



UTILIZAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PARA BRANQUEAMENTO TCF DE CELULOSE SULFITO FLUFF

Hydrogen peroxide application for TCF bleaching of fluff sulfite
pulp

*Gabriel Valim Cardoso, Jaoscimar Ferreira Becker, Paulo Roberto Guimarães
(Cambará S.A. Produtos Florestais); César Gonçalves, Luiz Leonardo da Silva Filho
(Peróxidos do Brasil Ltda.)*



ABTCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL
Rua Zequinha de Abreu, 27 - Pacaembu
São Paulo - SP - Brasil - CEP 01250-050
Fone: 11 3874-2700 - Fax: 11 3874-2730
e.mail: abtcp@abtcp.org.br
www.abtcp.org.br

UTILIZAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PARA BRANQUEAMENTO TCF DE CELULOSE SULFITO FLUFF

Gabriel Valim Cardoso – Cambará S.A. Produtos Florestais, Cambará do Sul, RS, Brasil

César Gonçalves – Peróxidos do Brasil Ltda, São Paulo, SP, Brasil

Jaoscimar Otto Ferreira Becker – Cambará S.A. Produtos Florestais, Cambará do Sul, RS, Brasil

Paulo Roberto Guimarães – Cambará S.A. Produtos Florestais, Cambará do Sul, RS, Brasil

Jose Luiz Dutra Siqueira – Peróxidos do Brasil Ltda, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

Única produtora de celulose pelo processo sulfito a partir de *Pinus taeda* no Brasil, a Cambará S.A. desenvolveu em parceria com a Peróxidos do Brasil, um estudo de branqueamento em laboratório para avaliar a possibilidade de produção de pasta sulfito TCF. Como os resultados desse estudo foram promissores, em dezembro de 2003 as empresas passaram a realizar testes industriais para tentar atingir a condição TCF. O resultado foi a substituição do hipoclorito de sódio pelo peróxido de hidrogênio, obtendo-se assim a condição TCF (seqüência Op A Eop), sendo necessário cerca de 20 quilogramas de peróxido de hidrogênio por tonelada de celulose, partindo-se de uma alvura inicial média de 60% ISO e alcançando-se alvura final média de 80% ISO. Não foi realizada nenhuma mudança ou inclusão de novos equipamentos, nem tão pouco modificações no processo de produção da Cambará S. A. para se atingir a condição de obtenção de celulose fluff, utilizada na fabricação de fraldas e absorventes, totalmente isenta de compostos de cloro, entretanto pequenos ajustes se fazem necessários para atingir valores de alvura superiores a 80% ISO. Consideráveis ganhos nas características do efluente como diminuição de cor e DQO foram verificados durante todo o teste. Resultados das análises de absorção e volume específico foram superiores na celulose TCF quando comparados com os resultados médios da celulose branqueada pela seqüência com hipoclorito.

Palavras-chaves: celulose sulfito fluff, branqueamento TCF, peróxido de hidrogênio.

ABSTRACT

Unique pulp producer by the sulphite process with *Pinus taeda* in Brazil, Cambará S.A. developed together with Peróxidos do Brasil a bleaching laboratory study in order to evaluate the TCF sulphite pulp production possibility. Despite the fact this laboratory study results were very promising, in December 2003 both companies started realizing mill trials to try to reach the TCF condition. The result was the sodium hypochlorite replacement by hydrogen peroxide (Sequence Op A Eop). It was necessary about 20 kg of hydrogen peroxide by ton of pulp to take the pulp average brightness from 60 to 80% ISO. It was not realized neither any change or new equipment addition nor any process modification in the Cambará mill to reach the fluff pulp production (used in the production of diapers, napkins and other Tissue papers) totally free of chlorine chemicals, however some adjustments are necessities to reach brightness higher than 80% ISO. Considerable gains in the effluent characteristics like color and COD were verified during all the trials. Absorption and bulk results were higher in the TCF pulp when compared with the hypochlorite sequence bleaching.

Keywords: fluff sulphite pulp, bleaching TCF, hydrogen peroxide.

INTRODUÇÃO

Desde o início dos anos 90, o branqueamento TCF (Totally Chlorine Free) tornou-se o método de branqueamento utilizado predominantemente em fábricas europeias de polpa sulfito.

O processo de cozimento sulfito é baseado no uso de dióxido de enxofre aquoso (SO₂) e de uma base, cálcio, sódio, magnésio ou amônia. No caso da Cambará a base utilizada é o cálcio (cal dolomítico); o pH do cozimento varia de 1 a 2, com temperatura máxima de cozimento de 138°C. O licor negro residual do cozimento constitui a matéria-prima para a única empresa fabricante de lignossulfonatos da América Latina, com fábrica junto ao parque fabril da Cambará S.A..

