

CAUSAS PRINCIPAIS DA INSTABILIDADE DE ALVURA DE POLPAS KRAFT DE EUCALIPTO
PRINCIPAL CAUSES OF EUCALYPTUS KRAFT PULP BRIGHTNESS INSTABILITY

Kátia M. M. Eiras¹, Jorge Luiz Colodette¹, Marcelo Montanhese Lima²,
Guilherme T. Araújo² e Olivier Luc Martin Keuller³

¹Universidade Federal de Viçosa, ²Aracruz Celulose S. A. e ³Nexen Química Brasil Ltda.

Resumo

Polpas kraft branqueadas de eucalipto de alta alvura têm apresentado baixa estabilidade de alvura. Na maioria dos casos, as causas do problema não têm sido inteiramente determinadas, o que tem dificultado a implementação de soluções definitivas. O domínio das causas da reversão de alvura, particularmente o conhecimento dos estágios e condições operacionais de branqueamento que a favorecem tem sido um grande desafio. O principal objetivo desse estudo foi determinar o perfil de estabilidade de alvura, estágio por estágio, de polpas kraft de eucalipto branqueadas por seqüências convencionais e ECF tais como O(DC)(PO)DD, O(DC)(PO)DP, OD(PO)DD, OD(PO)DP, OD_{HT}(PO)DD, OD_{HT}(PO)DP, OA/D(PO)DD, OA/D(PO)DP, OAD(PO)DD e O(Ze)D(PO). Os testes de reversão induzidos por calor foram realizados em polpas de 90±0,5% ISO pelo método Tappi UM200, com 20 repetições (amostras com 9-10% de umidade), tendo o pH da polpa sido previamente ajustado para 5,5-6,0. A reversão de alvura da polpa foi analisada após cada estágio e ao final da seqüência de branqueamento e expressa em valores de ΔR_{457} (%ISO). Os resultados indicam que seqüências terminadas com um estágio de peroxidação produzem polpas de maior estabilidade de alvura em relação às terminadas com um estágio de dioxidação. Polpas branqueadas com seqüências convencionais, iniciadas com estágio (DC), apresentam estabilidade de alvura similar àquelas ECF, iniciadas com estágio D₀. Seqüências ECF iniciadas com estágios à quente (D_{HT}, A/D e AD) resultam em polpa de maior estabilidade de alvura que aquelas iniciadas com estágio D₀ convencional. Polpas de máxima estabilidade de alvura são obtidas com a seqüência contendo um estágio de ozonólise, O(Ze)D(PO). Seqüências terminadas com estágio de peroxidação resultam em polpas com maiores teores de ácidos hexenurônicos (AHex's), de carboxilas e de oxidáveis com KMnO₄ (NP) e com menores teores de carbonilas em relação às terminadas com estágio de dioxidação. As seqüências iniciadas com estágio (DC) resultam em polpas com menor conteúdo final de AHex's e de NP, similar conteúdo de grupos carboxilas e maior teor de grupos carbonila, em relação às seqüências iniciadas com estágios AD, D_{HT}, A/D e D₀. A seqüência O(Ze)D(PO) produziu polpa com os mais altos níveis de grupos carbonila e carboxilas, mas com teores de AHex's e de NP mais baixos que os das seqüências iniciadas com estágios D_{HT}, A/D e D₀. Os teores de xilanas das polpas não foram influenciados significativamente pelas seqüências de branqueamento. Os teores de metais (Ca, Mg, Fe, Mn e Cu) apresentaram-se mais elevados nas polpas branqueadas pelas seqüências contendo um estágio final de peroxidação e menores naquelas branqueadas com seqüências iniciando com estágio (DC). O perfil de reversão de alvura da polpa nas seqüências de branqueamento indica uma tendência de decrescer nos estágios alcalinos contendo peróxido e crescer nos estágios ácidos contendo dióxido de cloro e/ou cloro, sendo esta tendência acompanhada diretamente pelo conteúdo e grupos carbonilas da polpa.

Summary

Some high brightness eucalyptus kraft pulps have shown poor brightness stability. In most cases, the causes of such problem have not been identified and permanent solutions have not been found. Understanding the causes of eucalyptus pulp brightness instability, particularly with regard to the bleaching operation is still a great challenge. This work focused on evaluating the brightness stability profile of pulps bleached by standard and ECF processes, in sequences such as O(DC)(PO)DD, O(DC)(PO)DP, OD(PO)DD, OD(PO)DP, OD_{HT}(PO)DD, OD_{HT}(PO)DP, OA/D(PO)DD, OA/D(PO)DP, OAD(PO)DD and O(Ze)D(PO). Brightness stability tests induced by heat were performed in 20 repetitions according to Tappi UM200 procedure on samples bleached to 90±0.5% ISO. Pulp pH was adjusted to 5.5-6.0 and hand sheets were dried to 90-91% prior to reversion test. Brightness stability was measured after each bleaching stage of the various sequences and expressed as brightness loss in % ISO. The results indicate that pulps bleached with sequences ending with a peroxide stage have higher brightness stability compared to those ending with a chlorine dioxide stage. Pulps bleached with a

standard sequence, initiating with a (DC) stage, show brightness stability similar to that of pulp bleached by an ECF sequence initiating with a regular D₀ stage. ECF sequences, initiated with hot stages (D_{HT}, A/D and AD) produce pulps with higher brightness stability than sequences initiating with a regular D₀ stage. The highest brightness stability is achieved with the sequence containing an ozone stage, O(Ze)D(PO). Sequences ending with a peroxide stage produce pulps with higher values of hexenuronic acids (HexA's) and permanganate number (PN) and lower contents of carbonyl groups than those ending with a chlorine dioxide stage. Sequences initiated with a (DC) stage produce pulps with lower HexA's and PN, similar carboxyl group and higher carbonyl group contents than those initiated with AD, D_{HT}, A/D and D₀ stages. The O(Ze)D(PO) sequence produced pulp with the highest levels of carbonyl and carboxyl groups, but with HexA's and PN contents lower than those present in the sequences initiated with D_{HT}, A/D and D₀ stages. The contents of pulp xylans were not influenced by the bleaching sequence. The metal contents (Ca, Mg, Fe, Mn and Cu) were higher in the pulps bleached with sequences ending with a peroxide stage and lower in those starting with a (DC) stage. The profile across the bleaching sequences shows a tendency of increased brightness stability in alkaline stages containing peroxide and decreasing in acid stages containing chlorine and/or chlorine dioxide, paralleling pulp carbonyl group content.

Introdução

Algumas polpas de eucalipto de altas alvuras têm apresentado baixa estabilidade de alvura. Na maioria dos casos, as causas do problema não têm sido inteiramente determinadas, o que tem dificultado a implementação de soluções definitivas.

Para Forsskåhl et al., (2000), a indução ao amarelecimento da polpa está fundamentada em reações com a lignina residual e com os carboidratos. A contribuição dos cromóforos derivados de carboidratos deve ser investigada em conexão com o amarelecimento de polpas químicas, enquanto que a contribuição da lignina está mais relacionada ao amarelecimento de polpas mecânicas.

