

# Influência do último estágio de branqueamento ECF, na branqueabilidade, no refino e nas propriedades da polpa

Influence of final bleaching stage on ECF brightness development, refineability and pulp properties

Marcela Freitas Andrade<sup>1</sup> e Jorge Luiz Colodette<sup>2</sup>

## Resumo

Neste estudo, a química do dióxido de cloro (D) e do peróxido de hidrogênio (P), duas substâncias predominantemente usadas no estágio final do branqueamento foi revisada; e dois estágios finais de branqueamento, o duplo estágio de dióxido de cloro (DD) e o dióxido de cloro seguido de peróxido de hidrogênio (DP), foram comparados em relação à sua capacidade de produzir não apenas polpas muito branqueadas e óticamente balanceadas, mas também polpas com baixa reversão de alvura. A comparação também foi feita entre os estágios DD e DP em relação à refinabilidade e propriedades finais da polpa. A deslignificação por dióxido de cloro a quente ( $D_{HT}$ ) resultou em polpas com alvura mais alta em relação às polpas convencionalmente deslignificadas ( $D_0$ ). Um branqueamento final D, apesar de resultar em polpas de maior alvura do que as polpas branqueadas com P, não evitou a reversão de alvura ao longo do envelhecimento. A incorporação de um estágio de polimento de peróxido ao branqueamento DD forneceu não apenas polpas de alvura mais alta do que as polpas branqueadas DP, mas também polpas estáveis, com baixos valores de cor posterior (PC) e índice de cor (IC). Todas essas propriedades podem ser alcançadas a um baixo consumo químico, uma vantagem que apenas as polpas DD podem fornecer em contraposição às polpas branqueadas DP. O refino das polpas branqueadas a um alto valor de pH é mais fácil que o refino das polpas branqueadas a um baixo valor de pH. Entre as polpas branqueadas DD e DP, a primeira apresentou melhores Índices de Tração e Rasgo do que a última.

**Palavras-Chave:** Branqueabilidade, Dióxido de cloro, Peróxido de hidrogênio

## Abstract

In this paper, the chemistry of chlorine dioxide (D) and hydrogen peroxide (P), two predominant chemicals used in final bleaching stages, is reviewed. Two distinct final bleaching stages, DD and DP are compared with respect to their ability to produce not only very bright and optically balanced pulps but pulps with low brightness reversion. Comparison is also made between DD and DP stages in terms of refineability and final pulp properties. Hot chlorine dioxide delignification ( $D_{HT}$ ) resulted in higher brightness pulps over conventionally delignified ( $D_0$ ) pulps. A final D bleaching resulted in higher brightness pulp than that of a P bleached pulp, but the pulp did not keep this brightness advantage upon aging. Incorporating a peroxide polishing step to DD bleaching provided not only higher brightness pulp than that of DP bleaching, but also more stable pulps; a low post color (PC) number and color index (CI) values. All these properties can be achieved at lower chemical consumption, an advantage the only DD bleached pulps can provide when compared to DP bleached pulp. Refining pulps bleached at the higher pH end is easier than bleaching at low pH. Between DD and DP bleached pulps, the former provided a better Tensile and Tear Index than the latter.

**Keywords:** Brightness, Chlorine dioxide, Hydrogen peroxide

## INTRODUÇÃO

No branqueamento ECF (elemental chlorine free), o estágio final é uma fase de dióxido de cloro. Porém, em certas fábricas, particularmente as que branqueiam polpas de madeira de folhosas, o peróxido de hidrogênio

(P) também é usado como um estágio final único ao invés de um estágio de dióxido de cloro (D). Algumas fábricas usam o peróxido de hidrogênio como uma fase de polimento (depois do D final) em tanques de armazenamento de alta densidade, antes da chegada da polpa às máquinas de papel.

<sup>1</sup>Mestranda em Tecnologia de Celulose e Papel no Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa - Avenida Peter Henry Rolfs, s/n - Campus Universitário - Viçosa, MG - 36570-000 - E-mail: [andrade-marcela@hotmail.com](mailto:andrade-marcela@hotmail.com)

<sup>2</sup>Professor Doutor do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa - Avenida Peter Henry Rolfs, s/n - Campus Universitário - Viçosa, MG - 36570-000 - E-mail: [colodett@ufv.br](mailto:colodett@ufv.br)

Um dos objetivos do branqueamento multifásico é eliminar grupos cromóforos da polpa. De acordo com Littia *et al.* (2005), as estruturas cromóforas em polpas alcalinas dependem, em grande parte, das condições de cozimento (VOIRON *et al.*, 2005). Os maiores grupos cromóforos de polpa conhecidos vêm da lignina (GIERER, 1970) e apenas uma pequena parte vem da decomposição de carboidratos (FORSKAHL *et al.*, 1976).