O branqueamento aumenta, primeiramente, a alvura da polpa e, posteriormente, ainda remove partículas não-fibrosas e extrativadas da mesma. Assim como no processo kraft, o branqueamento da polpa sulfito é baseada nos métodos de remoção da lignina e pode ser considerado como estágio continuado e seletivo de remoção da lignina.

A demanda específica de água fresca na planta de branqueamento pode ser reduzida nas fábricas de polpa TCF de aproximadamente 25-35 m³/t ad para 10-15 m³/t ad, através do maior fechamento dos circuitos de água.

O branqueamento TCF leva à menor emissão de substâncias coloridas com efluentes líquidos e a degradabilidade destes é aumentada na unidade de tratamento biológico.

As emissões de substâncias orgânicas cloradas (medidas como AOX – Compostos Halogenados Absorvíveis) no efluente são significativamente reduzidas e até eliminadas na comparação entre polpas branqueadas com derivados de cloro e polpas TCF.

Metais como o cobre, o manganês e o ferro decompõem o peróxido de hidrogênio, formando radicais livres que degradam a celulose. O processo sulfito de produção de celulose é conhecido por ser um processo ácido, sendo assim, a celulose sulfito não deve apresentar muitos metais em sua composição. Esse é o principal motivo pelo qual procura-se utilizar o peróxido de hidrogênio no branqueamento desse tipo de celulose.

O uso de reagentes químicos menos seletivos no branqueamento pode gerar impactos negativos como: perda de rendimento, perda de viscosidade e reversão de alvura. O uso de outro reagente químico, principalmente o peróxido de hidrogênio, pode reduzir ou compensar estas dificuldades.

Sob condições alcalinas, o peróxido de hidrogênio tem um alto potencial de oxidação, entretanto a energia de ativação para esta reação de oxidação é elevada.

Os requisitos referentes à proteção do meio ambiente (redução de emissões de matérias orgânicas cloradas e outras substâncias tóxicas), condições de segurança no trabalho, diminuição dos custos operacionais para branqueamento e demanda de mercado para clientes com consciência ambiental são as forças propulsoras para a implantação do branqueamento TCF. Frente a isto, a Cambará S.A. Produtos Florestais, produtora de celulose para fraldas, absorventes femininos e papéis de higiene, com o objetivo de eliminar o hipoclorito de sódio da seqüência de branqueamento O H Eo H mantendo alvura mínima de 80% ISO e viscosidade mínima de 20 cP da celulose seca, testou a nível industrial a utilização de peróxido de hidrogênio para branqueamento de celulose sulfito fluff de *Pinus taeda*.

EXPERIMENTOS LABORATORIAIS

A Tabela 1 apresenta os resultados do estudo exploratório no laboratório da Peróxidos do Brasil com a finalidade de se avaliar as possíveis dosagens de peróxido, soda cáustica e oxigênio, e também as condições de processo, como: temperatura, pH, consistência, tempo de reação e pressão, a serem utilizados durante o teste industrial.

TABELA 1: Branqueamentos em laboratório.

Estágios				Reagentes, g/100 g bps			Condições				pH		Alvuras ISO			AMARELAMENTO ESS13	Nº KAPPA	VISCOSIDADE
1	2	3	4	NaOCl	NaOH	H ₂ O ₂	PRESSÃO DE TRABALHO	Temperatura	Tempo	Consistência	Inicial	Final	Inicial	Final	Rever			
				C.A.	100%	100%	Kgf/cm ²	(°C)	(min.)	(%)			(%)	(%)	(%)	(%)		cP
POLPA TAL QUAL										23,1	7,8		54,7	54,7		24,4	12,0	32,4
O	H			3,0			2,0	100	15+30	7	11,8	10,1	54,7	56,5		28,5	6,2	
		Eo		0,75				37	180	12	10,6	8,3	56,5	59,5		24,6		
	H			3,0			2,0	85	15+135	10	11,8	11,0	59,5	74,0		15,2	1,7	
		Eo		0,75				37	180	12	10,8	8,5	74,0	87,7	81,6	4,8		21,1
Op	H			3,0	0,5	2,0	100	15+30	7	11,8	10,0	54,7	59,4		25,7	5,2		
		Eop		0,75		1,0		37	180	12	10,7	8,3	59,4	64,5		20,2		
	H			3,0	0,5	2,0	85	15+135	10	11,0	10,1	64,5	82,7		10,0	1,5		
		Eop		0,75				37	180	12	10,9	8,4	82,7	89,5	83,9	4,8		22,8
Op			3,0	0,5	2,0	100	15+30	7	11,7	10,0	54,7	59,7		25,4	5,1			
	Eop		0,75				37	180	12	10,8	9,9	59,7	81,7	79,2	10,4	1,6	27,6	
Polpa antes da Op													58,2			21,2		
Op 1					2,0	1,0	5,0	100	60	10	11,4	9,7		69,6				26,3
Op 2					2,0	1,0	5,0	100	60	20	11,5	9,9		72,0	70,9			26,9
Polpa após a Op													75,3			15,3		
Eop 1					2,0	1,0	5,0	100	120	20	11,5	9,9		80,2				25,5
Eop 2					2,0	1,0	5,0	100	180	20	11,3	9,6		79,5	77,6			25,1

