

BRANQUEAMENTO DE POLPA KRAFT DE EUCALIPTO - O PAPEL DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

José Luiz Dutra Siqueira, e Luiz Leonardo da Silva Filho.
Peróxidos do Brasil Ltda – São Paulo - SP

Rod Seccombe
Solvay – Bruxelas - Bélgica

RESUMO:

O Peróxido de Hidrogênio conquistou uma posição de destaque nos processos de branqueamento de polpas de eucalipto, devido à reatividade maior dessas polpas com o Peróxido de Hidrogênio, ele é aplicado tanto no pré-branqueamento, na extração, como no branqueamento final da celulose com sucesso.

A evolução da tecnologia e o maior conhecimento adquirido sobre as polpas de eucalipto, a formação de profissionais altamente capacitados em nosso país, e as espécies desenvolvidas em nossas terras, contribuem cada vez mais para que os estágios de branqueamento com Peróxido de Hidrogênio seja mais valorizado e explorado.

O controle de metais, a remoção dos ácidos hexenurônicos, e a remoção de impurezas através de lavagens em maior consistência, favorecem a estabilidade e eficiência do Peróxido de Hidrogênio em estágios do branqueamento, e possibilitam a aplicação de condições físicas de pressão e temperatura mais rigorosas.

Os estágios P e (PO) finais foram desenvolvidos a partir de uma evolução lógica dos conceitos de engenharia aplicada nos estágios de deslignificação com oxigênio em média consistência. Outro desenvolvimento a ser destacado é a Eop pressurizada. Estágios duplos de pré-deslignificação reforçados com Peróxido de Hidrogênio possibilitaram sequências mais eficientes.

Esse trabalho demonstra as vantagens dos estágios de branqueamento com Peróxido de Hidrogênio nas sequências de branqueamento de polpas de eucalipto, e comenta as descobertas recentes nessa área que trouxeram vantagens na adoção destes processos.

BLEACHING OF EUCALYPT KRAFT PULPS – THE ROLE OF HYDROGEN PEROXIDE

José Luiz Dutra Siqueira, e Luiz Leonardo da Silva Filho.
Peróxidos do Brasil Ltda – São Paulo - SP

Rod Seccombe
Solvay – Bruxelas - Bélgica

ABSTRACT

Hydrogen Peroxide has reached an outstanding position in the eucalypt pulp bleaching processes due to the higher reactivity shown by these pulps towards Hydrogen Peroxide. Hydrogen Peroxide can be successfully applied in pre-bleaching, extraction as well as in the final bleaching process.

Technology evolution as well as the knowledge acquired on eucalypt pulp together with the training of highly capable mill operators and the eucalypt species grown in our country have contributed more and more towards the acceptance and usage of Hydrogen Peroxide.

Metal control, in addition to the removal of Hexenuronic acids as well as impurities throughout high consistency washing operation have favored the stability and efficiency of Hydrogen Peroxide in bleaching sequence stages which, as result, allowed the application of more drastic physical conditions in terms of pressure and temperature.

Final P and PO stages were developed following the logical evolution of engineering concepts applied to medium consistency oxygen delignification. Another development to be recognized is the pressurized Eop stage. Double-stage oxygen delignification reinforced with Hydrogen Peroxide paved the way to more efficient bleaching sequences.

This work shows advantages of Hydrogen Peroxide stages in eucalypt bleaching sequences and addresses recent discoveries in this area, which resulted in benefits in the adoption of these processes.

INTRODUÇÃO

O Peróxido de Hidrogênio é um produto químico bem conhecido no branqueamento de celulose. Em meio levemente ácido e sem a presença de contaminantes é um produto estável e de fácil manuseio, desde que sejam respeitadas as regras básicas de segurança. Em meio ácido na presença de íons metálicos como Mn^{++} ou Fe^{++} libera o íon hidroxila OH^{\cdot} , oxidante forte que é usado em reações como a oxidação de cianetos ou compostos fenólicos. Para o branqueamento da celulose aplica-se o Peróxido de Hidrogênio em meio alcalino gerando o anion peridroxila (HOO^{\cdot}), um oxidante também poderoso e seletivo.

Diferentes tecnologias foram desenvolvidas no campo da aplicação do Peróxido de Hidrogênio na substituição do cloro gás e dos seus derivados, não só para a redução do AOX (adsorbable organic halides), ou no abatimento da DQO (Demanda Química de Oxigênio), mas também para a diminuição da reversão da alvura, ou ainda no incremento da produção sem investimentos nos equipamentos geradores de compostos clorados evitando maiores gastos de eletricidade.

Seqüências de branqueamento para polpas ECF (Elemental Chlorine Free) ou TCF (Totally Chlorine Free) se tornaram tecnologias básicas para o branqueamento de celulose. Atualmente a combinação do Peróxido de Hidrogênio e dióxido de cloro se tornou a maneira mais eficiente de branquear polpas ECF, e Peróxido de Hidrogênio com oxigênio e ozônio a mais eficiente em polpas TCF.

A pesquisa e aplicações de tecnologias de fechamento de circuitos de água, **TEF** (Totally Effluent Free), está em franco desenvolvimento, objetivando a minimização da descarga de efluentes, desviando as águas usadas para circuitos fechados de tratamento e reuso. A TEF provavelmente será a responsável pela perpetuação e adequação das empresas de celulose em suas comunidades e ao meio ambiente.

No universo da Polpa Mecânica o Peróxido de Hidrogênio é o indispensável agente branqueante. Nos processos TMP, BCTMP, APMP, e APP, o Peróxido de Hidrogênio aumenta a alvura, melhora a resistência mecânica, diminui a reversão da alvura, e mantém o importante alto rendimento.

