentro de certos limites, o aumento da alcalinidade reduziu o número de cor posterior.

As viscosidades finais obtidas nas seqüências CEH, CEHH e suas variações foram relativamente baixas, comparadas com as de outras seqüências. Entretanto, polpas para confecção de papéis que não requerem altas resistências poderão ser branqueadas por essas seqüências. A presença do peróxido de hidrogênio foi positiva em todas as seqüências, porém os benefícios alcançados foram pequenos. Os ganhos na viscosidade decorrentes do uso do peróxido podem ser atribuídos à redução na quantidade de hipoclorito. Provavelmente, maiores ganhos na viscosidade poderão ser proporcionados pelo peróxido, reduzindo-se ainda mais a quantidade de hipoclorito. A influência do peróxido de hidrogênio sobre a viscosidade foi independente da localização, na seqüência, do estádio em que foi aplicado. Quando utilizado no último estádio da seqüência CEHP, a dosagem de peróxido de hidrogênio influenciou a viscosidade, porém a alcalinidade pareceu não exercer influência. O aumento da dosagem de peróxido na seqüência CEHP, de 0,15 para 0,30%, propiciou, nas diferentes alcalinidades, uma queda média de 0,6 cP na viscosidade. Entretanto, a elevação do pH final do estádio de peroxidação de 10,0 para 11,0 não provocou modificações significantes na viscosidade (Quadros 7A e 8A - Apêndice).

Analisando os resultados da aplicação do peróxido de hidrogênio

como um último estádio adicional nas seqüências CEH e CEHH, verifica-se que a introdução do estádio de peróxidação aumenta a flexibilidade dessas seqüências. Por exemplo, as seqüências CEHP e CEHHP permitem a obtenção de uma mesma alvura final, após reversão, que as seqüências CEH e CEHH, utilizando quantidades sensivelmente menores de hipoclorito. Essa redução na quantidade de hipoclorito resultará em ganhos significantes na viscosidade final da polpa. Por outro lado, para a obtenção dos mesmos padrões de viscosidade final das seqüências CEH e CEHH, a introdução do peróxido, como um último estádio adicional, proporcionará ganhos significantes na alvura final da polpa, após reversão, substituindo-se apenas pequenas quantidades de hipoclorito pelo peróxido.

4.7. Influência do Peróxido de Hidrogênio em Seqüências de Branqueamento Não-Convencionais

Foram definidas como seqüências de branqueamento não-convencionais as que não tinham estádio de cloração. Foram estabelecidas algumas seqüências combinando somente os estádios de dioxidação, hipocloração e peroxidação, visando à obtenção de polpas com altas alvuras e de boa qualidade e à eliminação dos problemas de poluição associados ao estádio de cloração. O peróxido foi estudado como primeiro, segundo e último estádio dessas seqüências. Os resultados obtidos são mostrados no Quadro 10.

O consumo de cloro ativo foi praticamente total em todas as seqüências não-convencionais, à exceção da seqüência DPHP, que consumiu apenas 80% do cloro ativo total aplicado. O menor consumo apresentado pela seqüência DPHP pode ser atribuído ao baixo consumo no estádio de hipocloração, aplicado após dois estádios oxidantes (Quadros 5A - Apêndice). O elevado consumo de cloro ativo encontrado nas seqüências não-convencionais pode ser explicado pela menor quantidade de cloro ativo utilizada nesse grupo de seqüências, em razão da adição de 0,5%, base polpa, de peróxido de hidrogênio. Levando em conta os poderes oxidantes

QUADRO 10 - Influência do peróxido de hidrogênio em seqüências de branqueamento não-convencionais

Seqüências	Consumo de reagentes (%)		Nº kappa após 1º estádio	Alvura final (%)	Alvura revertida (%)	Nº de cor posterior	Viscosidade final (cP)
	Como cloro ativo total	H_2O_2					
PDPD	99,8	100,0	15,0	84,3	81,9	0,54	25,3
PHDP	99,6	96,0	15,0	85,3	83,6	0,34	14,3
DPDP	100,0	96,0	7,2	90,0	88,2	0,23	18,5
DPHP	80,2	90,0	9,3	86,2	84,1	0,40	9,2
HPDP	99,8	93,0	10,3	88,4	86,4	0,31	16,4

do cloro e do peróxido de hidrogênio, 0,50% de peróxido, base polpa, substituiu 19% do cloro ativo total. O consumo do peróxido foi elevado em todas as seqüências não-convencionais, em razão do teor relativamente alto de lignocompostos, ocasionado pela ausência de cloração. As seqüências não-convencionais apresentaram maior economia de cloro ativo e maior gasto de peróxido de hidrogênio, quando comparadas com as convencionais.