No laboratório atingiu-se a alvura final de 87,7% ISO para o branqueamento padrão (O H Eo H). Todas as condições foram mantidas e, adicionando-se o peróxido de hidrogênio somente na etapa do oxigênio (pré-O) resultou em um ganho de 3 pontos na alvura ISO. A seguir, adicionando-se também na extração alcalina (Eo), obteve-se um ganho de quase 9 pontos em relação ao primeiro experimento sem o peróxido.

Desta maneira, obteve-se um ganho de 2 pontos na alvura ISO na seqüência toda com a utilização do peróxido. A viscosidade da celulose aumentou 1,7 cP e, ainda, a reversão de alvura foi cerca de 2 pontos menor.

Como o objetivo dos testes era eliminar o hipoclorito e atingir a condição TCF, foram simuladas as condições para esse tipo de branqueamento pela seqüência Op Eop no qual a alvura final ficou em 81,7% ISO e viscosidade de 27,6 cP.

Durante os testes industriais, coletou-se amostras de celulose antes e após a etapa de pré-deslignificação com oxigênio (Op). No laboratório, simulou-se a utilização de uma hora e consistências de 10 e 20% para branqueamento da celulose antes da Op. Obteve-se um ganho de 2,4% ISO na alvura para o valor de consistência mais alta.

A seguir, fixou-se a melhor consistência (20%), testando-se os tempos de 2 e 3 horas de reação da celulose após a etapa de pré-deslignificação com oxigênio a média consistência (MCO) na fábrica, para estudos de futuras compras de equipamentos. Para o tempo de 3 horas obteve-se valor de alvura mais baixo, indicando que houve reversão (todo o peróxido foi consumido e a soda cáustica amarelou a celulose). Poderia-se até trabalhar nessa condição, porém com uma dosagem mais alta de peróxido de hidrogênio (foi utilizado 10 kgH₂O₂/ton celulose).

Os valores de viscosidade foram todos acima de 20,0 cP que seria o valor mínimo aceitável para a celulose branqueada e seca.

Os resultados laboratoriais demonstraram a viabilidade do uso de peróxido a nível industrial, apesar da necessidade de maiores tempos de reação, consistências e temperaturas mais elevadas para se atingir alvuras superiores a 80% ISO.

É conhecido que metais como o cobre, o manganês e o ferro decompõem o peróxido de hidrogênio, formando radicais livres que degradam a celulose. O processo de produção de celulose da Cambará S.A. se baseia no cozimento com o licor sulfito, base cálcio, que é composto também de magnésio que em outros processos é adicionado na polpa para promover a dismutação destes radicais superóxidos.

A Tabela 2 apresenta os resultados de duas análises destes metais e minerais presentes na celulose marrom antes da aplicação do peróxido na pré-deslignificação e também a confirmação da presença de magnésio e cálcio residuais do licor de cozimento. Pode-se visualizar que o metal encontrado em maior quantidade é o ferro, em contra partida a quantidade de magnésio é 5 vezes superior a deste metal.

TABELA 2: Metais e minerais presentes na polpa marrom.

Metais/Minerais analisados (mg/kgCelulose)	Análise 1	Análise 2
Cobre	1,0	Nada
Manganês	3,2	Nada
Ferro	17,4	31,6
Cálcio	Não realizada	475,5
Magnésio	Não realizada	175

TESTES INDUSTRIAIS

Primeiramente, procurou-se dosar o peróxido de hidrogênio na pré-deslignificação com oxigênio (MCO), conforme a Figura 1. A dosagem de peróxido de hidrogênio foi realizada em chuveiros como o da Figura 2 e aumentada no decorrer do teste de 5 para 7 e 10 kgH₂O₂/ton de celulose, com o hidróxido de sódio dosado de forma a obter-se um pH na faixa de 10,5 a 11,0, mantendo-se um residual de peróxido muito baixo. A temperatura no reator foi mantida em 100°C e o tempo de retenção de 45 minutos. Obteve-se um ganho médio na alvura ISO de 12 pontos (alvura

inicial de 60 e final de 72% ISO), sendo que a viscosidade da polpa nesta etapa ficou em torno de 30 cP.