A reversão de alvura de polpa branqueada é induzida pela luz e/ou calor. A intensidade da reversão depende de fatores ambientais e da natureza química da polpa, a qual é influenciada pela matéria prima, processo de fabricação, etc. A importância dos seguintes fatores já foi relatada: (1) tipo de madeira (Forsskåhl, 2000 e Colodette et al. 2003), (2) tipos de cozimento e de polpa (Smit, 1993 e Rapson e Spinner, 1979), (3) tipo de seqüência de branqueamento e arranjo dos estágios (Chirat et al. 1997) (4) tipo e dosagem de reagente (Savoie e Tessier, 2001), (5) teores de lignina (Gianqiang-Huang et al., 2001 e Mateo et al., 2001) e de lignina precipitada (Mateo et al., 2003), (6) resinas (Gullichsen e Söderhjelm, 1984), (7) complexos lignina-carboidrato (Costa e Colodette, 2001 e Gellerstedt et al. 2003), (8) hemiceluloses e grupos urônicos (Vuourinen et al. 1999), (9) grupos oxidados tipo carbonila (Rapson e Hakim, 1957, Sjöström e Eriksson, 1968, Gellerstedt et al. 2003) e (10) metais (Rapson e Spinner, 1979, Gellerstedt et al., 1983, citado por Mclellan et al., 1990, Smit, 1993). Por outro lado, a padronização do procedimento de reversão de alvura no qual, o tempo de exposição, pH, teor de matéria seca no material a ser testado e o número de repetições necessárias para uma amostra-teste foi recentemente estudado por Colodette et al. (2003).

Os carboidratos da polpa sofrem reações típicas de oxidação e de hidrólise em condições extremas de pH e temperatura, na presença de reagentes de branqueamento. O grupo terminal aldeídico e os grupos hidroxilas das cadeias de carboidratos são atacados em meio oxidativo, formando carboxilas e carbonilas, respectivamente. Os grupos carbonilas são considerados responsáveis pela reversão de alvura da polpa quando exposta ao calor ou à luz. Já os grupos carboxilas, em especial os localizados no C6, causam reversão quando expostos ao calor (De La Chapelle et al., 1998). Contudo, o efeito do grupo funcional específico, quer seja carbonila ou carboxila (cetona ou aldeído), na estabilidade de alvura ainda não é bem conhecido (Chirat et al., 1999).

Os processos de polpação e branqueamento levam a formação de pentoses, hexoses e ácidos hexenourônicos, e estes aos derivados de fenol, enol e furano. De acordo com (Buchert et al., 1997) a reversão de alvura é proporcional ao conteúdo de ácidos hexenurônicos (AHex's) na polpa que pode ser reduzido com um tratamento de hidrólise (Henricson, 1997). Theander, 1987, citado por Forsskåhl, 2000, mostrou que os derivados fenol, enol e furano podem ser precursores de cor, mas os ácidos glicourônico e redúctico e seus produtos de conversão apresentam potencial de amarelecimento ainda maior.

Mais recentemente, Gellerstedt et al., 2003, citam que nem os ácidos hexenurônicos (AHex's) presentes nas xilanas, nem as estruturas oxidadas tipo não-ligninas (carboxilas e carbonilas na celulose) contribuem, na sua origem, para a cor da polpa. Mas, significativa mudança pode ser observada no conteúdo destes componentes durante o branqueamento, sendo essas mudanças talvez responsáveis pela reversão de alvura. Os autores citam que é no estágio de deslignificação com oxigênio que ocorre o aumento de estruturas oxidadas tipo não-ligninas, porém o conteúdo de AHex's permanece inalterado.

A reversão de alvura pode ocorrer durante o processo de branqueamento se os agentes de branqueamento forem consumidos antes da polpa ser resfriada e neutralizada (Savoie e Tessier, 2001). De acordo com Smit, 1993, seqüências contendo dióxido de cloro produzem polpas de boa estabilidade de alvura. O dióxido de cloro faz um ataque específico na lignina, gerando pequenas quantidades de grupos oxidados; mas alguma reversão pode ocorrer em estágios C/D. Entretanto, Timel, 1961, Alfredsson et al., 1961, e Sjöström, 1975, citados por Fengel e Wegener, 1984, afirmam que grupos de ácidos urônicos e de ácidos glucourônicos são formados durante a deslignificação com dióxido de cloro.

O domínio das causas da reversão de alvura, particularmente o conhecimento dos estágios e condições operacionais de branqueamento que a favorecem tem sido um grande desafio. Estudos visando reduzir os custos de capital e operacional da operação de branqueamento e que, ao mesmo tempo, resultem em polpa de alta estabilidade de alvura são de grande relevância para a indústria de polpa kraft branqueada.

O objetivo desse estudo foi determinar as causas e o perfil da instabilidade de alvura, estágio por estágio do branqueamento, de polpas kraft de eucalipto produzidas pelas seqüências **O(DC)(PO)DD**, **O(DC)(PO)DP**, **OD(PO)DD**, **OD(PO)DP**, **OD_{HT}(PO)DD**, **OD_{HT}(PO)DP**, **OA/D(PO)DD**, **OA/D(PO)DP**, **OAD(PO)DD** e **O(Ze)D(PO)**.

Material e Métodos

Foi utilizada polpa kraft industrial de eucalipto com as seguintes características: número kappa 14,0, viscosidade 1081 dm³/kg, alvura 32,4% ISO e conteúdo de AHex's 60 mmol/kg.

Os estágios de pré-deslignificação com oxigênio (O), de extração oxidativa (PO) e de hidrólise ácida (A) foram realizados em reator/misturador Quantum - modelo Mark V (reator de teflon). O branqueamento com cloro, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio foi efetuado em sacos de polietileno. O branqueamento com ozônio foi realizado em alta consistência (40%) num reator de vidro acoplado ao ozonizador Sumitomo SG-01A e, posteriormente, a polpa foi submetida a um estágio de extração de curta duração com NaOH. Em todos os estágios, o licor de branqueamento foi adicionado à polpa em temperatura ambiente, misturado à polpa, sendo o material resultante mantido durante o tempo desejado na temperatura previamente estabelecida conforme descrito no Quadro 1. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de oxidante. A lavagem da polpa após todos os estágios de branqueamento foi efetuada simulando-se um filtro a vácuo operando com fator de diluição 2, com consistência de entrada de 2% e de saída de 12,5%. Todos os estágios de branqueamento foram efetuados em duplicata

Ao final do branqueamento a consistência da polpa foi reduzida para 0,3% e o pH ajustado para 5,5-6 com SO₂/H₂SO₄ ou SO₂/NaOH. Foram confeccionadas 10 folhas manuais para cada estágio de branqueamento, que foram condicionadas em sala climatizada (50±2% UR e 23±1 °C) por 12 horas. Após climatização, as folhas manuais apresentavam teor de umidade de 9-10%. Os testes de reversão foram realizados nas 10 folhas manuais, seguindo norma Tappi UM 200 (4 h, 105±3°C, 0% UR). As análises da polpa e dos licores residuais de branqueamento foram efetuadas seguindo os procedimentos analíticos da Tappi, CPPA e SCAN. Todas as análises foram efetuadas em duplicata.