Na fabricação de papéis Tissue a partir de polpas recicladas, o Peróxido de Hidrogênio é cada vez mais aplicado quando se visa uma melhor qualidade final e um menor custo de produção.

AS REAÇÕES QUÍMICAS DO PERÓXIDO DE HIDROGENIO.

O Peróxido de Hidrogênio é um produto químico bem conhecido no branqueamento de celulose, ele é comercializado levemente ácido e longe de

contaminantes permanecerá estável, podendo ser estocado por vários meses sem alteração em sua concentração.

Em meio ácido o Peróxido de Hidrogênio é protonado gerando o íon hidroxônio, um eletrófilo fraco que pouco reage com a lignina ou a celulose. Quando em meio alcalino, conforme está esquematizado na figura 1, o anion peridroxila (HOO^-) é liberado, e ao contrário do íon hidroxônio, branqueia a celulose sem causar danos em sua estrutura e também atua na sua deslignificação.

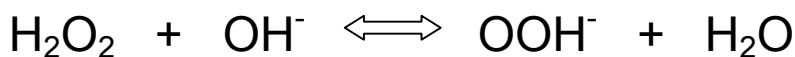


Figura 1: Reação de formação do ânion peridroxila

Porém alguns compostos dificultam o seu bom aproveitamento, íons metálicos, principalmente manganês e ferro, presentes na madeira ou na água, gerados por equipamentos, ou ainda presentes em outros compostos coadjuvantes do processo, quando em quantidades consideráveis, podem causar uma decomposição catalítica do Peróxido de Hidrogênio, gerando radicais hidroxilas que atacam a celulose danificando a sua estrutura e diminuindo as suas propriedades físicas.

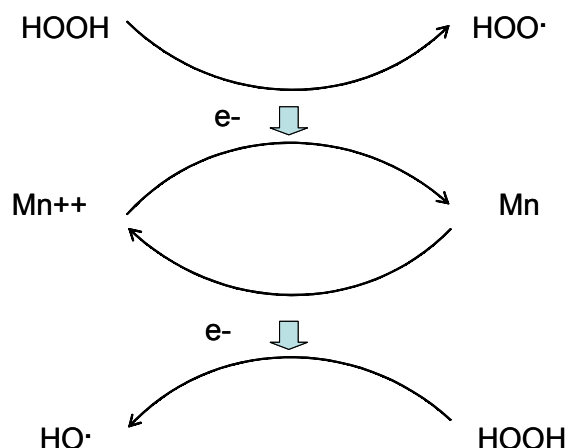


Figura 2: Decomposição catalítica do Peróxido de Hidrogênio por íons metálicos - Reação de Haber-Weiss.

A polpa de celulose possui grupos de ácidos carboxílicos que atuam como trocadores de cátions. Íons metálicos com carga positiva são atraídos pelos grupamentos negativos da polpa. Os metais que ficam ligados à polpa podem ser retirados tanto por uma lavagem ou estágio ácido como por um estágio com quelantes sintéticos.

ESTÁGIO ÁCIDO OU LAVAGEM ÁCIDA.

Os metais de transição possuem uma ação negativa na estabilidade do Peróxido de Hidrogênio, dentre eles Mn, Fe e Cu são os mais facilmente encontrados no eucalipto, particularmente o manganês precisa ter os seus teores na polpa celulósica acompanhados com atenção.

No processo químico a maneira mais óbvia para a remoção do manganês ligados à celulose ou precipitados em sua estrutura é pela protonação dos ácidos carboxílicos.

O gráfico 1 demonstra o impacto de vários níveis de pH na redução do teor de manganês em uma polpa de celulose de eucalipto com 70 ppm iniciais do metal.

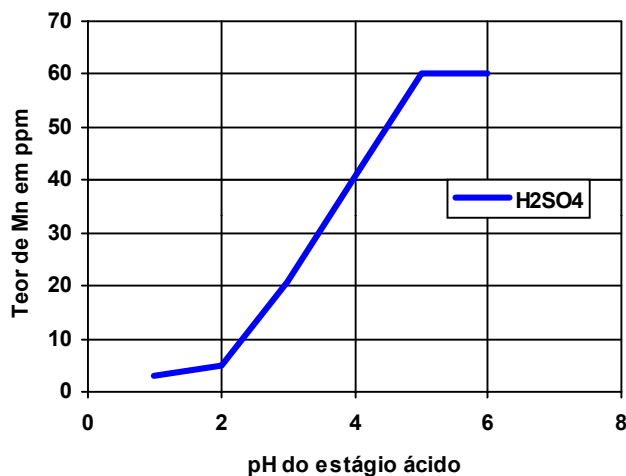


Gráfico 1: Conteúdo do Manganês na polpa após lavagem com ácido sulfúrico no pH indicado (Nível original de Mn: 70 ppm)

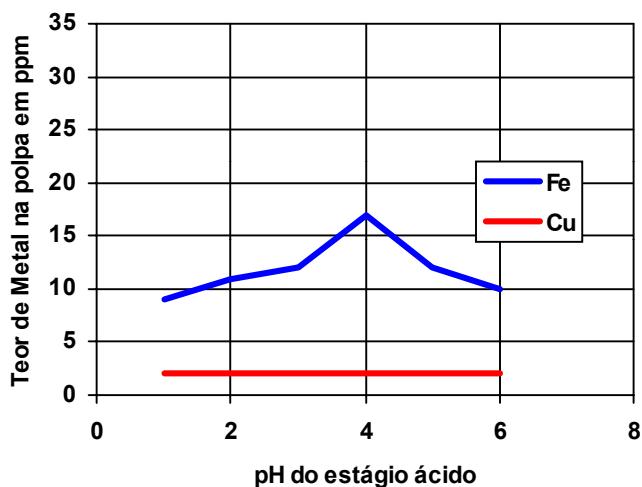


Gráfico 2: Conteúdo de Ferro e Cobre na polpa após lavagem com ácido sulfúrico no pH indicado (Nível original de Fe: 14 ppm e Cu: 2 ppm)

A lixiviação ácida dos metais ferro e cobre já não segue a linha do manganês como pode ser observado no gráfico 2 acima.