A Figura 3 mostra o fluxograma da planta de branqueamento. A seguir, a Figura 4 demonstra como o peróxido de hidrogênio foi dosado no filtro 1, anterior a torre 2 do branqueamento, onde o hipoclorito de sódio foi reduzido aos poucos até ser totalmente fechado. Devido ao tempo reduzido de apenas 30 minutos de retenção da celulose com peróxido no reator do branqueamento, não se conseguiu obter a mesma eficiência de ganho de alvura do MCOB. Obteve-se um ganho médio na alvura ISO de apenas 6 pontos (alvura inicial de 72 e final de 78% ISO).

Na saída do reator do branqueamento existia um equipamento engrossador que tinha a função de aumentar a consistência de 5 para 10-12% na celulose que seguia para a torre 2, conforme mostra a Figura 3. Ao se retirar a água da celulose para aumentar a consistência, estava-se retirando também o peróxido de hidrogênio e a soda cáustica, devido ao tempo reduzido de retenção no reator, não permitindo a total reação do peróxido com os grupos cromóforos da lignina. Então, o engrossador foi retirado do processo, permitindo que a torre 2 funcionasse como extensão do reator. Para isto foi elevada a temperatura na torre de 60°C para 95°C.

Na saída do filtro 3 foi adicionada água ácida (residual da produção do licor de cozimento composta de SO_2), mantendo o pH da polpa neutro o que evitou a reversão de alvura na secagem da celulose. Ao final destas modificações e otimizações atingiu-se a alvura média de 80% ISO e viscosidade média de 24 cP na celulose após o processo de secagem.

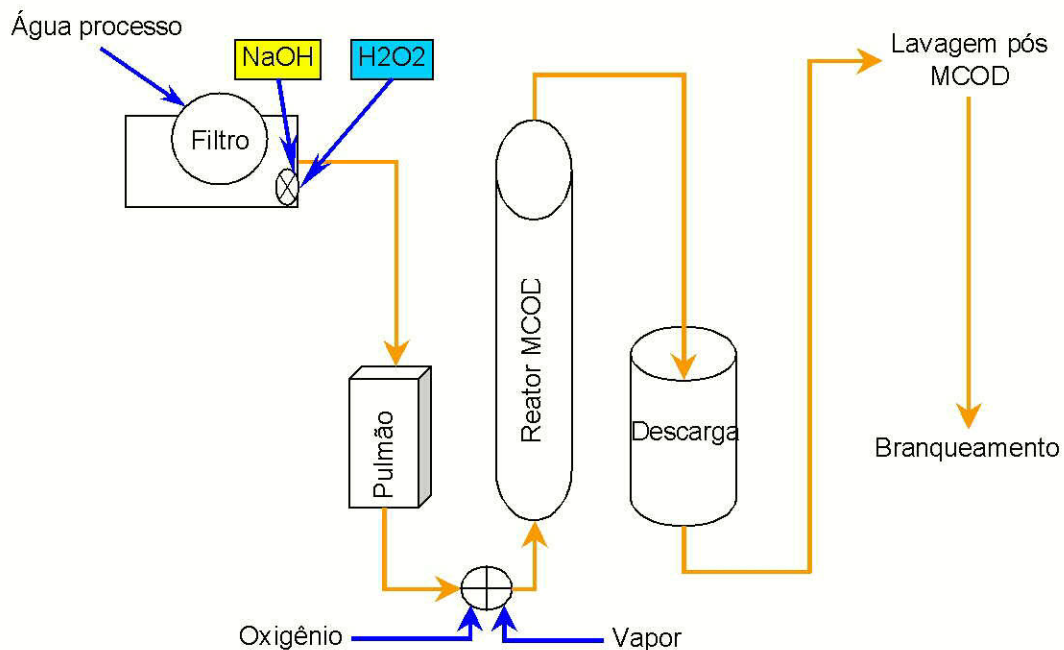


FIGURA 1: Fluxograma da pré-deslignificação com oxigênio a média consistência (MCOB).



FIGURA 2: Dosagem de peróxido de hidrogênio em chuva no MCOB.