Quadro 1. Condições aplicadas nos diversos estágios de branqueamento das seqüências O(DC)(PO)DD, O(DC)(PO)DP, OD(PO)DD, OD(PO)DP, OD_{HT}(PO)DD e OD_{HT}(PO)DP, OA/D(PO)DD, OA/D(PO)DP, OAD(PO)DD e O(Ze)D(PO)

Condições	Pré-O ₂	1º Estágio de Branqueamento							Estágio (PÓ)	Estágio D ₁	Último Estágio de Branqueamento		
	O	(DC)	D ₀	D _{HT}	A/D	A	D ₀	(Ze)	(PO)	D ₁	D ₂	P	(PO)
Consistência, %	10	4	10	10	10/10	10	10	40/10	10	10	10	10	10
Temperatura, °C	100	50	50	95	95/95	95	50	50/70	85	70	70	70	95
Tempo, min.	120	30	60	120	120/120	120	60	1/15	60	120	120	120	120
Pressão inicial, atm	4								3				3
Fator Kappa		0,2	0,2	0,2	0,2		0,2						
ClO ₂ , kg/t.a.s.com Cl ₂		5,9	19,5	19,5	19,5		19,5			5	1-3		
Cl ₂ , kg/t.a.s.com Cl ₂		13,7											
O ₂ , kg/t.a.s.	20								6				4
O ₃ , kg/t.a.s.								4					
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.									6			2-8	15
MgSO ₄ , kg/t.a.s como Mg ⁺²									0,15				
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.			3,5	2,0	11	11		16			3		
NaOH, kg/t.a.s.	15				1		2	12	13	2		4	9

Resultados e Discussão

Processo de Branqueamento versus Estabilidade de Alvura

No Quadro 2 estão apresentados os resultados médios de reversão de alvura das polpas branqueadas pelas 10 seqüências, medidas pela redução da alvura (ΔR_{457}), pelo número de cor posterior (NCP) e pelo aumento da coordenada de cor b^* (Δb^*). Nota-se que os parâmetros ΔR_{457} e NCP correlacionam-se bem entre si, o que seria esperado tendo em vista que as alvuras finais das polpas branqueadas são similares - a correlação entre ΔR_{457} e NCP não é perfeita quando se comparam polpas com alvuras iniciais diferentes - enquanto que o parâmetro (Δb^*) não tem boa correlação com os outros dois. Em geral, os valores de Δb^* foram maiores para as polpas branqueadas com seqüências contendo estágio final de peroxidação, contrariamente ao observado em relação aos valores de ΔR_{457} e NCP.

Em razão dos valores de Δb^* não se correlacionarem com os de ΔR_{457} eles não foram levados em conta na discussão dos resultados desse estudo, já que ΔR_{457} tem sido o padrão para expressar reversão de alvura mais utilizado pela indústria de polpa kraft branqueada.

Nota-se no Quadro 2 que as seqüências terminadas com estágio final de peroxidação apresentaram maior estabilidade de alvura. Este fato é reconhecido e aceito pela literatura especializada e, geralmente, explicado com base na solubilização de certas substâncias que causam reversão, pelo álcali presente na etapa de branqueamento com peróxido (Forsskåhl, 2000). Tais substâncias não seriam solúveis nas condições ácidas do estágio de dioxidação. Outros autores têm postulado que o peróxido de hidrogênio é capaz de reagir com grupos carbonílicos da polpa, assim minimizando a reversão (Lachenal & Nguyen-Thi 1993; Anderson & Amini 1996).

Para as polpas branqueadas com seqüências terminando com estágio final de dioxidação, maiores níveis de reversão foram observados naquelas iniciadas com estágio (DC) e D₀, seguidas daquelas iniciadas com estágio AD, A/D e D_{HT}. O fato desses estágios realizados em pH ácido e à quente terem minimizado os níveis de reversão encontra amplo respaldo na literatura especializada e, é explicado pelo efeito positivo das suas condições operacionais (pH ácido, alta temperatura e longo tempo de reação) na eliminação de ácidos hexenurônicos da polpa (Buchert et al., 1997; Eiras & Colodette, 2003; Ragnar et al., 2002).

Deve ser mencionado que a prática industrial sugere que seqüências iniciadas com estágio (DC) produzem polpas com menores níveis de reversão que aquelas iniciadas com estágio D_0 . Nesse estudo, essa tendência não foi observada, fato que pode ser explicado pelo relativamente baixo fator kappa empregado (0,20), em se tratando de polpa de eucalipto pré-deslignificada com oxigênio, e pelo baixo nível de substituição de dióxido por cloro (30%).

No caso das seqüências terminando com estágio final de peroxidação foi observado maior nível de reversão nas seqüências iniciadas com estágios à quente (A/D, D_{HT}) em relação àquelas iniciadas com os estágios (DC) e D_0 . Embora essa tendência seja definitivamente real (proveniente de 20 repetições), uma explicação para o fenômeno não é muito óbvia.

Deve ser notado que a seqüência O(Ze)D(PO) foi a que apresentou o nível mais baixo de reversão dentre todas, fenômeno que pode ser explicado pela presença do ozônio na seqüência ou pelo forte estágio de peroxidação utilizado como último estágio de branqueamento.

Quadro 2. Resultados obtidos no teste de reversão de alvura, dados de consumo de reagentes em Cl_2 ativo e alvura da polpa branqueada pelas dez seqüências

Seqüência	Alvura, % ISO	NCP ¹	Δb^* ²	ΔR_{457} , % ISO
O(DC)(PO)DD	90,0	0,54	1,10	3,8
O(DC)(PO)DP	90,3	0,17	1,69	1,4
OD(PO)DD	90,2	0,52	1,69	3,7
OD(PO)DP	90,3	0,18	1,75	1,5
OD_{HT}(PO)DD	90,3	0,37	0,85	2,8
OD_{HT}(PO)DP	90,5	0,22	0,92	1,8
OA/D(PO)DD	90,4	0,27	0,83	2,2
OA/D(PO)DP	90,0	0,22	1,65	1,7
OAD(PO)DD	90,4	0,27	0,82	2,2
O(Ze)D(PO)	90,2	0,06	0,44	0,5

¹ número de cor posterior (calculado de acordo com método Tappi TIS 017-10);

² variação da coordenada de cor b^* .

Causas da Reversão de Alvura

Requerimento de oxidantes para branqueamento

Os consumos totais de oxidantes, em quilograma de cloro ativo por tonelada de polpa absolutamente seca, necessários para branquear a polpa até 90-90,5% ISO de alvura, estão também apresentados no Quadro 3. Os resultados mostram que a demanda total de cloro ativo variou de 36-47,6 kg/tas de polpa para as várias seqüências, sendo o menor valor para a seqüência OD_{HT}(PO)DD e o maior para a seqüência O(Ze)D(PO). Independente de se terminar com estágios finais de dioxidação ou peroxidação, a seqüência com o estágio inicial D_{HT} consumiu cerca de 7% menos cloro ativo que aquela com o estágio inicial D_0 , o que está de acordo com a literatura (Eiras & Colodette, 2001; Ragnar & Dahllof, 2002). Por outro lado, a seqüência O(DC)(PO)DP apresentou consumo total de cloro ativo cerca de 5% inferior ao da OD(PO)DP, embora estas seqüências tivessem apresentado consumos similares, quando terminadas com estágio D final. As seqüências iniciadas com estágio de hidrólise ácida (AD e A/D) e terminadas com dioxidação apresentaram consumos de reagentes similares aos das seqüências com estágio D_0 inicial, sendo que a seqüência iniciada com A/D e finalizada em P apresentou consumo 5% maior que a referência. Para se atingir a alvura 90-90,5% ISO, com a seqüência ECF-light, O(Ze)D(PO), foi necessária a aplicação de alta carga de peróxido de hidrogênio no estágio final de peroxidação, sendo esta a seqüência que apresentou a maior demanda de oxidantes. Note que as dosagens de peróxido de hidrogênio e de ozônio foram convertidas em cloro ativo total utilizando-se dos fatores 2,09 e 2,5, respectivamente.