A polpa química possui quantidades consideráveis de metais alcalinos e alcalino terrosos, principalmente, sódio, cálcio e magnésio que podem ser removidos de uma maneira similar ao do manganês. Gráfico 3.

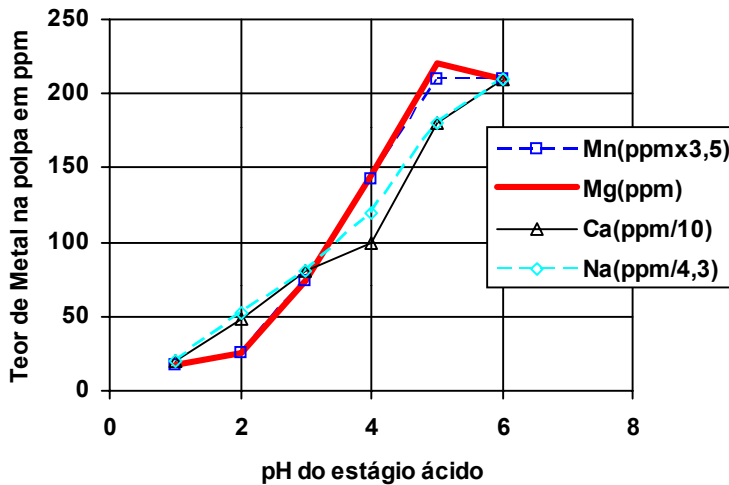


Gráfico 3: Conteúdo de Mn, Mg, Ca e Na na polpa após lavagem com ácido sulfúrico no pH indicado (Nível original de Mn: 70 ppm, Mg: 220 ppm, Ca: 2300 ppm, Na: 2900 ppm)

A dependência dos metais com o pH, confirma a teoria que a celulose se comporta como resinas catiônicas e podem ser moduladas como elas em sua interação com os metais. Os ácidos carboxílicos do tipo metilglucourônico remanescentes dos componentes de xilanas são os principais responsáveis por essa característica.

A curva do gráfico 3 demonstra uma interação com os ácidos carboxílicos, sobretudo pela inflexão da curva por volta do pH 4. No pH 2 esses ácidos estão totalmente protonados, resultando em uma pequena afinidade com os metais. Entre os pHs 4 e 6 os metais competem com os íons de hidrogênio pelos ácidos carboxílicos resultando em uma presença maior dos metais, o que é acentuado a medida que se aumenta o pH.

A ausência de outra inflexão da curva em pH alcalino demonstra que os hidróxidos desses metais pouco contribuem para a retenção desses citados metais na polpa celulósica.

O ferro possui uma ação particular devido a sua forte afinidade em formar complexos fenólicos e pela precipitação na forma de hidróxidos do metal acima do pH 2.

A REMOÇÃO DOS ÁCIDOS HEXENURÔNICOS E SUA IMPORTÂNCIA NA ELIMINAÇÃO DOS METAIS.

A remoção dos ácidos hexenurônicos por meio de um estágio ácido tornou-se um importante aliado do Peróxido de Hidrogênio, esses compostos que são formados durante o cozimento Kraft, e que possuem uma afinidade muito grande com os metais de transição, são os principais responsáveis pela característica apresentada pelas polpas de eucalipto de sequestrar metais. A remoção dos ácidos hexenurônicos, portanto, simplifica drasticamente o controle de metais na polpa e remove esse composto extremamente difícil de ser branqueado pelo Peróxido de Hidrogênio.

Uma desvantagem do estágio ácido reside, como vimos anteriormente no Gráfico 3, na sua baixa seletividade. Os metais alcalinos terrosos, como cálcio e magnésio, também são retirados da polpa de celulose. Esses metais são benéficos, já que inibem a decomposição do Peróxido de Hidrogênio em radicais que podem danificar as fibras de celulose. Uma vantagem é que devido a remoção dos ácidos hexenurônicos, os metais remanescentes na polpa estão fracamente ligados a ela, e portanto, podem ser removidos com quelantes mais fracos e biodegradáveis, até mesmo em pH alcalino na torre de branqueamento do estágio P.

ESTÁGIO QUELANTE

O uso de quelantes como EDTA ou DTPA, que possuem uma maior afinidade com os metais do que a polpa de celulose tornou-se um fator chave na obtenção de altas alvuras com o Peróxido de Hidrogênio especialmente em processos TCF, principalmente, quando o estágio de branqueamento se dá em temperaturas e pressões elevadas. O problema desta tecnologia é a necessidade de um controle rigoroso de pH em uma faixa levemente ácida a neutra (pH 6) e a limitada biodegradabilidade desses quelantes.

Os produtos quelantes disponíveis no mercado pertencem ao grupo dos aminocarboxilados, hidroxicarboxilados, ou organofosfonados. Esses quelantes reagem com os metais incorporando-os em sua estrutura, portanto o quelante que consegue reagir mais eficientemente com os metais se torna o preferido, principalmente em situações extremas.

Os aminocarboxilados concorrem com os ácidos glucourônicos com mais eficiência por isso tem sido os mais usados apesar de sua baixa

biodegradabilidade. Atualmente sequências TCF para polpas de eucalipto que possuem um estágio ácido, conseguem trabalhar com quelantes mais fracos e com maior biodegradabilidade.