No cozimento estendido das polpas, particularmente em folhosas, a lignina residual contém uma quantidade razoavelmente grande de complexos de lignina-carboidrato, (PARTHASARATHY e CHRISTIAN, 2005). O aumento de cadeias do complexo de lignina-carboidrato e de estruturas de lignina condensadas necessita de condições de deslignificação mais drásticas. Isso resulta numa redução de grupos fenólicos livres nas polpas e um aumento nas chances de oxidação da celulose, os quais podem contribuir para uma reduzida branqueabilidade da polpa bem como para a reversão de alvura (KUMAR *et al.*, 1996 e PARTHASARATHY *et al.*, 1996).

Enquanto os grupos cromóforos na celulose não exercem um papel na branqueabilidade da polpa, a oxidação da celulose e em particular, a presença de grupos carbonila exercem, de fato, um papel importante na reversão de alvura de polpas tanto sob radiação monocromática como a induzida por luz (policromática) (ANDRADY *et al.*, 1991).

Um das consequências do branqueamento de polpas a uma alvura muito alta ( $\geq 90\%$ ISO) é que a reversão de alvura se torna relevante. Os mecanismos de reversão de alvura são bastante complexos e envolvem muitas reações tanto de celulose (EIRAS *et al.*, 2005) quanto de lignina residual (principalmente grupos cromóforos) (LACHENAL *et al.*, 2005).

A celulose oxidada durante o branqueamento produz grupos carbonila e carboxila (EIRAS *et al.*, 2005). As oxidações conduzem à diminuição do peso molecular da celulose resultando em novas estruturas aromáticas insolúveis em água, incluindo certos grupos cromóforos (DANIEL *et al.*, 2004).

O branqueamento é um processo oxidativo e utiliza substâncias químicas como oxigênio, ozônio, peróxido de hidrogênio e dióxido de cloro. Entre os agentes branqueadores, o dióxido de cloro é um oxidante específico e reage preferencialmente com a lignina residual ao invés da celulose. Porém, alguns produtos da decomposição de  $\text{ClO}_2$ , como o  $\text{ClO}^\cdot$  e o  $\text{Cl}^\cdot$  são oxidantes

não específicos e atacam tanto a lignina como os carboidratos da polpa. O ataque da lignina por estes radicais resulta na geração de quinonas, ao passo que o ataque dos carboidratos não resulta na oxidação dos carbonos C2 ou C3 na molécula de celulose em grupos carbonila, mas na oxidação do C6 em ácido hexenurônico (STEWART e SMELSTORIUS, 1968; MIYAZAKI *et al.*, 1971).

O peróxido de hidrogênio é usado como reforço na extração oxidante da polpa e também como uma substância química branqueadora única. Seus produtos de decomposição são os ânions hidroxila e hidroperoxila, que reagem, principalmente, com estruturas de lignina, e radicais hidroxila que são eletrófilos fortes e oxidantes indiscriminados que reagem tanto com estruturas de lignina residual quanto com os carboidratos. As reações dos radicais hidroxila com carboidratos resultam, principalmente, na oxidação dos carbonos dois e três (C2 e C3) da celulose e hemiceluloses, levando a formação de grupos carbonila. Andrady *et al.* (1991), atribuíram o amarelamento (reversão de alvura) da polpa termomecânica (TMP) branqueada com peróxido de hidrogênio sob radiação monocromática à presença do excesso de grupos carbonila nas estruturas celulósicas.

Mellander *et al.* (2005), defenderam que a resposta ao branqueamento de polpas convencionais deslignificadas e branqueadas com dióxido de cloro ( $D_0$ ) diferem das polpas deslignificadas e branqueadas com dióxido de cloro a uma alta temperatura ( $D_{HT}$ ) e de polpas que utilizam um estágio ácido à alta temperatura, seguido de um estágio com dióxido de cloro ( $A_{HT}D$ ). Enquanto o tratamento final P promoveu a estabilidade de alvura das polpas  $D_0$ , o branqueamento final D e o branqueamento final P não fizeram qualquer diferença à estabilidade de alvura das polpas  $D_{HT}$  e  $A_{HT}D$  deslignificadas e branqueadas. De fato, um estágio final D forneceu às polpas uma alvura ligeiramente mais alta do que o tratamento com peróxido.

De acordo com Lachenal *et al.* (2005), a lignina residual em polpas sem branqueamento apresentou diferentes concentrações de quinona e as polpas mais difíceis de branquear eram mais ricas nessas estruturas. Estas polpas também ficaram mais coloridas, com um matiz avermelhado mais pronunciado dado pela presença de uma grande concentração de grupos quinona. Porém, de acordo com Andrady *et al.* (1991), a polpa termomecânica branqueada e não branqueada demonstrou um forte matiz avermelha-

do, apesar de ter muito menos estruturas de lignina condensada e concentrações mais altas de estruturas carboniladas. Lachenal *et al.* (2005) afirmaram que, como as quinonas não são facilmente degradadas pelo  $\text{ClO}_2$ , a branqueabilidade da polpa estaria relacionada à quantidade de grupos quinona e, por aproximação, pelo rastreamento do valor de  $a^*$  no espaço  $L^*a^*b^*$ .