Embora tenha ocorrido diferenças nos consumos de reagentes entre as várias seqüências, elas não são suficientemente grandes para explicar as significativas diferenças na estabilidade de alvura das polpas por elas branqueadas. De fato, a seqüência que apresentou o maior consumo de cloro ativo total foi a que

resultou em polpa branqueada de maior estabilidade, contrariamente ao esperado, já que o excesso de oxidantes, em princípio, gera fontes de instabilidade de alvura. Portanto, o aspecto consumo de reagentes não foi considerado na interpretação dos resultados de reversão de alvura.

Viscosidade da polpa branqueada

Verifica-se no Quadro 3 que exceto pela seqüência iniciando com o ozônio, não houveram diferenças muito significativas entre as viscosidades finais das polpas branqueadas, indicando que os níveis de degradação dos carboidratos foram aproximadamente os mesmos. Degradação excessiva dos carboidratos pode causar reversão de alvura devido a oxidação dos carboidratos (oxicelulose). Entretanto, em nenhum dos casos foi observado degradação excessiva dos carboidratos, exceto talvez no caso da polpa branqueada com ozônio a qual apresentou a maior estabilidade de alvura. Por outro lado, as polpas de maior viscosidade, branqueadas por seqüências iniciadas com estágios (DC) e D₀ foram as que apresentaram menor estabilidade de alvura. Entretanto, essa tendência de maior viscosidade/menor estabilidade de alvura não se verifica no caso da seqüência iniciada com o estágio D_{HT} a qual resultou em viscosidade relativamente baixa e reversão de alvura superior às das seqüências iniciadas com estágios AD e A/D que resultaram em maiores viscosidades. Portanto, a viscosidade por si só não explica o fenômeno da reversão de alvura.

Quadro 3. Requerimento de reagentes químicos para atingir alvura 90-90,5% ISO e viscosidade da polpa branqueada com as várias seqüências

Seqüência	Cl ₂ ou O ₃ , kt/tas	ClO ₂ c/Cl ₂ , kg/tas	H ₂ O ₂ , kg/tas	Cl ₂ ativo Total*, kg/tas	Viscosidade dm ³ /kg	ΔR ₄₅₇ , % ISO
O(DC)(PO)DD	13,7	12,9	6,0	39,1	897	3,8
O(DC)(PO)DP	13,7	10,9	7,0	39,2	893	1,4
OD(PO)DD	-	26,5	6,0	39,0	907	3,7
OD(PO)DP	-	24,5	8,0	41,2	899	1,5
OD _{HT} (PO)DD	-	23,5	6,0	36,0	805	2,8
OD _{HT} (PO)DP	-	21,5	8,0	38,2	799	1,8
OA/D(PO)DD	-	26,5	6,0	39,0	833	2,2
OA/D(PO)DP	-	24,5	8,0	41,2	852	1,7
OAD(PO)DD	-	26,5	6,0	39,0	825	2,2
O(Ze)D(PO)	4,0	6,3	15,0	47,6	625	0,5

*1 kg/tas H₂O₂ = 2,09 kg/tas Cl₂ ativo; 1 kg/tas O₃ = 2,5 kg/tas Cl₂ ativo.

Conteúdo de metais da polpa

No Quadro 4 estão apresentados os teores de metais das polpas marrom e branqueadas pelas várias seqüências. Em comparação ao conteúdo de metais presente na polpa original (marrom), as polpas branqueadas por seqüências com estágios D finais apresentaram remoção de ~90% do manganês e do cálcio e cerca de 50% do ferro, sendo que a seqüência que menos atuou na remoção deste último (~23%) e dos demais metais foi a OD(PO)DP. A seqüência que melhor removeu metais foi a (DC)(PO)DD, o que é explicado pela condição fortemente ácida do estágio (DC). Contrariamente ao que foi mostrado em outro estudo (Devenyns & Chauveheid, 1997), os estágios ácidos à quente (AD, A/D e D_{HT}) não se mostraram grandemente efetivos na remoção de metais da polpa investigada, em relação ao estágio D. Note que o aumento do teor de magnésio durante o branqueamento é explicado pelo uso de sulfato de magnésio no estágio (PO).

Ferro (Fe²⁺ e Fe³⁺) e cobre tem sido considerados os metais mais maléficos à estabilidade de alvura de polpas branqueadas, especialmente aquelas produzidas por processos mecânicos (Janson & Forsskåhl 1989). Entretanto, os resultados apresentados no Quadro 4 não mostram nenhuma correlação entre teor de ferro e cobre e reversão de alvura. De fato não há correlação entre o conteúdo de nenhum dos metais e reversão de alvura. A falta de correlação pode ser explicada considerando-se que uma fração muito significativa dos metais da polpa kraft é removida durante os estágios ácidos de branqueamento, sendo a fração remanescente de importância limitada.

Quadro 4. Conteúdo de metais na polpa branqueada em mg/kg

Seqüência	Fe	Cu	Ca	Mg	Mn	ΔR_{457s} % ISO
O(DC)(PO)DD	7,8	0,3	11	9,0	0,19	3,8
O(DC)(PO)DP	10	0,8	208	104	0,89	1,4
OD(PO)DD	10	0,6	77	14	0,55	3,7
OD(PO)DP	15	0,3	239	79	1,8	1,5
OD_{HT}(PO)DD	8,8	0,6	94	20	0,76	2,8
OD_{HT}(PO)DP	11	1,0	310	118	1,4	1,8
OA/D(PO)DD	7,8	0,2	82	26	0,68	2,2
OA/D(PO)DP	8,5	0,7	196	72	1,1	1,7
OAD(PO)DD	8,0	0,9	64	23	1,0	2,2
O(Ze)D(PO)	12	0,8	215	19	1,0	0,5
Polpa Original	19	0,6	1167	96	8,4	-

Química Fina da Polpa Branqueada

Como análises químicas finas subentendem-se o número de permanganato (NP) e os teores de lignina solúvel (LS), carbonilas, carboxilas, ácidos hexenurônicos (AHex's), xilanas e alógenos orgânicos (OX) da polpa branqueada. Observa-se no Quadro 5 que os valores de NP e LS apresentam uma certa correlação, mas ela não é perfeita tendo em vista que os AHex's são também quantificados no teste de NP. De qualquer forma, é importante notar que não houve boa correlação entre NP, LS ou AHex's com a reversão de alvura. Por exemplo, a polpa branqueada pela seqüência O(DC)(PO)DD apresentou baixíssimos níveis de NP, LS e AHex's e alto nível de reversão. Exatamente o oposto foi observado para a seqüência OD(PO)DP. A maior remoção de AHex's deu-se nas seqüências O(DC)(PO)DD (0,08 mmol/kg) seguida de OAD(PO)DD (1,1 mmol/kg), porém pode-se observar que a reversão de alvura da polpa branqueada pela última seqüência é maior que da seqüência OA/D(PO)DD, na qual um estágio de lavagem foi suprimido. Para a seqüência (Ze)D(PO) foram identificados baixos valores de NP e LS e maiores valores de AHex's comparativamente à seqüência OD(PO)DD, no entanto esta seqüência apresentou a menor reversão de alvura dentre todas. Note que as polpas branqueadas por seqüências terminado com P final apresentam maiores teores de AHex's que aquelas terminando em D final, indicando que o dióxido funciona ativamente na remoção destes ácidos no final do branqueamento e, que eles não são fatores preponderantes na estabilidade de alvura da polpa.