A utilização de estádios de dioxidação, hipocloração ou peroxidação, como primeiro estádio, apresentou efeito pouco expressivo sobre o número kappa, comparados com o estádio de cloração das seqüências convencionais. Os melhores resultados para o número kappa foram encontrados quando se utilizou a dioxidação como primeiro estádio, ficando a hipocloração em segundo lugar. O peróxido de hidrogênio provocou pequenas quedas no número kappa; deve-se levar em conta, porém, a pequena quantidade utilizada nesse estádio (0,3%). O peróxido de hidrogênio, o dióxido de cloro e o hipoclorito são mais eficientes como agentes oxidantes de lignocompostos quando estes são previamente submetidos à cloração, o que explica os resultados pouco satisfatórios dos números kappa quando esses reagentes foram utilizados como primeiro estádio.

A melhor alvura final (90,0%) foi obtida com a seqüência DPDP, ao contrário da seqüência PDPD, que resultou na alvura mais baixa (84,3%). Valor intermediário (88,4%) foi obtido com a sequência HPDP. Analisando o Quadro 10, verifica-se que as seqüências com o peróxido no primeiro estádio foram as menos eficientes em termos de alvura final. A baixa eficiência dessas seqüências pode ser atribuída ao pequeno efeito do peróxido sobre os compostos de lignina como primeiro estádio, não favorecendo a ação dos outros agentes branqueadores nos estádios posteriores. A utilização do peróxido após o estádio inicial de dioxidação foi muito mais eficiente sobre a alvura, resultando em aumentos de até 15,0%, que após o estádio inicial de hipocloração, no qual o aumento da alvura foi de 4,0% apenas (Quadro 6A - Apêndice).

Quando aplicado como último estádio das seqüências não-convencionais, o peróxido de hidrogênio apresentou-se pouco eficiente sobre a alvura e, em alguns casos, seu efeito foi até negativo (Quadro 6A - Apêndice).

A seqüência não-convencional de branqueamento PDPD apresentou número de cor posterior mais elevado. As seqüências que tinham estádio final de peroxidação apresentaram números de cor posterior mais baixos, confirmando outros resultados deste estudo que comprovam ser o peróxido de hidrogênio mais eficiente na estabilização de alvura que o dióxido de cloro. A sequência que apresentou o mais baixo número de cor posterior foi a DPDP, o que pode ser explicado pela ausência de hipocloração, estádio muito prejudicial à estabilidade da alvura. Nas seqüências que apresentavam, além do estádio final de peroxidação, um estádio de hipocloração, maior número de cor posterior foi encontrado para a seqüência na qual o estádio de hipocloração estava mais próximo do final da seqüência. A hipocloração próxima do final da seqüência encontra a polpa mais susceptível à degradação, gerando, assim, fontes de instabilidade de alvura.

Viscosidades finais mais elevadas foram obtidas nas seqüências PDPD e DPDP, o que é explicado pela ausência do estádio de hipocloração nessas seqüências. A seqüência PDPD apresentou viscosidade comparável à da seqüência convencional CEDED. Viscosidade muito baixa foi encontrada na seqüência DPHP (9, 2 cP), o que pode ser explicado pela utilização de forte dosagem de hipoclorito numa fase em que a polpa já se encontra bem deslignificada. As outras seqüências com estádio de hipocloração apresentaram viscosidades mais baixas que aquelas sem esse estádio, porém com valores comercialmente aceitáveis.