O objetivo desse estudo é verificar se o peróxido de hidrogênio é melhor do que o dióxido de cloro na redução de estruturas tipo quinona (cor) para estruturas tipo hidroquinona (incolor), e verificar a influência do último estágio de branqueamento (DD e DP) nas propriedades físico-mecânicas das polpas.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizada uma polpa de eucalipto deslignificada com oxigênio (pré- $\text{O}_2$ ) e oriunda de cozimento estendido. As características da polpa pré- $\text{O}_2$  utilizada foram: alvura (47,6%ISO), número kappa (12,5), viscosidade (31,0 cP), hexa's (69,5 mmol/kg) e DQO (7,6 kg  $\text{O}_2$ /t).

Foram comparadas duas deslignificações de dióxido de cloro diferentes: (1) deslignificação de dióxido de cloro convencional ( $D_0$ ); e (2) deslignificação de dióxido de cloro a quente ( $D_{HT}$ ).

As etapas  $D_0$  e  $D_{HT}$  foram executadas em sacos de polietileno, nas condições apresentadas na Tabela 1 (para  $D_0$ ) e na Tabela 2 (para  $D_{HT}$ ). Primeiro foi adicionada à polpa a água com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e após a mistura, acrescentado dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ).

As etapas de extração oxidante reforçada de peróxido (EP) e branqueamento com dióxido de cloro ( $D_1$ ) foram realizadas em sacos de polietileno, nas condições apresentadas nas Tabelas 1 e 2. Foram adicionados  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$  e

água para ajuste de pH e consistência, e após mistura acrescentado o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para a etapa (EP), e na etapa seguinte, também foi adicionado  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$  para ajuste de pH e consistência e acrescentado o dióxido de cloro (etapa  $D_1$ ).

Em todos os estágios de branqueamento, os materiais foram misturados manualmente e, então, aquecidos em forno de microondas até a temperatura desejada. Logo depois, foram transferidos para um banho de vapor, onde foram mantidos, em temperatura constante pelo tempo preestabelecido.

Para o estágio final de branqueamento com dióxido de cloro ( $D_2$ ) foram utilizadas três condições de pH (4,0; 6,5 e 9,0), duas temperaturas (70°C e 90°C), tempo de reação de 120 min, consistência de 10% e carga de 6 kg/t.a.s. de  $\text{ClO}_2$  (t.a.s.- tonelada de polpa absolutamente seca).

Para o estágio final de branqueamento com peróxido (P) foram utilizadas três condições de pH (9,0; 10,0 e 11,0), duas temperaturas (70°C e 90°C), tempo de reação de 120 min, consistência de 10% e carga de 3 kg/t.a.s. de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 2 kg/t.a.s. de  $\text{MgSO}_4$ .

Ao final dos estágios de branqueamento as polpas foram lavadas com o equivalente a 9 m<sup>3</sup> de água destilada/t.a.s. A carga efluente foi medida em amostras misturadas compreendidas por partes iguais de filtrados de cada etapa de branqueamento, simulando o efluente final de uma indústria.

As análises de número kappa, alvura, viscosidade e propriedades físicas da polpa foram medidas pelo método TAPPI (1999).

Os ácidos hexenurônicos na polpa foram medidos pelo procedimento estabelecido por Vuorinen *et al.* (1996).

**Tabela 1.** Condições utilizadas na sequência de branqueamento  $D_0(\text{EP})D_1$

**Table 1.** Conditions used in the bleaching sequence  $D_0(\text{EP})D_1$

Condições	$D_0$	(EP)	$D_1$
Tempo, min	30	90	120
Consistência, %	10	10	10
Temperatura, °C	60	80	80
$\text{H}_2\text{SO}_4$ , kg/t.a.s.	2,5	-	-
$\text{ClO}_2$ , como $\text{Cl}_2$ , kg/t.a.s.	25,0	-	15,0
$\text{H}_2\text{O}_2$ , kg/t.a.s.	-	3,0	-
$\text{NaOH}$ , kg/t.a.s.	-	Variável	1,0

$D_0$  (Deslignificação convencional com dióxido de cloro)

(EP) (Extração com peróxido de hidrogênio)

$D_1$  (Dióxido de cloro)

t.a.s (tonelada de polpa absolutamente seca)

**Tabela 2.** Condições utilizadas na sequência de branqueamento  $D_{HT}(\text{EP})D_1$

**Table 2.** Conditions used in the bleaching sequence  $D_{HT}(\text{EP})D_1$

Condições	$D_{HT}$	(EP)	$D_1$
Tempo, min	120	90	120
Consistência, %	10	10	10
Temperatura, °C	95	80	80
$\text{H}_2\text{SO}_4$ , kg/t.a.s.	2,5	-	0,3
$\text{ClO}_2$ , como $\text{Cl}_2$ , kg/t.a.s.	25,0	-	10,0
$\text{H}_2\text{O}_2$ , kg/t.a.s.	-	3,0	-
$\text{NaOH}$ , kg/t.a.s.	-	Variável	-

$D_{HT}$  (Deslignificação com dióxido de cloro a quente)

(EP) (Extração com peróxido de hidrogênio)

$D_1$  (Dióxido de cloro)

t.a.s (tonelada de polpa absolutamente seca)

A reversão de alvura foi testada sob duas diferentes condições de envelhecimento: úmida (60°C, 7 dias, 90% UR); e seca (105°C, 4 horas, 0% UR). Na condição úmida de envelhecimento, as folhas de polpa foram submetidas durante sete dias em nível de 90% UR (umidade relativa) e a uma temperatura de 60°C. Na condição seca, as folhas de polpa foram submetidas durante quatro horas em nível de 0% UR e a uma temperatura de 105°C.