Com base nos resultados discutidos acima, infere-se que os parâmetros NP, LS ou AHex's, isoladamente, não explicam o fenômeno da reversão de alvura. Por outro lado, a variação no conteúdo de xilanas das polpas branqueadas pelas várias seqüências foi pouco significativa, o que não permite fazer inferências sobre esta variável.

O teor de grupos carbonila também não apresentou boa correlação com a reversão de alvura, se comparado dentro de seqüências terminado com D final ou P final. Por exemplo, as polpas branqueadas pelas seqüências O(DC)(PO)DD e OD(PO)DD apresentaram reversões da alvura similares, embora a segunda possuísse um teor de grupos carbonilas 38% menor. Vale ressaltar, no entanto, que a polpa branqueada pela seqüência OD(PO)DD possuía um teor de AHex's 98% superior ao da seqüência O(DC)(PO)DD. Portanto, o impacto na reversão causado pelo menor teor de carbonilas pode ter sido ofuscado pelo maior teor de AHex's. Essa hipótese parece ser confirmada no caso da polpa branqueada pela seqüência OD_{HT}(PO)DD que apresentou menor reversão de alvura que as outras duas previamente discutidas e, incidentemente, apresentou teor de carbonilas similar ao da seqüência OD(OP)DD, mas um teor de AHex's 46% inferior. Tais resultados indicam que a reversão pode ser um fenômeno causado pela combinação de carbonilas e AHex's presentes na polpa branqueada.

No caso das seqüências terminando com um estágio de peroxidação, também não há uma boa correlação entre teor de carbonilas e reversão de alvura, pois a polpa branqueada pela seqüência com maior teor de carbonilas, O(Ze)D(PO), foi a que apresentou a menor reversão da alvura. Deve ser notado que a polpa branqueada por esta seqüência tinha ainda um teor razoável de AHex's.

Um fato que aponta na direção dos grupos carbonilas como principais causadores da reversão de alvura é que as seqüências terminadas com P final produziram, sistematicamente, polpas com menor reversão e menor conteúdo de grupos carbonilas, em relação às seqüências terminadas com D final. Como o peróxido de hidrogênio é reconhecido como um destruidor de grupos carbonila (Lachenal & Nguyen-Thi 1993; Anderson & Amini 1996), parece consistente a tendência observada. O fato do peróxido de hidrogênio estar reagindo com as carbonilas pode ser comprovado de duas formas no Quadro 5: (1) pela redução do conteúdo destas e (2) pelo aumento do conteúdo de grupos carboxila. Sistematicamente, o teor de grupos carboxila cresceu nas seqüências contendo P final. Ademais, o impacto negativo das carbonilas na reversão tem sido observado por outros autores (Rapson et al. 1957; Sjöström e Eriksson, 1968; Rapson et al., 1979; Rapson et al., 1989, Lachenal & Nguyen-Thi 1993; Tran 2000).

Entretanto, a teoria da carbonila como causa principal da reversão é destruída no caso da seqüência O(Ze)D(PO) que produziu polpa com máxima estabilidade de alvura e ao mesmo tempo com o mais alto teor de grupos carbonilas.

O conteúdo de grupos carboxilas da polpa não apresentou boa correlação com a reversão de alvura. Dentre as seqüências terminadas com D final, as que se iniciaram com (DC) e D_{HT} apresentaram teores iguais de ácidos carboxílicos e reversão de alvura diferentes. Note que os teores de AHex's são contabilizados dentro dos grupos carboxilas, e os valores destes foram maiores para a seqüência iniciada com D_{HT}, e A/D e (Ze) em relação às iniciadas com (DC). Para as seqüências terminadas com estágio de peroxidação, os teores de grupos carboxilas foram, em geral, mais altos que no caso anterior, mas também não apresentaram tendência clara em relação à reversão. Nesse caso, as polpas com maiores teores e grupos carboxilas tinham também os maiores teores de AHex's.

Os teores de halogêneos orgânicos também não apresentaram correlação com a reversão de alvura, se forem comparadas as seqüências terminadas com estágio de peroxidação. Por exemplo, a polpa branqueada pela seqüência O(DC)(PO)DP apresentou reversão similar a da seqüência OD_{HT}(PO)DP, embora esta última apresentasse teor de OX cerca de 3 vezes menor. No caso das seqüências terminadas com estágio de dioxidação, houve correlação negativa entre OX e reversão, mas isto se deve, provavelmente, a uma coincidência. Certamente, os valores de OX apresentaram correlação com o cloro ativo total aplicado no branqueamento como haveria de se esperar. Em geral, as polpas branqueadas pelas seqüências com estagio de peroxidação apresentaram menores teores OX, sendo este fato explicado pela extração dessas substâncias em condições alcalinas.

Quadro 5. Química fina das polpas branqueadas ao nível de alvura de 90-90,5% ISO

Seqüências	AHex's mmol/kg	C=O ¹ g Cu ₂ O/100g	COOH ² meq/100g	NP ³	LS ⁴ , %	Xilanas, %	OX, mg/kg	ΔR ₄₅₇ , % ISO
O(DC)(PO)DD	0,08	0,36	5,5	0,2	0,07	13,6	310	3,8
O(DC)(PO)DP	0,42	0,24	5,9	0,5	0,12	13,0	284	1,4
OD(PO)DD	5,10	0,28	5,1	1,0	0,13	13,0	182	3,7
OD(PO)DP	15,9	0,16	7,0	1,9	0,16	12,9	136	1,5
OD _{HT} (PO)DD	2,76	0,28	5,5	0,5	0,11	12,8	165	2,8
OD _{HT} (PO)DP	12,2	0,20	6,1	1,4	0,14	12,7	81	1,8
OA/D(PO)DD	6,40	0,26	5,3	1,1	0,16	13,2	139	2,2
OA/D(PO)DP	15,4	0,19	6,6	1,8	0,20	13,2	86	1,7
OAD(PO)DD	1,10	0,26	5,5	0,4	0,14	13,2	119	2,2
O(Ze)D(PO)	7,60	0,46	7,0	1,1	0,10	13,6	22	0,5

¹ grupos carbonilas; ² grupos carboxilas, ³ número de permanganato e ⁴ lignina solúvel.

Estudo da Reversão de Alvura Estágio por Estágio do Branqueamento

Os comportamentos, estágio por estágio de branqueamento, da reversão de alvura e da química fina das polpas branqueadas pelas seqüências O(DC)(PO)DD, O(DC)(PO)DP, OD(PO)DD, OD(PO)DP, OD_{HT}(PO)DD, OD_{HT}(PO)DP, OA/D(PO)DD, OA/D(PO)DP, OAD(PO)DD e (Ze)D(PO), estão apresentados nas Figuras 1 a 10.

Observa-se em todas as figuras, independentemente da seqüência de branqueamento, que a reversão de alvura, medida pelo valor de ΔR_{457} , é máxima após o estágio de deslignificação com oxigênio, decresce moderadamente após o primeiro estágio de branqueamento (DC, D ou D_{HT}), decresce significativamente após o segundo estágio (PO), cresce significativamente após o terceiro estágio (D_1), cresce ainda mais após o quarto estágio se este for ácido (D_2) mas decresce significativamente após o quarto estágio se ele for alcalino (P).