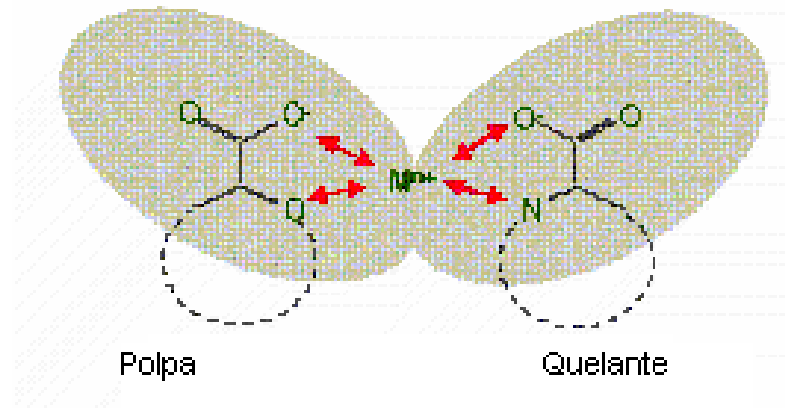


Figura 3: Esquema representativo da combinação do manganês II com a polpa de celulose e um quelante.

No próximo gráfico 4 é possível ver a eficiência de quelantes aminocarboxilados na remoção de manganês, gráfico 5 o magnésio, e gráfico 6 o cálcio. A afinidade dos quelantes pelos íons cálcio e magnésio é menor, desde que a quantidade de quelante se mantenha em níveis moderados, portanto a remoção destes íons está mais relacionada à protonação dos compostos da polpa do que aos quelantes.

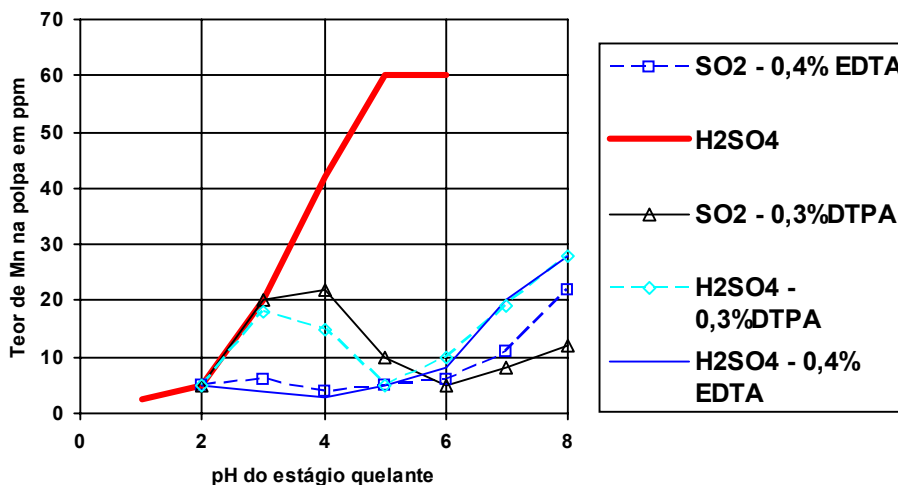


Gráfico 4: Conteúdo de Manganês na polpa após tratamento com quelante no pH indicado (Nível original de Mn: 70 ppm)

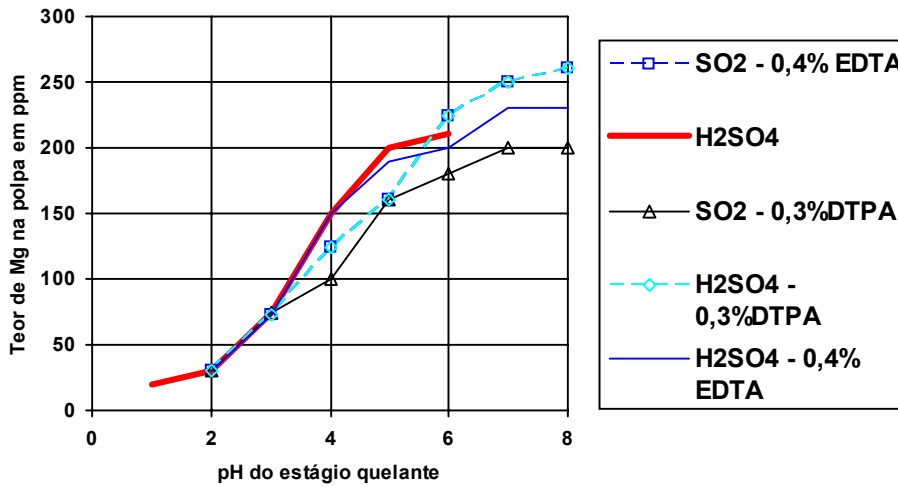


Gráfico 5: Conteúdo de Magnésio na polpa após tratamento com quelante no pH indicado (Nível original de Mg: 220 ppm)

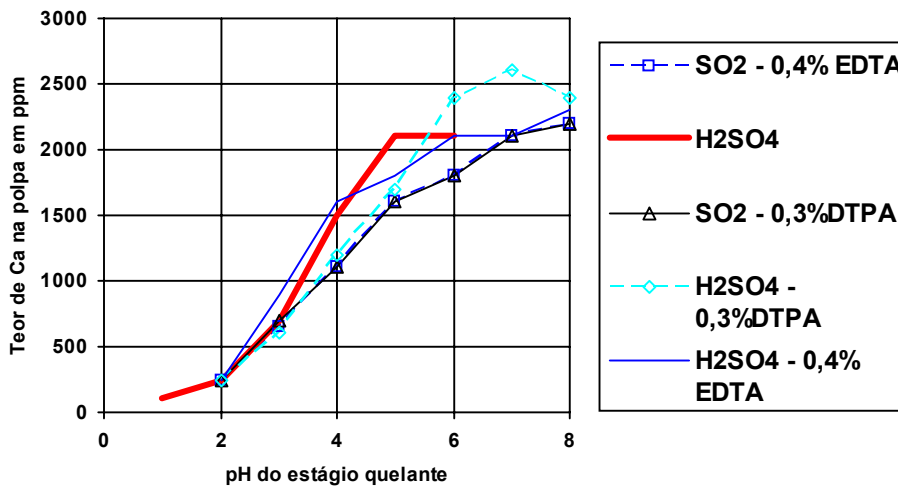


Gráfico 6: Conteúdo de Cálcio na polpa após tratamento com quelante no pH indicado (Nível original de Ca: 2300 ppm)