O rendimento do branqueamento foi calculado utilizando a fórmula:

$$\text{Perda do Rendimento \%} = 0.0812 * \text{TOC (kg de C/t.a.s)} + 1.913$$

O Carbono Orgânico total (TOC) é medido em kg de Carbono/t.a.s. O teor de halogênios orgânicos (OX) da polpa foi medido pelos padrões PTS-RH: 012/90. O teor de halogênios orgânicos adsorvíveis (AOX) no efluente foi medido pelo SCAN padrão SCAN: P69-94. A DQO e cor do efluente foram medidas pelos métodos padrões CPPA H: 3 e H: 5 (1993), respectivamente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do branqueamento estágio-por-estágio das sequências D(EP)DD (Tabelas 3 e 4) e D(EP)DP (Tabelas 5 e 6) estão apresentados à seguir.

Foi observado que o aumento na temperatura no estágio final D de 70 para 90°C não teve impacto significativo sobre o consumo de reagentes químicos e sobre a alvura da polpa, mas em alguns casos reduziu, ligeiramente, a reversão de alvura seco/úmido (resultados observados nas Tabelas 7 e 8).

A temperatura do estágio final D não teve impacto significativo sobre a viscosidade da polpa. Para obter valores mais altos de pH no estágio final D, utilizou-se uma maior demanda de NaOH no branqueamento para determinada alvura. As cargas mais elevadas de NaOH aumentaram a estabilidade de alvura das polpas através da estabilização de ácidos hexenurônicos residuais contra a hidrólise ácida e através da remoção do cloro organicamente ligado, ou seja, quanto maior o pH final do estágio de branqueamento, menor a reversão de alvura (resultados observados nas Tabelas 7 e 8).

O aumento do pH a valores acima de 6,5 teve um efeito negativo sobre a viscosidade da polpa, resultado que pode ser explicado pela formação ácido hipocloroso, um oxidante de celulose. Além disso, o branqueamento com dióxido de cloro em valores de pH superiores a 4 tende a deixar resíduos de ClO<sub>2</sub> ao final do branqueamento (Tabela 3 e 4).

**Tabela 3.** Resultados do branqueamento estágio-por-estágio da sequência D<sub>0</sub>(EP)DD.

**Table 3.** Results of the bleaching stage-by-stage sequence of D<sub>0</sub>(EP)DD.

Resultados	D <sub>0</sub>	(EP)	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>					
Temperatura, °C	60	80	80	70	70	70	90	90	90
NaOH, kg/t.a.s.	-	10,5	1,0	0,8	2,5	4,0	0,8	2,5	4,0
pH final	2,5	11,0	4,7	4,0	6,5	9,0	4,0	6,5	9,0
Consumo %	100	100	100	100	89	81	100	89	81
Número Kappa	-	3,9	1,1	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5
Viscosidade, cP	-	21,1	19,2	19,2	20,1	15,5	19,4	20,5	15,0
Alvura, % ISO	64,6	77,4	86,1	90,6	90,7	90,3	90,6	90,8	90,3

D<sub>0</sub> (Designificação convencional com dióxido de cloro)

(EP) (Extração com peróxido de hidrogênio)

D<sub>1</sub> (Dióxido de cloro)

D<sub>2</sub> (Dióxido de cloro)

t.a.s (tonelada de polpa absolutamente seca)

**Tabela 4.** Resultados do branqueamento estágio-por-estágio da sequência D<sub>HT</sub>(EP)DD.

**Table 4.** Results of stage-by-stage bleaching sequence of D<sub>HT</sub>(EP)DD.

Resultados	D <sub>HT</sub>	(EP)	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>					
Temperatura, °C	95	80	80	70	70	70	90	90	90
NaOH, kg/t.a.s.	-	11,0	-	0,7	2,5	3,6	0,8	2,5	3,6
pH final	2,5	11,0	4,5	4,0	6,5	9,0	4,0	6,5	9,0
Consumo	100	100	100	100	91	87	100	91	87
Número Kappa	-	2,5	0,8	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
Viscosidade, cP	-	18,8	16,6	15,7	15,4	12,0	15,9	15,5	12,4
Alvura, % ISO	62,2	78,2	87,1	91,5	91,2	90,7	91,5	91,1	90,8

D<sub>HT</sub> (Designificação com dióxido de cloro a quente)

(EP) (Extração com peróxido de hidrogênio)

D<sub>1</sub> (Dióxido de cloro)

D<sub>2</sub> (Dióxido de cloro)

t.a.s (tonelada de polpa absolutamente seca)

A opção entre temperaturas altas ou baixas e do pH no estágio final D é levada por questões de custo do branqueamento e qualidade da polpa obtida. Números baixos (de temperatura e pH) podem diminuir os custos do branqueamento e números altos aumentam a estabilidade da alvura, diminuem os compostos orgânicos clorados e penalizam a viscosidade. Observações e conclusões similares são descritas também para a sequência  $D_{HT}(EP)DD$ .