Analisando conjuntamente a alvura final, o número de cor posterior e a viscosidade final das polpas, verifica-se que a seqüência não-convencional DPDP é muito promissora. Essa seqüência propiciou a obtenção de polpa de alvura alta (90%), estável, com boa viscosidade, sem os problemas associados ao estádio de cloração das seqüências convencio-

nais. Como desvantagem dessa seqüência destaca-se o alto consumo de dióxido de cloro, que é um produto caro.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

O objetivo deste estudo foi determinar a influência do peróxido de hidrogênio em seqüências convencionais (CEDED, CEHEH, CEHED, CEHD, CEDH, CEH e CEHH) e não-convencionais (PDPD, PHDP, DPDP, DPHP e HPDP), para o branqueamento de polpa kraft de eucalipto. O peróxido de hidrogênio foi introduzido em todos os estádios considerados viáveis para a sua aplicação, tendo sido estudado um total de 47 seqüências de branqueamento.

As seqüências de branqueamento foram analisadas com base nos seguintes parâmetros: número kappa, consumo de reagentes químicos, alvura, viscosidade e número de cor posterior. Foram feitas análises comparativas entre cada seqüência convencional e as seqüências dela oriundas pela introdução do peróxido de hidrogênio. As seqüências não- convencionais foram comparadas entre si.

Os resultados deste estudo possibilitam as seguintes conclusões:

1. O peróxido de hidrogênio é mais indicado para o branqueamento de polpa kraft de eucalipto quando utilizado na segunda extração ou como último estádio, nas seqüências convencionais.

2. Dentre as seqüências convencionais de branqueamento, as seqüências CEDED, CEH e, de modo especial, CEHEH apresentam maior potencial pa

ra a aplicação do peróxido de hidrogênio.

3. A introdução do peróxido de hidrogênio na segunda extração alcalina ou como um último estádio adicional na seqüência de branqueamento CEDED permite economizar mais de 28% de dióxido de cloro, resultando, ainda, em melhoria da qualidade da polpa.

4. Nas seqüências de branqueamento que têm somente hipocloração como estádio branqueante, a adição de peróxido de hidrogênio na segunda extração alcalina ou como último estádio propicia sensível aumento da viscosidade, além de melhoria da alvura.

5. No último estádio do branqueamento o peróxido de hidrogênio exerce influência positiva sobre a estabilidade da alvura.

6. O peróxido de hidrogênio é mais eficiente, com respeito à alvura final, quando utilizado na segunda extração alcalina.

7. Não é necessário usar estabilizadores quando o peróxido de hidrogênio é aplicado na segunda extração alcalina e como um último estádio adicional na seqüência de branqueamento CEDED.

8. O peróxido de hidrogênio é mais eficiente na estabilização da alvura que o dióxido de cloro.

9. O peróxido de hidrogênio apresenta pequena influência sobre a alvura final da polpa quando aplicado em estádios em que o teor de lignocompostos é elevado (primeiro estádio e primeira extração alcalina).

10. O desempenho das seqüências de branqueamento é fortemente influenciado pelo estádio de cloração.

11. O número de cor posterior é influenciado pela presença e pela localização dos estádios de hipocloração na seqüência de branqueamento.

12. O peróxido de hidrogênio é mais eficiente no desenvolvimento da alvura após a dioxidação que após a hipocloração.

10. FOELKEL, C.E.B., ZVINAKEVICIUS, C., MILANEZ, A.F., FONSECA, M.J.O. & GADIOLI, O.M. Branqueamento em multi-mini-estágios. O Papel 40 (12): 141-148. 1979.

11. FOELKEL, C.E.B., ZVINAKEVICIUS, C., ANDRADE, J.O.M., SIQUEIRA, L.R. O. & KATO, J. Ensaios em laboratório para se otimizar a seqüência $CE_1HD_1E_2D_2$ no branqueamento de celulose kraft de eucalipto. O Papel 38 (12): 85-97. 1977.

12. FOELKEL, C.E.B., ZVINAKEVICIUS, C., MILANEZ, A.F., KATO, J. & TERRA, J.C. Branqueamento de celulose com seqüências contendo oxigênio. O Papel 41 (12): 155-162. 1980.