Em pH 11 a afinidade da polpa pelo íon manganês é muito grande, portanto a eficiência do quelante é muito baixa, a medida que o pH abaixa essa afinidade da polpa diminui. Em níveis de pH de 7 a 8 uma menor afinidade da polpa se torna evidente, e o quelante começa a se mostrar mais eficiente. Por volta do pH 5 a afinidade da polpa novamente aumenta, decaindo quando essa se torna

totalmente protonada abaixo do pH 3 onde a afinidade do quelante pelo manganês também é baixa.

A aplicação do ácido sulfúrico para acertar o nível do pH não apresenta uma vantagem determinante na eficiência dos quelantes, já que em todos os testes o comportamento das polpas neutralizada com o ácido são similares as neutralizadas com o dióxido de enxofre.

A IMPORTÂNCIA DOS IONS MAGNÉSIO.

Um pré-requisito para o branqueamento com o Peróxido de Hidrogênio é a presença dos íons magnésio contrabalançando os íons manganês. Como exposto nos próximos gráficos, existe uma relação adequada Mg/Mn para um melhor rendimento do branqueamento.

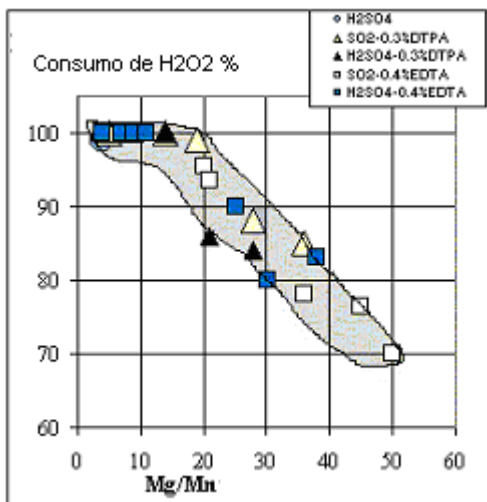


Gráfico 7: O consumo de Peróxido de Hidrogênio em relações Mg/Mn diferentes.

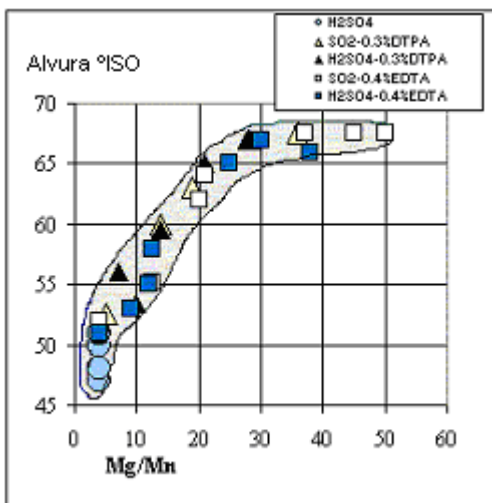


Gráfico 8: Alvuras alcançadas por um estágio P

em relações Mg/Mn.

Como podemos ver no primeiro gráfico 7 uma relação Mg/Mn acima de 30 proporciona um consumo adequado do Peróxido de Hidrogênio em um estágio P tradicional (2% de H₂O₂, 1,5% de NaOH, 90°C, 120 min., 10% de consistência). A medida que a relação aumenta, o residual de Peróxido de Hidrogênio também aumenta devido a diminuição de reações paralelas, com mais Peróxido de Hidrogênio disponível para as reações de branqueamento alvuras maiores são alcançadas conforme o gráfico 8 acima. O residual maior de Peróxido de Hidrogênio possibilita também, que as demais variáveis do processo como temperatura, consistência, e o tempo de retenção possam ser modificados, conseguindo-se um maior rendimento do processo e patamares maiores de alvura.

Um alto grau da relação Mg/Mn pode se tornar prejudicial. Como pode ser visto na tabela 1 onde cargas excessivas de magnésio geram um maior residual de Peróxido de Hidrogênio em um estágio P, resultando em uma menor alvura.

	Polpas preparadas		
	250	350	1000
Mg/Mn	250	350	1000
Ca ppm	250	180	100
Mg ppm	500	700	1000
Na ppm	170	80	41
Mn ppm	2	2	1
Mmol metal/ kg de polpa	61	70	89
Alvura %ISO	67,07	64,03	63,4
Consumo de H ₂ O ₂ %	64	43,5	38,8

Tabela 1: Estabilização do Peróxido de Hidrogênio pela relação Mg/Mn.

ESTÁGIOS COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O-PO

Para sequências TCF o eucalipto responde rapidamente ao branqueamento, enquanto para o pinus alvuras de 90 °ISO são tarefas difíceis de alcançar.

Uma pré-deslignificação com oxigênio e um álcali, é recomendada para se obter a diminuição de em média 37% da lignina na polpa ainda sem branqueamento. O processo é conduzido sob pressão de 4 a 7 atmosferas, em 85 a 115 °C, em um tempo de 60 minutos.