Pode-se observar que o aumento na temperatura do estágio final P de 70 para 90°C não teve impacto significativo sobre o consumo de reagentes químicos e sobre a branqueabilidade, mas, novamente, em alguns casos reduziu, ligeiramente, a reversão de alvura seco/úmido (resultados observados nas Tabelas 7 e 8).

A temperatura do estágio final P teve um impacto negativo sobre a viscosidade da polpa e para o aumento no valor de pH desse estágio utilizou-se uma maior demanda de NaOH.

Novamente a alvura e a estabilidade de alvura da polpa foram aumentadas através da estabilização de ácidos hexenurônicos residuais contra a hidrólise ácida, ou seja, quanto maior o pH final do estágio de branqueamento, menor a reversão de alvura (resultados observados nas Tabelas 7 e 8).

Portanto, a opção entre temperaturas altas ou baixas e o pH no estágio final P é levada por questões de custo do branqueamento e qualidade da polpa obtida. Números baixos (de temperatura e pH) podem diminuir os custos do branqueamento e números altos aumentam a estabilidade da alvura e diminuem cloro ligado organicamente. A sequência  $D_{HT}(EP)DP$  segue forma parecida àquela do branqueamento  $D_0(EP)DP$ .

As Tabelas 7 e 8 listam os valores de reversão de alvura das polpas submetidas a duas condições de degradação térmica: úmida (60°C, 7 dias, 90% UR) e seca (105°C, 4 horas, 0% UR).

O pH e a temperatura do estágio final D não demonstrou efeito significativo sobre as coordenadas de cor  $L^*a^*b^*$  para ambas as sequências  $D_0(EP)DD$  e  $D_{HT}(EP)DD$  antes ou depois dos testes de reversão seco / úmido.

Dessa forma, decidiu-se que o estágio final D deveria ser realizado à temperatura de 70°C e pH 9,0 para ambas as sequências  $D_0(EP)DD$  e  $D_{HT}(EP)DD$ , para manter a estabilidade de alvura da polpa e minimizar o cloro organicamente ligado. Com base nos resultados, pode-se dizer que a alvura final das polpas branqueadas DD e DP foi definida pela primeira etapa de deslignificação, seja um estágio  $D_0$  ou  $D_{HT}$ . Em geral, as polpas deslignificadas  $D_{HT}$  tiveram alvuras mais altas do que as polpas deslignificadas  $D_0$ .

**Tabela 5.** Resultados do branqueamento estágio-por-estágio da sequência  $D_0(EP)DP$ .

**Table 5.** Results of stage-by-stage bleaching sequence of  $D_0(EP)DP$ .

Resultados	$D_0$	(EP)	$D_1$	P	P	P	P	P	P
Temperatura, °C	60	80	80	70	70	70	90	90	90
NaOH, kg/t.a.s.	-	10,5	1,0	3,0	4,8	6,0	3,2	4,8	6,0
pH final	2,5	11,0	4,7	9,0	10,0	11,0	9,0	10,0	11,0
Consumo %	100	100	100	100	92	92	100	100	100
Número Kappa	-	3,9	1,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
Viscosidade, cP	-	21,1	19,2	19,3	18,8	19,8	16,5	19,1	18,6
Alvura, % ISO	64,6	77,4	86,1	90,6	90,4	90,5	90,0	90,6	90,5

$D_0$  (Deslignificação convencional com dióxido de cloro)

(EP) (Extração com peróxido de hidrogênio)

$D_1$  (Dióxido de cloro)

P (Peróxido de hidrogênio)

t.a.s (tonelada de polpa absolutamente seca)

**Tabela 6.** Resultados do branqueamento estágio-por-estágio da sequência  $D_{HT}(EP)DP$ .

**Table 6.** Results of stage-by-stage bleaching sequence of  $D_{HT}(EP)DP$ .

Resultados	$D_{HT}$	(EP)	$D_1$	P	P	P	P	P	P
Temperatura, °C	95	80	80	70	70	70	90	90	90
NaOH, kg/t.a.s.	-	11,0	-	3,0	4,8	6,0	3,0	5,0	6,0
pH final	2,5	11,0	4,5	9,0	10,0	11,0	9,0	10,0	11,0
Consumo %	100	100	100	100	92	90	100	100	100
Número Kappa	-	2,5	0,8	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
Viscosidade, cP	-	18,8	16,6	15,6	16,0	15,6	13,7	14,8	15,6
Alvura, % ISO	62,2	78,2	87,1	91,0	90,9	90,9	91,0	91,1	91,3