13. HALPERN, M.G. Pulp Mill Process-Pulping, Bleaching, Recycling. Park Ridge, Noyes Data Corporation, 1975. p. 182-199.

14. HARTLER, N., LINDAHL, E., MOBERG, C. & STOCKMAN, L. Peroxide bleaching of kraft pulps. Tappi 43 (10): 806-813. 1960.

15. KINDRON, R.R. Hidrogen peroxide. Practical applications for bleaching chemicals pulps. Tappi 62 (9): 67-70. 1979.

16. KRAFT, F. Bleaching of wood pulps. In: McDonald, R.G. & Franklin, J.N. ed. Pulp and Paper Manufacture. 2nd ed. New York, McGraw-Hill, 1970. p. 628-725.

17. LACHENAL, D., CHOUDENS, C. de & MONZIE, P. New peroxide-bleaching sequences for kraft pulps. In: CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION, 64 th annual meeting of the technical section, C.P.P.A. Montreal, 1978. p. A153-A159.

18. LACHENAL, D., CHOUDENS, C. de & MONZIE, P. Hidrogen peroxide as a delignifying agent. Tappi 63 (4): 119-122. 1980.

19. LACHENAL, D., CHOUDENS, C. de & MONZIE, P. Pâtes kraft nouvelles séquences de blanchiment. Atip 31 (1): 16-21. 1977.

20. LEARY, G.J. The yellowing of wood by light. Tappi 51 (6): 257-260. 1968.

21. LINCOLN, R.M. & MEYERS, J.A. U.S. patent 3645840, fevereiro 1929.

22. LORAS, V. Bleaching. In: Casey, J.P. ed. Pulp and Paper. 3th ed. New york, John Wiley & Sons, 1980. p. 633-764.

23. MILANEZ, A.F., FOELKEL, C.E.B., ZVINAKEVICIUS, C. & FONSECA, M.J.O. Branqueamento CEHDP de celulose kraft de eucalipto. Belo Oriente, CENIBRA, 1976. 17 p. (Cenibra Pesquisa, 64).

24. MILAKAR, C. & JUHANI, P. Peróxido no semi-branqueamento da celulose kraft. O Papel 30 (10): 36-43. 1969.

25. PAPAGEORGES, G., LOCAN, W.R., LEDOUX, P. & PLUMET, E.L. Atuais aplicações industriais do peróxido de hidrogênio no branqueamento da pasta kraft. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 12º, São Paulo, 1979. Trabalhos técnicos. São Paulo, Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, 1979. p. 153-161.

26. PERÓXIDOS DO BRASIL LTDA. O manuseio e a estocagem do peróxido de hidrogênio. São Paulo, INTEROX S.A. 12 p. (s.d.).

27. PERÓXIDOS DO BRASIL LTDA. Branqueamento de pasta mecânica e termomecânica com peróxido de hidrogênio. São Paulo, INTEROX S.A. 22 p. (s.d.).

28. ROBINSON, J.V. A sumary of reflectance equations for aplication of the Kubelka-Munk teory to optical properties of paper. Tappi 58 (10): 152-153. 1975.

29. RYDHOLM, S.A. Pulping Process. New York, John Wiley & Sons, 1965. p. 839-1104.

30. SINGH, R.P. Pulp bleaching. Tappi 62 (12): 9. 1979.

31. SJÖSTRÖN, E. & ERIKSSON, E. The influence of carboxyl and carbonyl groups on the brigtness stability of bleached pulps. Tappi 51 (1): 16-19. 1968.

32. ZVINAKEVICIUS, C., FOELKEL, C.E.B., KATO, J. & FONSECA, M.G.D. Sequências exóticas para o branqueamento em múltiplos estágios de celulose kraft de eucalipto. O Papel 40 (1): 33-43. 1979.