Com uma pré-deslignificação eficiente, a alvura desejada no branqueamento pode ser alcançada com significativa diminuição dos produtos usados proporcionalmente à deslignificação obtida. Mesmo em sequências ECF ou com cloro elementar o consumo do dióxido de cloro e/ou cloro é diminuído correspondendo a um decréscimo em sub-produtos organoclorados no efluente do branqueamento determinado pelo valor do AOX.

A pré-deslignificação em dois estágios aumenta o valor da deslignificação nesse estágio para 40%. A diferença em termos de equipamento é o acréscimo de um “mixer”, e um reator entre o do primeiro estágio e o “blow tank”, sem estágio intermediário de lavagem. A grande vantagem é poder trabalhar em condições próprias para cada estágio.

Os efeitos benéficos do branqueamento com o Peróxido de Hidrogênio em temperaturas elevadas, e em torres pressurizadas, permitiu um melhor rendimento do processo de pré-deslignificação em dois estágios. A adição do Peróxido de Hidrogênio no segundo estágio da pré-deslignificação se dá aproveitando as condições ótimas para a sua reação. Resultados práticos demonstram que a inclusão de 1% de Peróxido de Hidrogênio no segundo estágio da sequência O-(OP), resulta em uma deslignificação de 45%, e alvuras maiores do que as correspondentes O O, O-O, e (OP)-O.

A adição de um estágio quelante ao O-OP, e sulfato de magnésio ao estágio (OP) aumentou o seu rendimento e preservou a viscosidade da celulose. Sequências pré-deslignificantes como Q O-(OP) e O Q (OP) com 50% e 60% de diminuição do número Kappa abriam caminho para as sequências TCF como ZQP ou ZQ(PO).

O Q (PO) (ZQ) (PO)

As polpas de eucalipto com a aplicação de estágios ácidos na remoção dos ácidos hexenurônicos estão se tornando aptas ao branqueamento com o Peróxido de Hidrogênio.

Uma pré-deslignificação em dois estágios com uma eficiente lavagem intermediária e um estágio ácido possui uma eficiência de deslignificação 45%. A

mesma seqüência deslignificante com o ácido peracético em substituição ao ácido sulfúrico aumenta essa eficiência para 60%. Gráfico 9.

O O Paa
O O Ahot

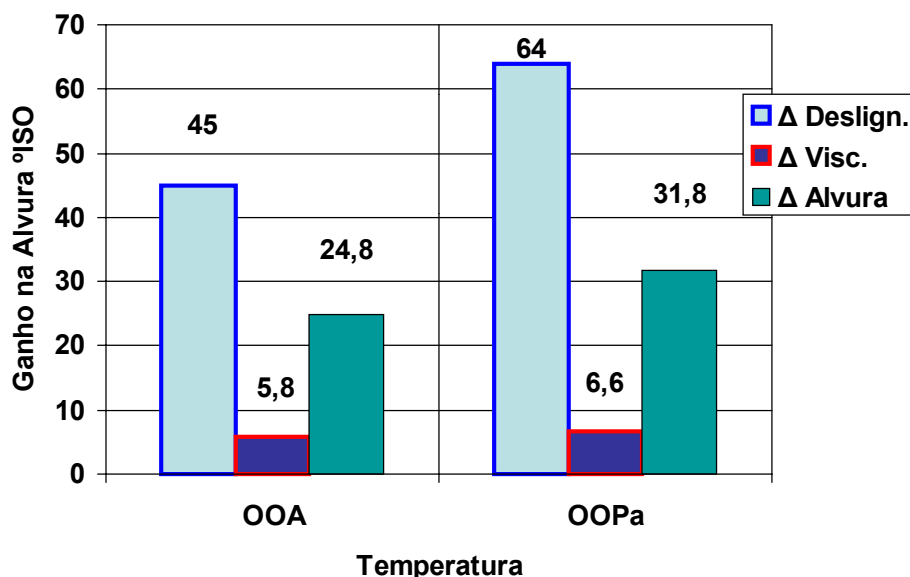


Gráfico 9: Comparação entre o efeito de um estágio ácido (1% H₂SO₄; 90 °C; 180 min.; 11% cons.; pH 3,50) e Ácido Peracético (1% Proxitane 15-12 com 15% de Paa; 90 °C; 120 min.; 11% cons.; pH 4,3) realizado com polpa de Eucalipto grandis.

O Ácido Peracético que é o resultado da reação entre o Peróxido de Hidrogênio e o Ácido Acético resultando em um produto estabilizado com Ácido Peracético, Peróxido de Hidrogênio, Ácido Acético e Água, é um já pesquisado eficiente deslignificante e branqueante. É um oxidante que é mais seletivo do que o ozônio sem possuir o seu poder deslignificante.

Extração Alcalina Com Peróxido de Hidrogênio

A aplicação do Peróxido de Hidrogênio como reforço na extração alcalina da lignina já é bem conhecida e utilizada. Essa aplicação é a mais utilizada também quando há necessidade da redução da carga de cloro ativo, e diminuição da geração de AOX. Sequências C Ep H H foram as primeiras aplicações, seguidas por C Eop H P até hoje utilizadas.

A eficiência da extração é aumentada na seguinte ordem E < Ep < Eo < Eop. A quantidade de Peróxido de Hidrogênio aplicada varia de 3 kg/ tsa até 7 kg/ tsa.

Quando a necessidade de alvura na Eop é necessária quantidades de até 12 kg/tsa são utilizadas.

Inicialmente as pressões aplicadas nesse estágio estavam entre 1,5 a 2,5 atm. Atualmente faixas de 3,5 a 9 atmosferas, temperaturas de 80 a 95 °C, pH de 10 a 12, e tempos de retenção de 60 minutos são condições aplicadas em plantas brasileiras que trabalham com polpa de eucalipto.