$D_{HT}$  (Deslignificação com dióxido de cloro a quente)

(EP) (Extração com peróxido de hidrogênio)

$D_1$  (Dióxido de cloro)

P (Peróxido de hidrogênio)

t.a.s (tonelada de polpa absolutamente seca)

**Tabela 7.** Branqueamento das polpas pelas sequências D<sub>0</sub>(EP)DP e D<sub>0</sub>(EP)DD: Valores de L\*a\*b\*, alvura e reversão de alvura.

**Table 7.** Bleaching of pulps by D<sub>0</sub>E(P)DP and D<sub>0</sub>E(P)DD processes: L\*a\*b\* values, brightness and brightness reversion values.

<b>Teste de reversão úmida: 60°C, 7 dias, Umidade Relativa: 90%</b>						
	<b>Estágio final D<sub>0</sub>(EP)DP, temperatura: 70°C</b>			<b>Estágio final D<sub>0</sub>(EP)DD, temperatura: 70°C</b>		
<b>pH</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>4</b>	<b>6,5</b>	<b>9</b>
Alvura, %ISO	90,6	90,4	90,5	90,6	90,7	90,3
Alvura revertida, %ISO	87,5	87,9	88,3	85,5	86,6	87,2
<b>Reversão de Alvura, %ISO</b>	<b>3,1</b>	<b>2,5</b>	<b>2,2</b>	<b>5,1</b>	<b>4,1</b>	<b>3,1</b>
L* antes da reversão	98,0	97,92	97,89	97,93	98,08	97,85
a* antes da reversão	-0,13	-0,1	-0,08	-0,09	-0,18	-0,09
b* antes da reversão	3,07	3,06	3,02	3,10	3,24	3,09
L* depois da reversão	97,03	97,15	97,22	96,40	96,75	96,87
a* depois da reversão	0,19	0,19	0,17	0,59	0,29	0,23
b* depois da reversão	3,67	3,59	3,43	4,03	3,89	3,68
	<b>Estágio final D<sub>0</sub>(EP)DP, temperatura: 90°C</b>			<b>Estágio final D<sub>0</sub>(EP)DD, temperatura: 90°C</b>		
<b>pH</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>4</b>	<b>6,5</b>	<b>9</b>
Alvura, %ISO	90,0	90,6	90,5	90,6	90,7	90,3
Alvura revertida, %ISO	86,8	88,3	88,5	85,7	87,0	87,4
<b>Reversão de Alvura, %ISO</b>	<b>3,2</b>	<b>2,3</b>	<b>2,0</b>	<b>4,9</b>	<b>3,8</b>	<b>2,9</b>
L* antes da reversão	97,8	97,93	97,91	98,04	98,06	97,95
a* antes da reversão	-0,07	-0,08	-0,1	-0,11	-0,14	-0,07
b* antes da reversão	3,29	2,99	2,98	3,15	3,09	3,27
L* depois da reversão	96,83	97,23	97,30	96,42	96,85	97,02
a* depois da reversão	0,33	0,19	0,16	0,63	0,35	0,24
b* depois da reversão	3,99	3,48	3,46	3,94	3,77	3,71
<b>Teste de reversão seca: 105°C, 4 horas, Umidade Relativa: 0%</b>						
	<b>Estágio final D<sub>0</sub>(EP)DP, temperatura: 70°C</b>			<b>Estágio final D<sub>0</sub>(EP)DD, temperatura: 70°C</b>		
<b>pH</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>4</b>	<b>6,5</b>	<b>9</b>
Alvura, %ISO	90,6	90,4	90,5	90,6	90,7	90,3
Alvura revertida, %ISO	88,4	88,3	88,5	87,8	87,9	88,0
<b>Reversão de Alvura, %ISO</b>	<b>2,2</b>	<b>2,1</b>	<b>2,0</b>	<b>2,8</b>	<b>2,8</b>	<b>2,3</b>
L* antes da reversão	98,0	97,92	97,89	97,93	98,08	97,85
a* antes da reversão	-0,13	-0,1	-0,08	-0,09	-0,18	-0,09
b* antes da reversão	3,07	3,06	3,02	3,10	3,24	3,09
L* depois da reversão	97,50	97,44	97,54	97,33	97,40	97,40
a* depois da reversão	-0,13	-0,09	-0,15	0,05	-0,06	-0,06
b* depois da reversão	3,74	3,89	3,94	4,09	4,15	4,06
	<b>Estágio final D<sub>0</sub>(EP)DP, temperatura: 90°C</b>			<b>Estágio final D<sub>0</sub>(EP)DD, temperatura: 90°C</b>		
<b>pH</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>4</b>	<b>6,5</b>	<b>9</b>
Alvura, %ISO	90,0	90,6	90,5	90,6	90,7	90,3
Alvura revertida, %ISO	87,2	88,6	88,5	87,5	87,7	87,5
<b>Reversão de Alvura, %ISO</b>	<b>2,8</b>	<b>2,0</b>	<b>2,0</b>	<b>3,1</b>	<b>3,1</b>	<b>2,8</b>
L* antes da reversão	97,8	97,93	97,91	98,04	98,06	97,95
a* antes da reversão	-0,07	-0,08	-0,1	-0,11	-0,14	-0,07
b* antes da reversão	3,29	2,99	2,98	3,15	3,09	3,27
L* depois da reversão	97,22	97,56	97,54	97,25	97,25	97,21
a* depois da reversão	-0,08	-0,17	-0,17	0,02	-0,01	-0,06
b* depois da reversão	4,33	3,89	3,90	4,15	4,09	4,06