A polpa após a etapa de deslignificação com oxigênio (κ 9,7) contém ainda uma certa quantidade de lignina que é, reconhecidamente, um grande causador de reversão de alvura e, por isso ela reverte muito. De fato, o número de cor posterior da polpa deslignificada com oxigênio é da ordem de 7.0, indicando extrema instabilidade de alvura. Lembrando que o NCP leva em conta a alvura inicial da polpa, para fazer o cálculo da reversão, sendo esta a forma mais correta de expressar a reversão quando comparando polpas de alvuras iniciais diferentes. Note também que a polpa após a deslignificação com oxigênio contém a quase totalidade dos AHex's originalmente presentes na polpa marrom, baixíssimo teor de carbonilas e elevado teor de grupos carboxila. Tais grupos carboxila estão presentes nos AHex's e na lignina residual que foi oxidada durante a deslignificação com oxigênio - unidades terminais contendo ésteres de ácidos mucônicos e de outros ácidos dicarboxílicos.

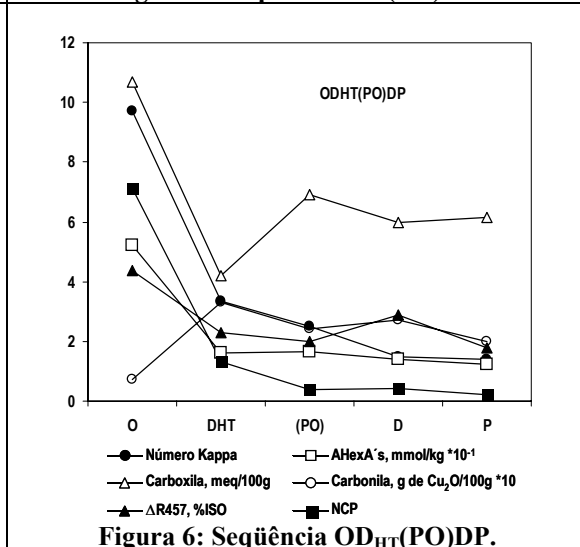
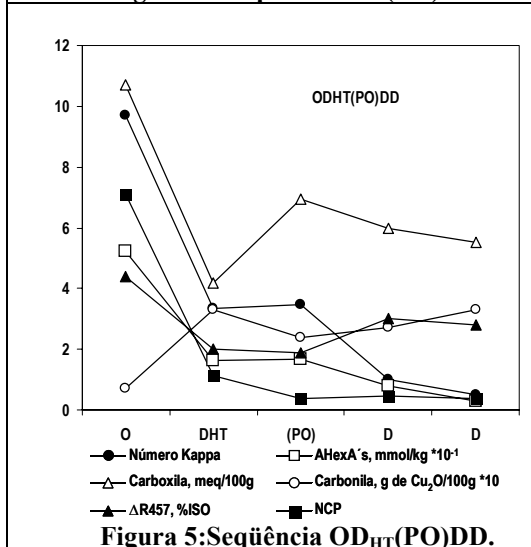
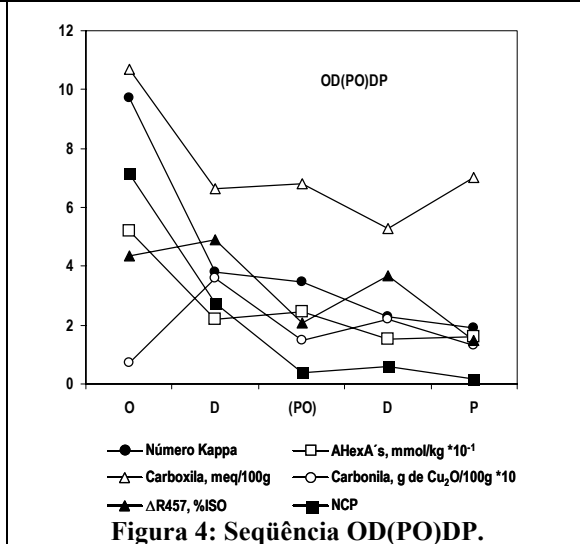
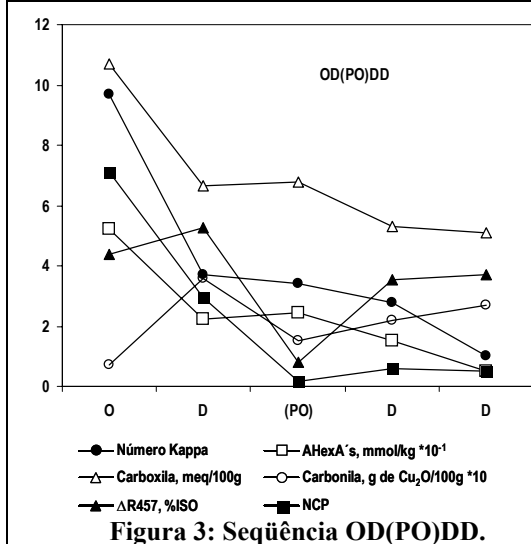
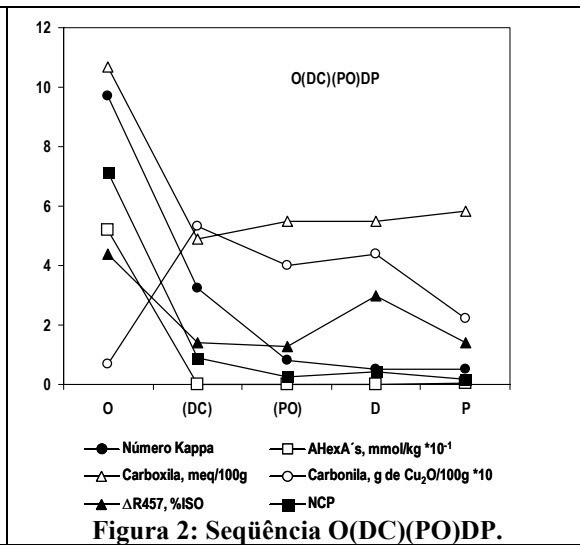
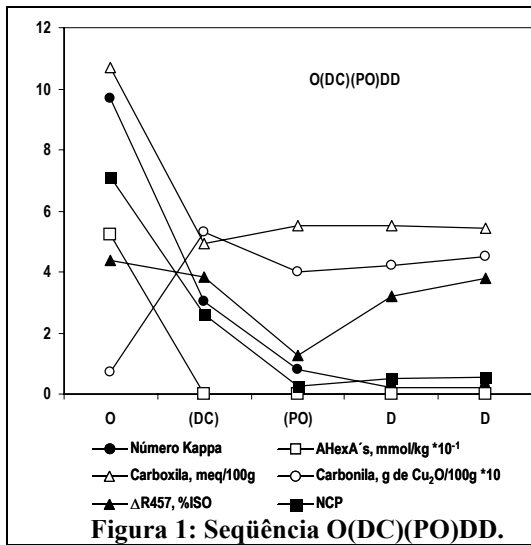
Quando é realizado o primeiro estágio de branqueamento (DC, D, A/D, AD, D_{HT} ou Ze), uma fração substancial da lignina e dos AHex's é removida (κ 3-4) e com ela também os ácidos carboxílicos, sendo o κ resultante composto de uma pequena fração de lignina, AHex's, grupos carbonila, etc. Por isso a reversão de alvura cai substancialmente nesta etapa, o que é observado pelo valor de ΔR_{457} e muito mais precisamente pelo valor do NCP.