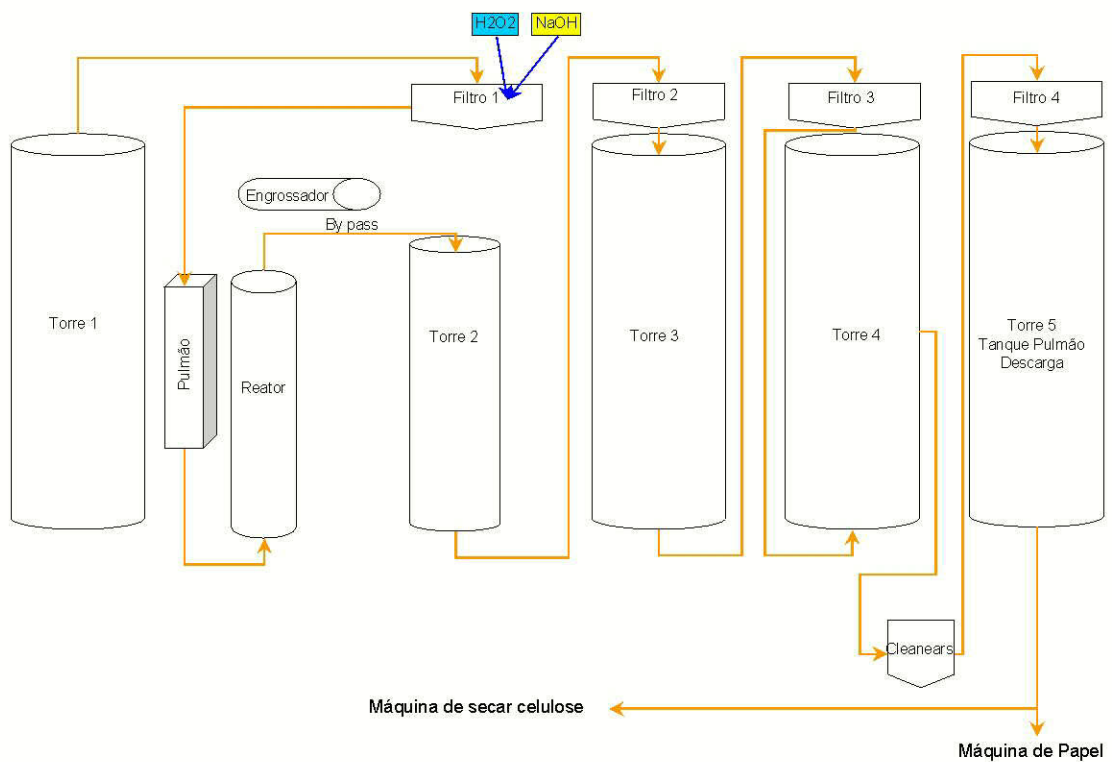


FIGURA 3: Fluxograma do setor de branqueamento.



FIGURA 4: Dosagem de peróxido de hidrogênio em chuveiro no branqueamento.

A torre 1 não estava sendo utilizada na seqüência de branqueamento (a celulose apenas passava por ela antes de chegar ao reator, onde aplicava-se o peróxido). Como a celulose sulfito, devido ao seu cozimento ácido, não apresenta altas concentrações de metais, mas, na Cambará S.A. existe quantidades relativamente altas de água ácida (residual da produção do licor de cozimento composta de SO_2), decidiu-se fazer uma lavagem ácida na torre 1, pois verificou-se em laboratório que havia um ganho de 1,5 a 2,0% na alvura ISO e, desta maneira, poderia-se diminuir um pouco a adição de peróxido de hidrogênio na torre 2 (etapa do branqueamento). A seqüência de branqueamento passou a ser então Op A Eop.

A Tabela 3 apresenta as condições otimizadas de peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio e oxigênio durante os testes industriais.

TABELA 3: Condições otimizadas nos testes industriais.

Estágios	H_2O_2 [50%] % base celulose seca	NaOH [10%] % base celulose seca	O_2 % base celulose seca	Temperatura no reator (°C)	Tempo no reator (minutos)
Op	1,0	1,5	1,7	100	45
Eop	1,0	1,0	1,0	95	30

O branqueamento da polpa foi mais eficiente a partir do momento que o número kappa da celulose após o MCOB ficou abaixo de 5,0, o que facilitou a ação do peróxido de hidrogênio no alveamento.

Com a continuidade dos testes industriais, verificou-se a redução na quantidade de extrativos na forma de resina depositada nos equipamentos e no percentual de pitch no produto final. Em função disto, foi suspensa a aplicação de talco (silicato de alumínio) e de dispersantes para controle do pitch em todo o sistema de branqueamento, o que não acarretou na elevação dos valores de pitch na celulose.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Depois de várias semanas de testes industriais, os resultados e discussões pertinentes a cada etapa de utilização do peróxido de hidrogênio, são apresentados a seguir.

Alvura final da celulose após secagem

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos das alvuras e viscosidades na folha de celulose após secagem, durante a condição TCF.