Normalmente não há residual de Peróxido de Hidrogênio nesse estágio devido à grande quantidade de lignina no meio. Por essa razão fatores que aumentam a decomposição do Peróxido de Hidrogênio nessa fase devem ser evitadas, como, por exemplo, a aplicação de água com contaminantes orgânicos, contaminação metálica, ou resíduo de reagentes de outros estágios de branqueamento se não apenas os estágios com Peróxido de Hidrogênio.

Estágio P Final

Em seqüências modernas de branqueamento de polpas de eucalipto onde a lavagem ácida ou estágio ácido estão presentes para a remoção dos ácidos hexenurônicos, o estágio final com Peróxido de Hidrogênio é extremamente favorecido, sobretudo se a seqüência conta com um sistema de lavagem da polpa eficiente.

Um estágio típico de branqueamento com Peróxido de Hidrogênio compreende uma temperatura de 90°C, um tempo de residência de 120 minutos, uma consistência de 10%, e um pH final de 10,5. A quantidade de Peróxido de Hidrogênio a ser usada depende basicamente da alvura final desejada, e o suficiente para garantir um pequeno residual ao final do branqueamento para que seja evitada a reversão alcalina da alvura.

Qualquer que seja a consistência, temperatura, e tempo escolhidos, a alcalinidade precisa ser otimizada. Em geral em condições fixas e com uma quantidade adequada do Peróxido de Hidrogênio a alvura irá subir a medida que se aumenta a alcalinidade. Se a maior alvura só é alcançada em pH abaixo de 10, deve-se adicionar estabilizantes como magnésio e fosfonados.

O estágio P no final de uma seqüência ECF é utilizado, por exemplo, quando se deseja o aumento da produção de celulose ou quando se deseja a diminuição do total do cloro ativo aplicado.

Estágios P finais também são usados com ótimos resultados para se aumentar a eficiência em plantas de três estágios de branqueamento. Essas plantas de baixo capital de investimento conseguem equiparar-se com plantas de quatro estágios com a aplicação do Peróxido de Hidrogênio no tanque de estocagem de polpa de eucalipto. Esse estágio P impede a reversão de alvura e também acrescenta alguns pontos na alvura final da celulose.

Em todas as aplicações a adição do Peróxido de Hidrogênio é simples, a soda deve ser aplicada antes no final da lavagem, podendo ser na rosca de transporte ou em um misturador de linha. O Peróxido de Hidrogênio é normalmente adicionado no tanque de alimentação da bomba MC.

Estágios Pressurizados

O estágio de branqueamento com Peróxido de Hidrogênio alcalino pressurizado foi aplicado inicialmente para as sequências TCF, e devido a sua eficiência começou a ser implantado também em sequências ECF.

O processo caracteriza-se pela aplicação de um estágio pressurizado de 4,5 a 7 atmosferas, com 10 a 15 kg/ tsa de Peróxido de Hidrogênio Alcalino, em uma faixa de temperatura de 100 a 115 °C, e um tempo de torre de 90 a 120 minutos.

O estágio pressurizado em temperaturas acima de 95 °C só foi possível, também, após pesquisas que resultaram no desenvolvimento de tecnologias de controle de metais que poderiam iniciar reações paralelas do Peróxido de Hidrogênio.

De acordo com a equação de Arrhenius: $-dN = D.Ko.exp(-Ea/RT). [HOO-].N.dt$
Onde N é a densidade da lignina ou cromóforo; dN é a redução da densidade do cromóforo ou lignina durante um intervalo de tempo dt; [OOH-] é a concentração do anion peridroxila; R a constante dos gases; Ko uma constante e T a temperatura absoluta; Ea a energia de ativação da reação de oxidação; e D o coeficiente de transferência da fase líquida para a polpa. É esperado um aumento da alvura com o aumento da consistência e temperatura do meio reacional.

Quando a temperatura é aumentada acima do ponto de ebulição da água ocorre a formação de bolhas de vapor entre a fase líquida e a celulose diminuindo o coeficiente de de transferência D. Aumentando a pressão a formação das bolhas é evitada.

No Gráfico 10, que representa um teste de laboratório onde foram comparados os ganhos na alvura de um estágio pressurizado acima de 6 atmosferas com nitrogênio e oxigênio com um ensaio sem pressurização (Ref.), em temperaturas de 80 °C e 115 °C, é possível confirmar que a pressurização só é eficiente em altas temperaturas.

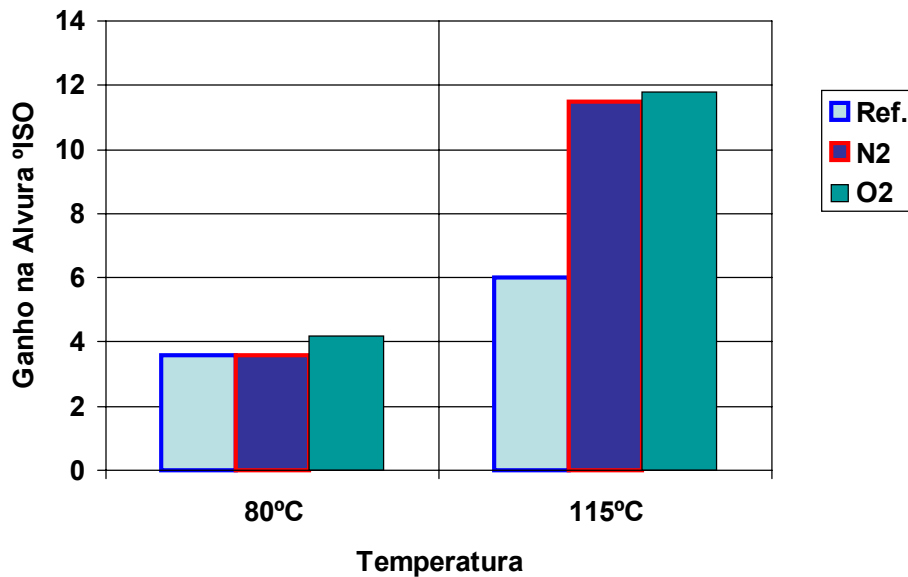


Gráfico 10: Efeito da pressurização com oxigênio e nitrogênio em um estágio de branqueamento final.