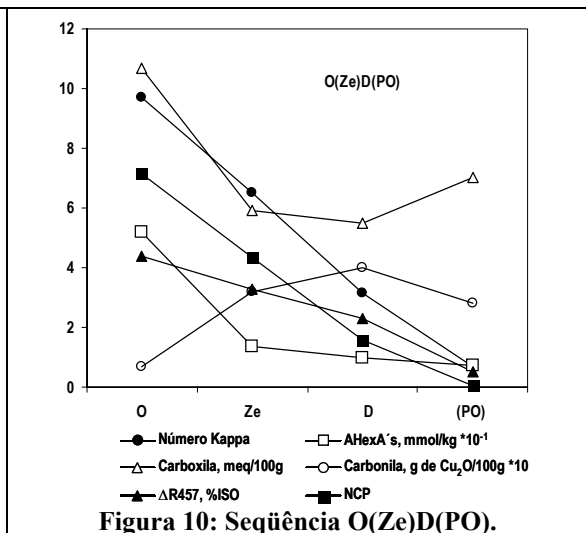
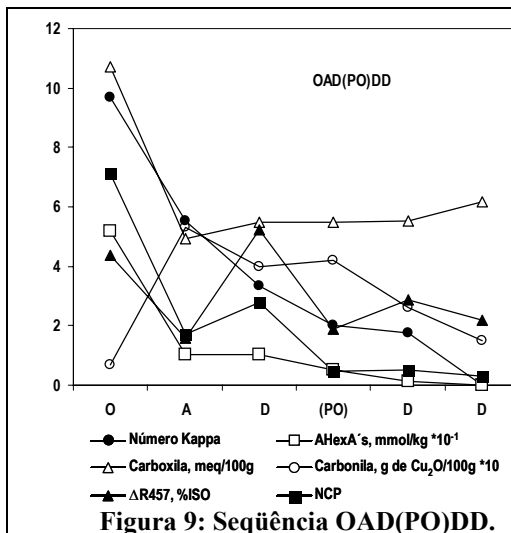
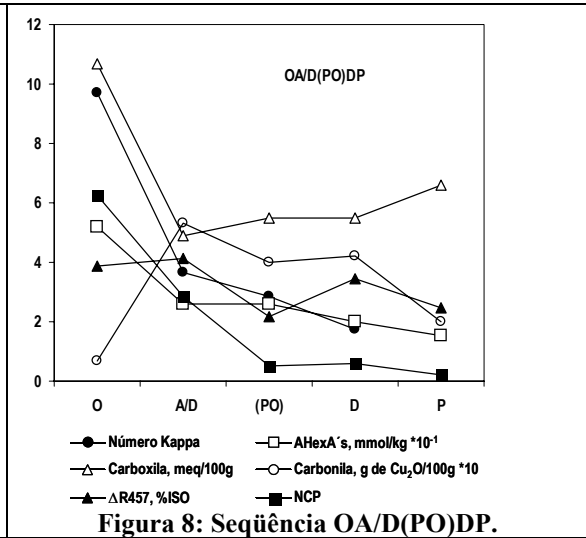
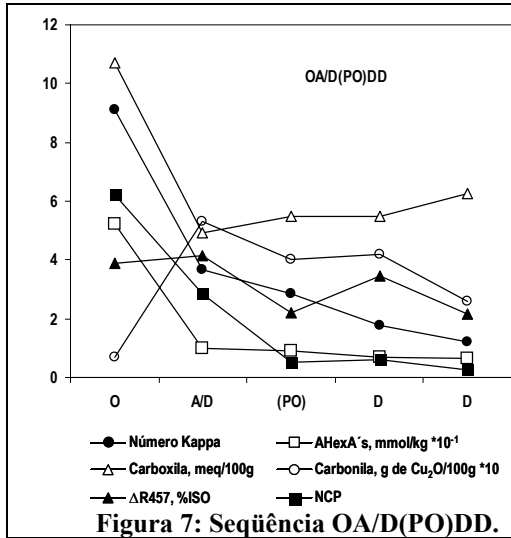
No segundo estágio de branqueamento (PO) ocorre uma redução drástica da reversão da alvura, o que é explicado pela remoção não somente da pequena fração de lignina remanescente, mas também de grupos carbonilas da polpa. A evidência da remoção de grupos carbonilas no estágio (PO) é a diminuição do seu conteúdo e o aumento do conteúdo de grupos carboxila da polpa nesta etapa.

No terceiro estágio de branqueamento (D_1) ocorre significativo aumento da reversão da alvura, o que é de uma certa forma surpreendente, já que a fração residual de lignina e de ácidos hexenurônicos da polpa foi decrescida ainda mais nesta etapa. Aparentemente, a explicação para o fenômeno está no aumento do teor de grupos carbonila da polpa nesta etapa, com conseqüente aumento do teor de grupos carboxila em quase todos os casos.

No último estágio de branqueamento, quando este foi efetuado com dióxido de cloro (D_2), ocorreu ligeiro aumento da reversão ou esta permaneceu estável (Figuras 1, 3, 5 e 7). Igualmente esse resultado é, aparentemente, contraditório, visto que a medida que se prossegue na seqüência de branqueamento, mais lignina e ácidos hexenurônicos são removidos e, portanto, a reversão deveria diminuir. Entretanto, avaliando-se os resultados de carbonila, verifica-se ligeiro aumento também após o estágio D_2 .

Quando o último estágio foi realizado com peróxido, houve decréscimo significativo da reversão da alvura em todos os casos (Figuras 2, 4, 6 e 8). O decréscimo da reversão coincide com uma significativa destruição de grupos carbonila da polpa nesta etapa e aumento do conteúdo de grupos carboxila. Tais resultados conduzem ao pensamento de que grupos carbonila contribuem efetivamente ao processo de reversão de alvura de polpas de eucalipto e, que grupos carboxilas gerados a partir das carbonilas, têm efeitos menos significativos que as primeiras. Entretanto, toda a teoria descrita mostra-se sem fundamento ao observarmos o comportamento da seqüência O(Ze)D(PO). Para este caso os resultados indicaram que apesar do alto teor de carbonila gerado no estágio de ozônio, a reversão de alvura decresce nesta etapa, e decresce ainda mais no estágio subsequente de branqueamento com peróxido de hidrogênio, resultando numa polpa de alta estabilidade de alvura, apesar de conter um alto conteúdo de carbonilas no final.





Comentários Finais

No Quadro 6 é feita uma tentativa de se agrupar as principais causas da reversão da alvura para as várias seqüências, tendo como referencia a seqüência ECF convencional, iniciada e finalizada com estágio D, **OD(PO)DD**, e designada **Referência**. Esta seqüência produziu polpa de alta reversão (\uparrow) e os seus conteúdos de carbonila, carboxilas, AHex's e NP serviram de referencia para avaliar as outras seqüências. Em relação à referencia, a seqüência convencional, iniciada com estágio (DC) produziu polpa com maiores teores de grupos carbonilas e carboxilas e menores valores de NP e AHex's, no entanto apresentou reversão igualmente alta. As seqüências iniciando com estágio de hidrólise ácida a quente, A/D, AD e D_{HT} , resultaram em polpas com teores de carbonila e carboxilas similares aos da referencia e mais baixos valores de HexA's e NP, e reversão de alvura ligeiramente menores. Por outro lado, a seqüência iniciada com um estágio de ozonólise produziu polpa com valores mais altos de carboxilas, carbonilas e HexA's e similar valor de NP em relação a referencia, e apresentou baixíssima reversão de alvura.

Por outro lado, o estágio final de peroxidação resulta em polpa branqueada de alta estabilidade de alvura, mas aumenta os teores de carboxilas, AHex's e NP da polpa. O único parâmetro que o estágio P final decresce é o teor de carbonilas, o que levaria a crer que tal grupo funcional seria o principal causador da

reversão. No entanto, para complicar os fatos, a polpa tratada com ozônio apresenta a menor reversão e o maior teor de grupos carbonilas.