Comparando os valores de alvura (%ISO) e luminosidade (L\*) de polpas deslignificadas D<sub>0</sub> e D<sub>HT</sub> submetidas ao branqueamento DD e DP, observa-se que a média das alvuras e a média dos valores de L\* finais polpas branqueadas DD apresentaram-se ligeiramente maiores em relação às médias finais do branqueamento DP.

Aumentar a temperatura da etapa final apesar de poder resultar em uma maior alvura, também pode iniciar a hidrólise da celulose, resultando em uma perda de rendimento. Entretanto, os dados nesse trabalho não dão suporte a tal afirmação. A outra preocupação diz respeito ao branqueamento de polpas com peróxido de hi-

drogênio em pH e temperatura altos; este pode resultar no escurecimento alcalino das polpas e então diminuir a alvura final (KUTNEY e EVANS, 1985; ZERONIAN e INGLESBY, 1995). Nesse trabalho isso não ocorreu, já que os valores de alvura, L\* e b\* (azul-verde) para o branqueamento P não foram modificados à medida que a temperatura e o pH foram aumentados.

Enquanto as polpas branqueadas atingiram uma alvura maior que 91% ISO, o valor de L\* foi sempre abaixo de 98%. Para a polpa branca "pura", o valor de L\* deve ser igual a 100%. Entretanto, como os valores L\* de ambas as polpas branqueadas DD e DP foram abaixo de 100%, eles puderam ser categorizados apenas como sendo polpas brancas "quase puras".

**Tabela 8.** Branqueamento das polpas pelas sequências  $D_{HT}(EP)DP$  e  $D_{HT}(EP)DD$ : Valores de  $L^*a^*b^*$ , alvura e reversão de alvura.

**Table 8.** Bleaching of pulps by  $D_{HT}E(P)DP$  and  $D_{HT}E(P)DD$  processes:  $L^*a^*b^*$  values, brightness and brightness reversion values.