APÊNDICE

QUADRO 1A - Condições e resultados da utilização do peróxido de hidrogênio na seqüência de branqueamento CEDED

Seqüência	Reagentes químicos, por estádio (%)						Alvura, por estádio (%)						Viscosidade, por estádio (cP)					
	1º	2º	3º	4º	5º	6º	1º	2º	3º	4º	5º	Final	1º	2º	3º	4º	5º	Final
CEDED	2,88	1,89	1,95	0,50	0,65	-	51,8	52,5	82,5	83,0	-	89,7	34,0	33,2	29,8	30,2	-	28,7
CEDED	3,32	1,89	1,62	0,50	0,54	-	55,0	58,2	83,5	83,6	-	90,9	32,4	32,3	31,0	29,8	-	27,1
CEDED	3,83	1,89	1,24	0,50	0,41	-	57,7	60,7	84,4	83,3	-	89,4	29,8	30,1	26,0	25,1	-	23,7
CPDED	2,88	0,30	1,48	0,50	0,50	-	51,8	59,6	86,0	85,3	-	90,1	34,0	30,7	27,5	27,3	-	26,7
CPDED	3,32	0,30	1,15	0,50	0,39	-	55,0	64,3	87,0	86,1	-	90,4	32,4	29,8	27,8	28,2	-	27,5
CPDED	3,83	0,30	0,77	0,50	0,26	-	57,7	64,8	85,2	84,3	-	89,8	29,8	27,0	24,8	25,0	-	23,0
CEDPD	2,88	1,89	1,48	0,30	0,50	-	51,8	52,5	80,3	87,3	-	91,0	34,0	33,2	30,3	27,0	-	26,3
CEDPD	3,32	1,89	1,15	0,30	0,39	-	55,0	58,2	81,3	88,0	-	91,7	32,4	32,3	28,8	25,3	-	25,4
CEDPD	3,83	1,89	0,77	0,30	0,26	-	57,7	60,7	83,4	88,2	-	90,7	29,8	30,1	26,2	21,4	-	21,1
CEDPD*	3,32	1,89	1,15	0,30	0,39	-	55,0	58,2	81,3	88,3	-	91,9	32,4	32,3	28,8	25,4	-	25,2
CPDPD	2,88	0,15	1,48	0,15	0,50	-	51,8	56,9	83,3	86,0	-	90,4	34,0	31,0	29,7	27,3	-	26,9
CPDPD	3,32	0,15	0,15	0,15	0,39	-	55,0	62,2	85,4	87,2	-	90,8	32,4	30,7	28,9	26,9	-	27,2
CPDPD	3,83	0,15	0,77	0,15	0,26	-	57,7	62,0	84,5	86,8	-	90,1	29,8	28,0	25,8	25,0	-	24,6
PCEDED	0,30	2,88	1,89	1,48	0,50	0,50	53,0	57,8	59,6	85,4	85,3	89,7	36,0	31,7	31,8	29,5	29,5	27,8
PCEDED	0,30	3,32	1,89	1,15	0,50	0,39	53,0	60,5	60,8	86,0	86,0	89,9	36,0	30,8	31,0	28,3	28,4	26,9
CEDEDP	3,32	1,89	1,15	0,50	0,39	0,30	55,0	58,2	81,3	81,4	89,9	81,2	32,4	32,3	28,8	28,6	27,5	25,8
CEDEDP	3,83	1,89	0,77	0,50	0,26	0,30	57,5	59,8	82,4	82,2	88,0	90,3	29,8	30,1	26,2	26,1	24,7	22,1
CEDEDP*	3,32	1,89	1,15	0,50	0,39	0,30	55,0	58,2	81,3	81,4	89,9	91,5	32,4	32,3	28,8	28,6	27,5	25,9

* Estádio de peroxidação realizado com estabilizadores.

QUADRO 2A - Condições e resultados da utilização do peróxido de hidrogênio na seqüência de branqueamento CEHEH