Tais resultados indicam que os quatro parâmetros apresentados no Quadro 6 não têm qualquer correlação com a reversão da alvura se apreciados isoladamente. É possível que exista um balanço delicado entre os valores destes parâmetros que em conjunto disparam o processo de reversão, mas este balanço parece estar muito além da nossa compreensão. Na verdade, é possível que a reversão de alvura não seja influenciada por nenhum destes parâmetros e os verdadeiros causadores não foram identificados nesse estudo.

Quadro 6. Agrupamento das principais causas da reversão de alvura avaliadas nas dez seqüências estudadas, tendo como referência a seqüência OD(PO)DD

Seqüências	Causas da Reversão de Alvura				Reversão
	C=O	COOH	AHex's	NP	
D (Referência)	→	→	→	→	↑
(DC)	↑	↑	↓	↓	↑
D _{HT} , A/D e AD	→	→	↓	↓	→
(Ze)	↑	↑	↑	→	↓
Estágio Final com Peróxido	↓	↑	↑	↑	↓

Lê-se: → similar, ↑ alto, e ↓ baixo, em relação à seqüência referência D(PO)DD.

Conclusões

A causa principal da reversão de alvura de polpas branqueadas de eucalipto não foi ainda identificada. Estágios (DC) inicial e D final reduzem o teor de AHex's e NP da polpa, mas não favorecem a estabilidade de alvura. O conteúdo de grupos carbonilas têm, aparentemente, a maior correlação com a reversão, mas sozinhos não explicam o fenômeno, pois a polpa branqueada pela seqüência O(Ze)D(PO) apresenta a menor reversão e o maior conteúdo de carbonilas. O estágio final de peroxidação previne a reversão de alvura por um mecanismo ainda desconhecido, sendo que a redução do conteúdo de carbonilas nesse estágio não explica o fenômeno. Dentre as alternativas práticas para minimizar a reversão de alvura de polpas de eucalipto, destacam-se o branqueamento com estágio final de peroxidação, o uso de um estágio inicial de ozonólise e/ou de hidrólise ácida à quente por período prolongado, sendo a combinação ozônio no início e peróxido ao final a melhor alternativa.

Referências Bibliográficas

- Anderson, J.R., Amini, B. (1996). In: *Pulp Bleaching - Principle and Practices*. p. 411-442, Editors C.W. Dence and D.W. Reeve, Tappi Press, Atlanta, USA.
- Buchert, J., Bergnor, E., Lindblad, G., Vilkkari, L. e Ek, M. (1997). *Tappi J.*, **80**(6): 165-171.
- Chirat, C.; De La Chapelle, V.; Garnier, N.; Mary, G. (1997). Proc. CTP Forum. Associate Members, 2, 11-12 February, Grenoble.
- Chirat, C. and De La Chapelle (1999). *J. Pulp Paper Sci.* **25**(6): 201.
- Colodette, J. L., Eiras, K. M. M., Oliveira, R. e Ventorim, G. (2003). Proc. Eucepa Conference. Sustainable Development for the pulp and paper industry, 28, Lisboa, 2-4 Abril. Tecnicelpa, Tomar, Portugal. p. 65-73.
- Costa, M. M. e Colodette, J. L. (2001). Proc. Congresso Anual de Celulose e Papel, 34, São Paulo, ABTCP, Sessão Técnica II – Branqueamento da pasta Celulósica, Engenharia, Projetos. p. 1-17.
- De La Chapelle, V., Chirat, C., Garnier, N., Mary, G. (1999). Proc. CTP Forum. Associate Members, 4, 11-12 February, 1999, Grenoble.
- Devenyns, J e Chauveheid, E. (1997). Proc. International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, 9, Montreal, CPPA, Montreal, p. M5-1 - M5-4.

- Eiras, K.M.M. e Colodette, J.L. (2003). *J. Pulp and Paper Science*, **29**(2):1.
- Fengel, D. e Wegener, G. (1984) *Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin. p. 38
- Forsskähl, I. In: *Papermaking Science and Technology*. Editors J. Gullichsen and H. Paulapuro, Tappi Press, Atlanta, USA. 2000. p. 277-350
- Forsskähl, I, Tylli, H e Olkkonen, C. (2000). *J. Pulp Paper Sci*, **26**(7): 245-249.
- Gellerstedt, G. Li, J. e Svastyanova, O. (2003). Proc. Eucepa Conference. Sustainable Development for the pulp and paper industry, 28, Lisboa, 2-4 Abril. Tecnicelpa, Tomar, Portugal. p. 58-64.
- Gianqiang-Huang, Zeng-Zhang e Jiakui-Liu. (2001). Proc: International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, 11, Nice, CPPA, p. 413-416.
- Granstrom, A. et al. (2001). *Nordic Pulp and Paper Res. J.* **16**(1): 18.
- Gullichsen, J. e Söderhelm, L. (1984). *Paperi ja Puu*, **1**, pp, 34-37.
- Henricson, K. (1997). *Paperi ja Püü*, **79**(8):546-550.
- Lachenal, D. e Nguyen-Thi, N.B. (1993). Proc. Tappi Pulping Conf. p. 799.
- Janson, J. and Forsskahl, I. (1989). *Nordic Pulp Paper Res. J.*, **4**(3):197.
- Mateo, C., Aït-Ouaret, R., Chirat, C., Jeunet, A., Lachenal, D. Proc. International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, 11, Nice, CPPA, p. 453-457.
- Mateo, C., Rousseau, C., Chirat, C. e Lachenal, D. Proc. Eucepa Conference. Sustainable Development for the pulp and paper industry, 28, Lisboa, 2-4 Abril. Tecnicelpa, Tomar, Portugal. p 41-45
- McDonough, T.J. (1996). In: *Pulp Bleaching:Principles and Practice* p. 213, C.W. Dence and D. W. Reeve, eds., TAPPIPress, Atlanta.
- McLellan, F., Colodette, J., L., Fairbank, M., G., Whiting, P. (1990). *J. Pulp Paper Sci*, **16**(6): J173-J179.
- Ragnar, M. & Dahllof, H.(2002), *Nordic Pulp & Paper Res. J.*, **17**(3): 228-233.
- Rapson, W. H.; Anderson, C. B.; Magued, A. (1989). *Tappi J.*, **72**(11):147-151.
- Rapson, W.H. e Hakin, K.A. (1957). *Pulp & Paper Mag. Can.*, **58**(8): 151.
- Rapson, W.H. and Spinner, I.H. (1979) In: *The bleaching of Pulp*. p. 357-391, Editor R.P Singh, Tappi Press, Atlanta, USA.
- Savoie, M. Tessier, P. (2001). *Pulp and Paper Can.*, **102**(10): T282.
- Sjöström, E. e Eriksson, E. (1968). *Tappi J.*, **511**, 16-19.
- Smit, D. (1993). *Paper Southern Africa*, **8**,34-39.
- Tran, A.V. (2002). *J. Pulp Paper Sci.* **28**(4): 115.
- Vuorinen, T.; Buchert, J.; Teleman, A.; Tenkanen, M.; Fagerstrom, P. (1999). *J. Pulp Paper Sci*, **25**(5):155-162.
- Vuorinen, T.; Fagerstrom, P.; Räsänen, E., Vikkula, A. Henricson, K., Teleman, A. (1997). Proc. International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, 9, Montreal, CPPA, 1997, p. M1-3 - M5-3.