TABELA 4: Alvura média final e viscosidade da celulose após secagem.

	Alvura (%ISO) TAPPI T 452 om-92	Viscosidade (cP) TAPPI T 230 om-82
Média	80,6	23,60
Máxima	82,1	27,32
Mínima	79,9	22,17
Amplitude	2,2	5,15

Os valores médios de alvura obtidos pela seqüência de branqueamento padrão eram de 82% ISO após a secagem, com o branqueamento TCF a alvura média final diminuiu para 80,6% ISO. Essa pequena diferença não preocupa, já que o valor mínimo de 80% ISO foi atingido e espera-se que a reversão de alvura seja nula ou mínima em comparação com a utilização do hipoclorito.

Apesar dos cozimentos terem sido descarregados com número kappa menores, os valores de viscosidade se mantiveram acima de 20 cP, além do peróxido de hidrogênio não degradar a celulose o processo de cozimento sulfito de cálcio possui magnésio que em outros processos é utilizado como aditivo na pré-deslignificação para reduzir perdas de viscosidade.

Perda de rendimento na pré-deslignificação e no branqueamento

A Figura 5 apresenta os resultados da perda de rendimento segundo norma TAPPI T 235 om-85 no MCOB e no branqueamento com o processo normal e durante a adição de peróxido. Esta

perda de rendimento foi caracterizada pela redução dos resultados da análise de solubilidade em soda a 10% (S₁₀) na polpa pré-deslignificada comparando-se a polpa com e sem o uso de peróxido de hidrogênio. Verifica-se que no processo normal de pré-deslignificação ocorreu uma perda de 13,22 para 8,00% (5,22% no rendimento da polpa devido a degradação das hemiceluloses), enquanto que com adição do peróxido esta degradação se reduziu de 13,25 para 9,76% (3,49% no rendimento). Então, na realidade, houve um ganho total de rendimento de 1,76% só para hemiceluloses (de 8,00 para 9,76%). Acredita-se que houve ganho também com relação à celulose e, principalmente, com a lignina branqueada, porém, infelizmente ambas não foram analisadas.

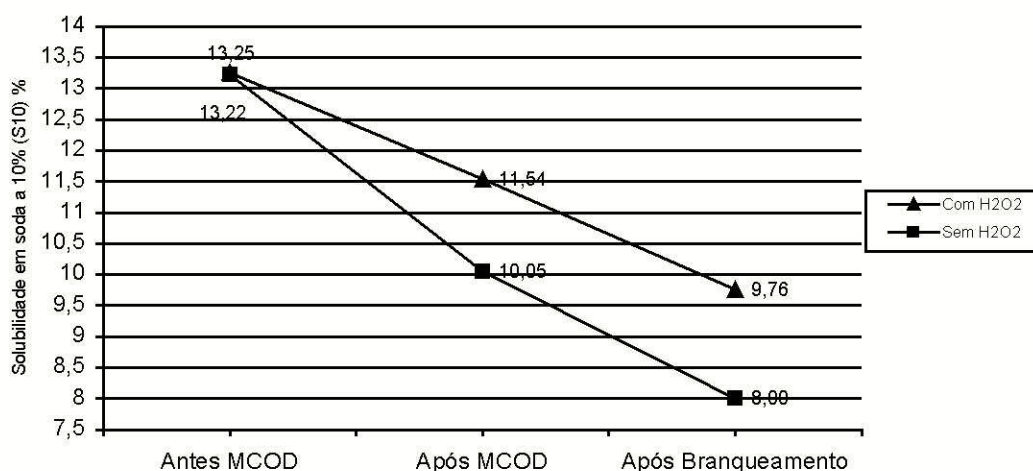


FIGURA 5: Perda de rendimento medido pela solubilidade em soda a 10% (S₁₀).

Efluentes do branqueamento padrão e TCF

A Figura 6 demonstra a comparação da cor do efluente entre os branqueamentos padrão com hipoclorito e TCF, realizada pelo método 8025 (Platinum-Cobalt Standar Method). Adaptado de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Wat. Res. Vol. 30, Nr. 11, pp. 2771-2775, 1996.