Seqüência	Reagentes químicos, por estádio (%)						Nº kappa após 2º estádio	Alvura, por estádio (%)						Viscosidade, por estádio (cP)					
	1º	2º	3º	4º	5º	6º		1º	2º	3º	4º	5º	Final	1º	2º	3º	4º	5º	Final
CEHEH	2,88	1,89	1,95	0,50	0,66	-	2,9	52,0	53,3	82,7	82,8	-	86,7	34,1	33,9	11,3	11,2	-	8,8
CEHEH	3,32	1,89	1,62	0,50	0,54	-	2,5	54,8	55,2	83,8	83,1	-	86,5	32,8	33,6	14,4	14,0	-	11,0
CEHEH	3,83	1,89	1,24	0,50	0,41	-	2,2	58,0	58,5	84,3	83,6	-	85,8	29,6	30,5	16,7	16,4	-	14,9
CPHEH	3,83	0,30	0,77	0,50	0,26	-	1,8	58,0	62,7	86,9	86,8	-	87,8	29,6	26,5	17,3	17,0	-	16,1
CEHPH	3,83	1,89	0,77	0,30	0,26	-	2,2	58,0	58,5	83,5	83,8	-	89,7	39,6	30,5	19,8	16,9	-	15,3
CPHPH	3,83	0,15	0,77	0,15	0,26	-	1,9	58,0	61,3	85,0	86,5	-	89,4	29,6	28,8	17,9	16,6	-	15,7
PCEHEH	0,30	3,83	1,89	0,77	0,50	0,26	1,9*	53,2	61,3	61,2	86,1	85,6	88,1	35,8	28,9	30,2	17,9	17,7	16,7
CEHEHP	3,83	1,89	0,77	0,50	0,26	0,30	1,9	58,0	58,5	83,8	83,9	88,1	89,1	29,6	30,5	19,7	18,7	17,2	16,9

* Valor referente ao número kappa após o 3º estádio.

QUADRO 3A – Condições e resultados da utilização do peróxido de hidrogênio na seqüência de branqueamento CEHED

Seqüência	Reagentes químicos, po estádio (%)						N.º kappa após 2.º estádio	Alvura, por estádio (%)						Viscosidade, por estádio (cP)					
	1.º	2.º	3.º	4.º	5.º	6.º		1.º	2.º	3.º	4.º	5.º	Final	1.º	2.º	3.º	4.º	5.º	Final
CEHED	3,32	1,89	1,08	0,50	1,08	–	2,5	54,5	58,6	84,3	83,6	–	91,3	32,0	32,1	17,0	16,0	–	14,8
CPHED	3,32	0,30	0,77	0,50	0,77	–	2,1	54,5	64,4	85,4	83,9	–	90,9	32,0	28,3	18,1	18,2	–	16,5
CEHPD	3,32	1,89	0,77	0,30	0,77	–	2,5	54,5	58,6	83,0	86,8	–	91,4	32,0	32,1	19,3	16,8	–	16,0
CPHPD	3,32	0,15	0,77	0,15	0,77	–	2,3	54,5	62,2	84,8	86,5	–	91,0	32,0	29,6	18,4	17,0	–	18,0
PCEHED	0,30	3,32	1,89	0,77	0,50	0,77	2,2*	52,8	60,6	60,9	86,5	86,4	91,0	36,2	30,0	31,0	18,5	18,6	17,1
CEHEOP	3,32	1,89	0,77	0,50	0,77	0,30	2,5	54,5	58,6	83,0	82,8	90,6	91,2	32,0	32,1	19,3	19,4	18,9	18,1

* Valor referente ao número kappa após o 3.º estádio.

QUADRO 4A - Condições e resultados da utilização do peróxido de hidrogênio nas seqüências de branqueamento CEHD e CEDH

Seqüência	Reagentes químicos, por estádio (%)					Nº kappa após 2º estádio	Alvura, por estádio (%)					Viscosidade, por estádio (cP)				
	1º	2º	3º	4º	5º		1º	2º	3º	4º	Final	1º	2º	3º	4º	Final
CEHD	3,32	1,89	1,08	1,08	-	2,5	54,7	58,6	85,0	-	90,6	31,8	32,1	18,8	-	16,1
CPHD	3,32	0,30	0,77	0,77	-	2,0	54,7	65,3	85,0	-	89,4	31,8	29,0	19,6	-	19,3
CEHDP	3,32	1,89	0,77	0,77	0,30	2,5	54,7	58,6	82,9	89,4	90,7	31,8	32,1	20,0	19,7	18,6
CEDHP	3,32	1,89	0,77	0,77	0,30	2,5	54,7	58,6	76,9	88,2	89,1	31,8	32,1	29,5	17,4	17,0

QUADRO 5A - Condições e resultados da utilização do peróxido de hidrogênio nas sequências de branqueamento CEH e CEHH