O efeito só é observado em estágios finais de branqueamento, em estágios iniciais ou intermediários, onde o Kappa é mais alto, o oxigênio é importante devido a sua ação deslignificante.

Conclusão:

A chave para um branqueamento eficiente com o Peróxido de Hidrogênio é um adequado controle dos metais presentes na polpa de celulose.

Manganês II é o metal que mais causa decomposições indesejáveis do Peróxido de Hidrogênio. A ação desse metal pode ser evitada com um adequado balanço Mg/ Mn ou pela adição de compostos sequestrantes.

A remoção dos ácidos hexenurônicos através de estágio ácido é bastante benéfica para os estágios com Peróxido de Hidrogênio. Um produto que demonstra possuir um poder deslignificante e de remoção dos ácidos hexenurônicos superior é o Ácido Peracético.

O melhor ponto para a diminuição de AOX devido à substituição de compostos clorados por Peróxido de Hidrogênio é o último estágio de branqueamento, onde a polpa se encontra mais livre de impurezas.

Para um adequado balanço dos produtos químicos usados no branqueamento, é necessário uma extração alcalina eficiente. A melhoria desse estágio é operada

através da adição do oxigênio e Peróxido de Hidrogênio. Estágios de extração pressurizados são mais eficientes.

O estágio de branqueamento pressurizado é mais eficiente no alcance de altas alvuras do que o estágio P.

Referências:

Gellerstedt G., Petterson I., "Chemical aspects of hydrogen peroxide bleaching; part II : the bleaching of kraft pulps", Journal of Wood Chemistry and Technology, 2.3 (1982) p.231.

Basta J., Holtinger L., Lundgren P., Fastén H., "Reducing levels of AOX - part 3 : lowering kappa no. Prior to ClO₂ bleaching", International Pulp Bleaching Conference Proceedings, Vol. 3 (1991), p. 23.

Devenyns J., Desprez F., Troughton N., Plumet L., "Metals control in TCF bleaching : implications for kraft bleaching sequence design", TAPPI pulping Conference, San Diego, CA, November 1994.

Germgård, U., Nordén S., "OZP bleaching of Kraft pulps to full brightness", International Pulp Bleaching Conference, Vancouver, BC, juin 1994.

Tibbling, P., Dillner, B., "TCF bleaching can be carried out with different bleaching systems", Proceedings of the XXV. EUCEPA Conference, Vienna, Austria (1993) Vol 1, p.65.

Suess H., "Emerging Technologies in the future", Proceedings of the Non Chlorine Bleaching Conference, Hilton Head Island, SC, March 92.

Desprez F., Devenyns J., Troughton N., "P* : One-stage hydrogen peroxide full bleaching of previously delignified pulp. Application to TCF sequences", TAPPI Pulping Conference Atlanta GA, November 1993.

Desprez F., Devenyns J., Troughton N., "TCF full bleaching of softwood kraft pulp: the optimal conditions for P* hydrogen peroxide bleaching", TAPPI Pulping Conference, San Diego, CA, november 1994.

Stromberg B., "Pressurised peroxide bleaching for improved TCF bleaching", TAPPI Emerging Pulping and Bleaching Technologies Workshop, Durham, NC, May 1995.

Breed D., Shackford L., Pereira E., Colodette J., "Cost effective retrofit of existing bleach plants to ECF and TCF bleached pulp production using a novel peroxide bleaching process", TAPPI Pulping Conference, Chicago, Ill., october 1995.

Roy B., Van Lierop B., Berry R., Audet A., "High temperature alkaline peroxide bleaching of kraft pulp", TAPPI Pulping Conference, Chicago, Ill., October 1995.

Parthasarathy V., Klein R., Sundaram V., Jameel H., Gratzl J., "Hydrogen peroxide reinforced oxygen delignification of southern pine kraft pulp and short sequence bleaching", TAPPI Journal, July 1990.

Carré G., Lindström L.Å., "Process Technology for production of TCF bleached market kraft pulps", Non Chlorine Bleaching Conference Proceedings, Hilton Head Island, South Carolina, 1993.

Kappel J., Grengg M., Bräuer P., "Advantages in High Consistency Bleaching technology with peroxide and ozone", Proceedings of the Non Chlorine Bleaching Conference, Hilton Head Island, SC, 1993.

Devenyns J., Detroz R., Renders A., "Enhanced P-stages for ECF and TCF bleaching", Proceedings International Pulp Bleaching Conference 1996, Washington, DC.

Lachenal D., Muguet M., "Reducing TOCl with the OxO process", Pulp and Paper Canada 92:12 (1991), 101.

Allison B., McGrouther K., "Improved oxygen delignification with interstage peroxy monosulphuric acid treatment", TAPPI Journal, October 95, Vol. 78, No. 10, 134.

Li X.-L., Fuhrmann A., Rautonen R., Toikkanen L., "Optimization of two-stage oxygen delignification and its activation", Proceedings International Pulp Bleaching Conference 1996, Washington, DC.

Devenyns J., Renders A., Carlier J., "Optimal use of hydrogen peroxide to design low AOX ECF Sequences", TAPPI Pulping Conference, Chicago, Ill., October 1995.