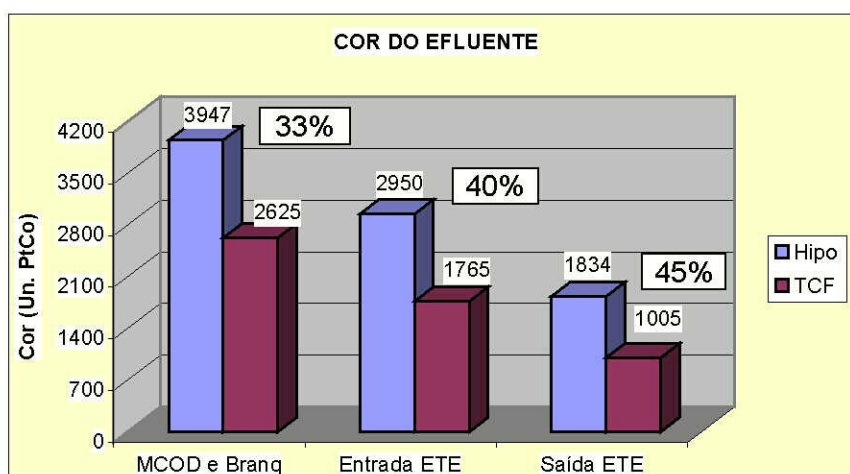


FIGURA 6: Comparação da cor do efluente entre os branqueamentos padrão e TCF.

Fica evidente que o branqueamento TCF levou a menor emissão de substâncias coloridas com os efluentes, tanto no MCOD quanto no branqueamento e que a degradabilidade destes foi aumentada na unidade de tratamento biológico, já que o branqueamento TCF proporcionou redução de 33% na cor dos efluentes do MCOD / branqueamento; redução de 40% na cor do efluente de entrada da estação de tratamento de efluentes e 45% de redução no efluente de saída da ETE.

Houve redução de 42,9% na DQO (demanda química de oxigênio) no efluente do MCOD, enquanto que no efluente do branqueamento a redução da DQO foi de 31,7%.

Características da celulose

Na Tabela 5 são apresentados os resultados dos testes físicos da celulose fluff.

TABELA 5: Testes físicos da celulose fluff.

Seqüência de Branqueamento	Volume Específico (Bulk) (cm ³ /g) SCAN – C 33:80	Capacidade de Absorção (g H ₂ O/g celulose) SCAN – C 33:80
Padrão	24,64	10,85
TCF	30,31	12,40
Aumento (%)	23,0	14,0

Verificou-se uma melhoria em ambas características para os testes na celulose branqueada pela seqüência TCF, sendo 23% de ganho de volume específico e 14% na capacidade de absorção.

Reversão de Alvura

A Tabela 6 apresenta os resultados de reversão de alvura em 1, 18 e 60 dias após a secagem da celulose branqueada pela seqüência TCF. O resultado foi uma reversão de apenas 0,3% na alvura, o que indica a estabilidade da celulose, que permite tempos maiores de estocagem sem riscos de perdas de qualidade.

TABELA 6: Reversão de alvura (4 horas, 105°C, 0% UR).

Tempo (Dias)	1	18	60	60
Alvura média (% ISO)	80,6	80,6	80,3	Reversão 0,3
Número de amostras	20	20	20	
Desvio Padrão	0,26	0,20	0,17	
Coefficiente de Variação (%)	0,31	0,24	0,21	
Máxima (%)	80,8	80,8	80,3	
Mínima (%)	79,9	79,9	79,7	
Amplitude (%)	0,9	0,9	0,6	

CONCLUSÕES E SUGESTÕES FUTURAS

Podemos concluir que a alvura 80% ISO na condição TCF foi atingida sem a inclusão de nenhum equipamento novo, ou grandes alterações no processo. Entretanto, para obtenção de valores de alvuras superiores a 80% ISO são necessários maiores consumos de peróxido de hidrogênio ou investimentos em novos equipamentos para ganhos de tempo de reação e temperaturas mais elevadas e estáveis.

As viscosidades da celulose após secagem mantiveram-se bem acima de 20 cP, mesmo com condições de cozimentos mais drásticas para redução do número kappa.

O branqueamento TCF proporcionou redução de 33% na cor dos efluentes do MCOB / branqueamento; redução de 40% na cor do efluente de entrada da estação de tratamento de efluentes e 45% de redução no efluente de saída da ETE.

Com relação a DQO, o branqueamento TCF proporcionou redução de 42,9% no efluente do MCOB e 31,7% no efluente do branqueamento.

Os resultados das análises de capacidade de absorção e volume específico foram respectivamente 14 e 23% superiores na celulose TCF quando comparados com os resultados médios da celulose branqueada pela seqüência com hipoclorito.

No geral, o teste industrial com a utilização de peróxido de hidrogênio, permitiu uma seqüência de branqueamento mais curta e compacta, ficando Op A Eop, com ganho nas principais características da celulose, além de facilitar o tratamento dos efluentes líquidos, atingindo-se a condição de obtenção de celulose fluff branqueada, utilizada na fabricação de fraldas e absorventes, totalmente isenta de compostos de cloro.