Seqüência	Reagentes químicos, por estádio (%)					Nº kappa após 2º estádio	Alvura, por estádio (%)					Viscosidade, por estádio (cP)				
	1º	2º	3º	4º	5º		1º	2º	3º	4º	Final	1º	2º	3º	4º	Final
CEH	3,32	1,89	2,16	-	-	2,5	55,2	59,1	-	-	88,0	32,3	31,7	-	-	10,3
CPH	3,32	0,30	1,54	-	-	2,0	55,2	65,5	-	-	87,8	32,3	28,3	-	-	11,5
CEHP	3,32	1,89	1,54	0,30	-	2,5	55,2	59,1	86,9	-	89,7	32,3	31,7	12,2	-	11,8
CEHH	3,32	1,89	1,62	0,54	-	2,5	55,2	59,1	87,0	-	88,5	32,3	31,7	13,1	-	10,7
CPHH	3,32	0,30	1,15	0,39	-	2,0	55,2	65,5	87,5	-	88,5	32,3	28,3	14,2	-	11,8
CEHHP	3,32	1,89	1,15	0,39	0,30	2,5	55,2	59,1	86,1	87,2	90,3	32,3	31,7	16,2	12,0	11,3

QUADRO 6A - Condições e resultados da utilização do peróxido de hidrogênio em seqüências de branqueamento não-convencionais

Seqüência	Reagentes químicos, por estádio (%)				Alvura, por estádio (%)				Viscosidade, por estádio (cP)			
	1º	2º	3º	4º	1º	2º	3º	Final	1º	2º	3º	Final
PDPD	0,30	3,33	0,20	1,11	53,6	62,0	74,1	84,3	35,6	29,7	25,5	25,3
PHDP	0,30	2,22	2,22	0,20	53,5	72,4	81,2	85,3	35,6	18,3	14,8	14,8
DPDP	3,33	0,30	1,11	0,20	60,0	75,4	87,5	90,0	36,3	26,6	22,6	18,6
DPHP	2,22	0,30	2,22	0,20	56,3	70,4	84,2	86,2	35,3	30,1	9,3	9,2
HPDP	2,22	0,30	2,22	0,20	72,0	76,3	82,5	88,4	25,1	20,1	18,2	16,4

QUADRO 7A - Influência da alcalinidade na utilização de 0,30% de peróxido de hidrogênio no último estádio da sequência de branqueamento CEHP

Estádio	C	E	H	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5
Cloro ativo (%)	3,32	-	1,54	-	-	-	-	-
NaOH (%)	-	1,89	-	0,20	0,40	0,50	0,60	0,80
H_2O_2 (%)	-	-	-	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
pH inicial	-	-	-	11,3	11,8	11,9	12,0	12,3
pH final	-	-	-	9,8	10,4	10,6	10,7	10,9
Alvura (%)	55,3	59,0	86,9	88,4	88,7	89,4	89,0	88,5
Alvura revertida (%)	-	-	82,1	85,1	85,6	86,2	86,2	85,9
Número de cor posterior	-	-	0,96	0,54	0,49	0,47	0,42	0,41
Viscosidade (cP)	32,1	32,5	13,0	11,2	10,9	11,1	10,9	11,0
Consumo de reagentes (%)	97,6	83,5	70,0	43,3	47,3	51,5	50,5	43,7

QUADRO 8A - Influência da alcalinidade na utilização de 0,15% de peróxido de hidrogênio no último estádio da seqüência de branqueamento CEHP

Estádio	C	E	H	P_1	P_2	P_3	P_4
Cloro ativo (%)	3,32	-	1,85	-	-	-	-
NaOH (%)	-	1,89	-	0,15	0,30	0,45	0,60
H_2O_2 (%)	-	-	-	0,15	0,15	0,15	0,15
pH inicial	-	-	-	11,4	11,9	12,1	12,3
pH final	-	-	-	10,0	10,6	10,9	11,0
Alvura (%)	55,3	59,0	87,5	88,1	88,4	88,2	87,9
Alvura revertida (%)	-	-	82,4	84,8	85,2	85,4	85,1
Número de cor posterior	-	-	1,02	0,55	0,53	0,49	0,48
Viscosidade (cP)	32,1	32,5	12,5	11,7	11,5	11,7	11,6
Consumo de reagentes (%)	97,6	83,5	69,0	52,2	41,0	45,7	44,7

QUADRO 9A - Consumo percentual de reagentes químicos, por estádio, nas sequências de branqueamento

Seqüência	Estádio					
	1º	2º	3º	4º	5º	6º
CEDED (1)	99,8	82,2	99,9	45,0	94,1	
CEDED (2)	95,6	85,0	100,0	65,0	94,3	
CEDED (3)	89,0	87,2	98,6	55,6	81,0	
CPCED (1)	99,8	97,0	99,5	53,0	85,3	
CPCED (2)	95,6	85,0	99,8	50,0	89,7	
CPCED (3)	88,0	100,0	99,1	34,0	85,0	
CEDPD (1)	99,8	82,2	97,0	55,0	89,0	
CEDPD (2)	95,6	85,0	100,0	49,6	90,5	
CEDPD (3)	88,0	87,2	99,7	52,0	88,8	
CEDPD (4)	95,6	85,0	100,0	34,0	87,0	
CPDPD (1)	99,8	100,0	97,5	43,0	89,8	
CPDPD (2)	95,6	100,0	96,0	47,0	90,0	
CPDPD (3)	88,0	100,0	99,8	63,0	88,0	
PCEDED (1)	99,9	97,0	81,0	56,0	54,0	85,0
PCEDED (2)	100,0	90,0	82,8	98,0	45,0	90,7
CEDEDP (2)	95,6	85,0	100,0	47,1	83,8	34,0

Seqüência	Estádio					
	1º	2º	3º	4º	5º	6º
CEDEDP (3)	88,0	87,2	99,7	45,0	83,9	35,0
CEDEDP (4)	95,6	85,0	100,0	47,1	83,8	28,0
CEHEH (1)	99,0	82,0	88,3	37,6	45,2	
CEHEH (2)	95,0	83,6	80,4	57,0	46,6	
CEHEH (3)	86,8	83,8	70,8	49,4	44,4	
CPHEH (3)	86,8	99,2	74,0	41,0	55,5	
CEHPH (3)	86,8	83,8	76,0	68,7	54,0	
CPHPH (3)	86,8	98,4	97,0	69,3	54,1	
PCEHEH (3)	98,4	81,6	80,2	75,5	53,0	55,5
CEHEHP (3)	86,8	83,8	76,0	42,8	60,6	45,6
CEHED (2)	94,2	81,5	69,8	41,6	96,4	-
CPHED (2)	94,2	100,0	68,0	38,0	95,0	-
CEHPD (2)	94,2	81,5	70,8	53,8	90,9	-
CPHPD (2)	94,2	100,0	74,5	57,2	94,6	-
PCEHED (2)	100,0	89,8	83,2	75,2	52,0	91,9
CEHEDP (2)	94,2	81,5	70,8	40,0	93,9	49,8

Seqüência	Estádio					
	1º	2º	3º	4º	5º	6º
CEHD (2)	94,7	84,5	79,3	97,6	-	-
CPHD (2)	94,7	100,0	75,0	100,0	-	-
CEHDP (2)	94,7	84,5	72,5	99,3	36,0	
CEDHP (2)	94,7	84,5	100,0	50,0	40,0	
CEH (2)	95,2	84,0	68,0	-	-	-
CPH (2)	95,2	100,0	63,4	-	-	-
CEHP (2)	95,2	84,0	70,0	51,5	-	-
CEHH (2)	95,2	84,0	70,0	45,0	-	-
CPHH (2)	95,2	100,0	65,0	49,0	-	-
CEHHP (2)	95,2	84,0	72,0	48,0	47,2	-
PDPD	99,8	100,0	98,8	99,3	-	-
PHDP	99,0	99,2	99,9	90,5	-	-
DPDP	100,0	100,0	100,0	100,0	-	-
DPHP	100,0	99,2	60,2	75,5	-	-
HPDP	99,5	98,4	100,0	97,5	-	-

(1), (2), (3) = 53; 60 e 70%, respectivamente, do cloro ativo total aplicado em C

(4) = 60% do cloro ativo total aplicado em C e estádio P realizado com estabilizadores.