As sugestões para continuação do trabalho são:

- Maior uniformização do número kappa de cozimento e limitação de kappa = 4,0 para facilitar o trabalho de branqueamento realizado pelo peróxido e tentar, desta maneira, diminuir sua dosagem;
- Utilização ou aquisição de reatores (tanto para a pré-designificação quanto para o branqueamento) que trabalhem com consistências mais altas (30 a 40%); maior tempo de retenção (duas horas) e temperaturas mais altas (100-110°C);
- Utilização dos filtrados da Eop na Op em contra-corrente para melhor aproveitamento do peróxido e da soda cáustica residuais.

BIBLIOGRAFIA

1. Bailey, E.L. (1962): Recent Technical Advances in Magnesia-base Cooking. Tappi 45, 9, 689-691.
2. Black, N.P. (1991): ASAM Alkaline Sulfite Pulping Process shows Potential for large-scale Application. Tappi, 4, 87-93.
3. Borgards, A.; Patt, R.; Kordsachia, O.; Odermatt, J.; Hunter, W.D. (1993): A Comparison of ASAM and Kraft Pulping and ECF/TCF Bleaching of Southern Pine. 1993 Tappi Pulping Conference, 629-636.
4. Fuchs, K. et al. (1996): Sulfitaufschlussverfahren. PCT/AT95/00170.

5. Glasner, A. (1993): The Austrian Energy & Environment ASAM-Chemical Recovery. 1993 Tappi Pulping Conference, 681-688.
6. Glasner, A.; Reinharter, E.; Schubert, H.L. (1994): Chemical Recovery and Water Balance of ASAM Pulping. 1994 Tappi Pulping Conference, 155-165.
7. Hagglund, E. (1951): Chemistry of Wood. New York Academic Press.
8. Hudeczek, W.; Lindow, J. (1992): Verwendung von Methanol in der Zellstoffherzeugung – Einflussfaktoren auf die Planung. Das Papier 46, 7, 335-340.
9. Devenyns, J.; Desprez, F.; Troughton, N.; Plumet, L. METALS CONTROL IN TCF BLEACHING. TAPPI Pulping Conference, San Diego, CA, November 1994.
10. Lapiere, L.; Bouchard, J.; Dorris, G.; Pembroke, C. ; Lorette, J. ; Allen, J. ; Hill, G.. Mill trials on near-neutral sulphite deinking : Part I. Pulp & Paper Canada 105(2): T44-48 (February, 2004).
11. Michanickl, A. (1992): Untersuchungen zur Optimierung der chlorfreien Bleiche OZP und zum Wasserkreislauf in der ASAM-Pilotanlage. Diplomarbeit, Univ. Hamburg, Fachbereich Biologie.
12. Patt, R.; Kordsachia, O. (1997): Neue Zellstoffkapazitäten in Deutschland. Das Papier 51, 1, 3-9.
13. Schubert, H.L. (1990): ASAM-Report 1:Pilot plant Cooking of Softwood. Kraftanlagen Heidelberg.
14. Schubert, H.L.; Lindow, J. (1991): ASAM-Report 2:Laubholzaufschluss der ASAM Pilotanlage. Kraftanlagen Heidelberg.
15. Schubert, H.L. (1992): ASAM-Report 3: Chlorine-free bleaching of North American Wood Species with ASAM Pulping. Kraftanlagen Heidelberg.
16. Schubert, H.L.; Hjort, L.A. (1992): Chlorine Free Bleaching of ASAM Pulp and Sulfite Pulp in a Semiindustrial Scale. 1992 Tappi Pulping Conference, 1231-1236.
17. Sixta, H.; Schild, G.; Schuster, J.; Krotscheck, A.; Muller, W. (1992): Vergleich Zwischen Sulfat-, saurem Bisulfit, Soda-AQ-und ASAM-Verfahren am Beispiel der Verarbeitung von Buchenholz. Vortrag anlässlich der Österreichischen Papier-fachtagung. 2.-5. Juni 1992, Graz.
18. Sixta, H. (1998): Comparative Evaluation of Different Concepts of Sulfite Pulping Technology. Lenzinger Berichte 78/98, 18-27.
19. Teder, A.; Sjostrom, K. (1995): A Comparison of Bleachability in TCF Sequences for Alkaline Sulfite and Kraft Pulps. Journal of Pulp&Paper Sci. 22, 8, J296-J300.
20. Zimmermann, M.; Patt, R.; Kordsachia, O.; Olunann, E.; Krull, M. (1991): Chlorfreie Bleiche von Sulfit – und ASAM-Zell-stoffen im Labor – und Pilotanassstab. Das Papier 45, IOA, V8-V16.