Teste de reversão úmida: 60°C, 7 dias, Umidade Relativa: 90%						
pH	Estágio final $D_{HT}(EP)DP$ , temperatura: 70°C			Estágio final $D_{HT}(EP)DD$ , temperatura: 70°C		
	9	10	11	4	6,5	9
Alvura, %ISO	91,0	90,9	90,9	91,5	91,2	90,7
Alvura revertida, %ISO	88,6	89,0	89,0	87,6	88,4	88,7
<b>Reversão de Alvura, %ISO</b>	<b>2,4</b>	<b>1,9</b>	<b>1,9</b>	<b>3,9</b>	<b>2,8</b>	<b>2,0</b>
L* antes da reversão	97,97	97,95	97,95	98,13	98,14	97,95
a* antes da reversão	-0,12	-0,09	-0,06	-0,09	-0,13	-0,03
b* antes da reversão	2,77	2,78	2,77	2,66	2,95	2,95
L* depois da reversão	97,25	97,41	97,39	96,94	97,29	97,32
a* depois da reversão	0,08	0,12	0,10	0,45	0,21	0,16
b* depois da reversão	3,05	3,22	3,19	3,46	3,50	3,30
Estágio final $D_{HT}(EP)DP$ , temperatura: 90°C						
pH	Estágio final $D_{HT}(EP)DP$ , temperatura: 90°C			Estágio final $D_{HT}(EP)DD$ , temperatura: 90°C		
	9	10	11	4	6,5	9
Alvura, %ISO	91,0	91,1	91,3	91,5	91,1	90,8
Alvura revertida, %ISO	88,7	89,2	89,5	87,7	88,2	88,8
<b>Reversão de Alvura, %ISO</b>	<b>2,3</b>	<b>1,9</b>	<b>1,8</b>	<b>3,8</b>	<b>2,9</b>	<b>2,0</b>
L* antes da reversão	98,06	98,03	98,08	98,13	98,11	98,01
a* antes da reversão	-0,11	-0,12	-0,10	-0,10	-0,11	-0,05
b* antes da reversão	2,84	2,79	2,73	2,67	2,92	2,98
L* depois da reversão	97,33	97,43	97,56	97,01	97,21	97,38
a* depois da reversão	0,11	0,08	0,08	0,47	0,23	0,17
b* depois da reversão	3,32	3,16	3,05	3,45	3,50	3,35
Teste de reversão seca: 105°C, 4 horas, Umidade Relativa: 0%						
pH	Estágio final $D_{HT}(EP)DP$ , temperatura: 70°C			Estágio final $D_{HT}(EP)DD$ , temperatura: 70°C		
	9	10	11	4	6,5	9
Alvura, %ISO	91,0	90,9	90,9	91,5	91,2	90,7
Alvura revertida, %ISO	89,1	89,0	89,4	88,0	87,9	88,4
<b>Reversão de Alvura, %ISO</b>	<b>1,9</b>	<b>1,9</b>	<b>1,5</b>	<b>3,5</b>	<b>3,3</b>	<b>2,3</b>
L* antes da reversão	97,97	97,95	97,95	98,13	98,14	97,95
a* antes da reversão	-0,12	-0,09	-0,06	-0,09	-0,13	-0,03
b* antes da reversão	2,77	2,78	2,77	2,66	2,95	2,95
L* depois da reversão	97,64	97,56	97,69	97,26	97,26	97,36
a* depois da reversão	-0,10	-0,09	-0,08	0,08	-0,05	-0,02
b* depois da reversão	3,50	3,52	3,49	3,74	3,83	3,68
pH	Estágio final $D_{HT}(EP)DP$ , temperatura: 90°C			Estágio final $D_{HT}(EP)DD$ , temperatura: 90°C		
	9	10	11	4	6,5	9
Alvura, %ISO	91,0	91,1	91,3	91,5	91,1	90,8
Alvura revertida, %ISO	89,3	89,7	89,9	88,1	88,0	87,8
<b>Reversão de Alvura, %ISO</b>	<b>1,7</b>	<b>1,4</b>	<b>1,4</b>	<b>3,4</b>	<b>3,1</b>	<b>3,0</b>
L* antes da reversão	98,06	98,03	98,08	98,13	98,11	98,01
a* antes da reversão	-0,11	-0,12	-0,10	-0,10	-0,11	-0,05
b* antes da reversão	2,84	2,79	2,73	2,67	2,92	2,98
L* depois da reversão	97,74	97,82	97,82	97,33	97,35	97,19
a* depois da reversão	-0,10	-0,12	-0,11	-0,02	-0,04	-0,05
b* depois da reversão	3,59	3,50	3,41	3,81	3,93	3,78

Alguns grupos cromóforos introduzem um matiz vermelho às polpas, suprimindo o desenvolvimento da alvura e aumentando a reversão (ANDRADY *et al.*, 1991). Entretanto, os valores negativos de  $a^*$  (verde-vermelho) medidos antes e depois do envelhecimento sugeriram o contrário. Os valores de  $a^*$  após a reversão para polpas DD foram ligeiramente maiores que aqueles para as polpas DP. O valor negativo  $a^*$  é um indicador que as polpas branqueadas tiveram um matiz verde mais forte que o vermelho.

Sob a radiação de luz monocromática, a absorção de quinonas é máxima no espectro infravermelho próximo e vermelho. Portanto, o valor negativo de  $a^*$  e a diferença entre polpas branqueadas P e D é um indicativo do fato de que as estruturas quinonas presentes nas polpas branqueadas DD são menos numerosas do que àquelas das polpas branqueadas DP, diferentemente do que foi sugerido por Lachenal *et al.* (2005).

Levando em consideração somente os grupos quinonas, eles não são um fator no desenvolvimento da alvura e na luminosidade de polpas branqueadas DD e DP assim como na influência da reversão de alvura. Isto foi claramente estabelecido a partir dos valores negativos de  $a^*$  (que indica mais matiz verde que vermelho na polpa). Essa inferência é diferente da conclusão alcançada por Lachenal *et al.* (2005) de que as polpas branqueadas D têm maior quantidade de estruturas quinonas e menor alvura que as polpas branqueadas P.

A eficácia do branqueamento DD e DP só pode ser conclusivamente julgada após o monitoramento da reversão de alvura sobre o envelhecimento. Isso demonstraria qual processo de branqueamento fornece uma melhor estabilidade de alvura. O modo de envelhecimento (úmido ou seco) tem influência sobre os valores de alvura e luminosidade da polpa (Tabelas 7 e 8).

A medida do número de cor posterior é uma forma simples de quantificar a retenção de alvura das polpas após o envelhecimento (GIERTZ, 1954).

A partir da medida do número de cor posterior as polpas DP foram melhores que as polpas branqueadas DD em termos de estabilidade de alvura com baixa reversão de alvura (Tabela 10). Para se ter um quadro completo das alterações que ocorrem na polpa durante o branqueamento bem como após o branqueamento, quando a polpa branqueada foi sujeita a condições de envelhecimento térmico e induzido por luz, é importante conhecer as mudanças no Índice de Cor (IC) da polpa.

As polpas convencionalmente deslignificadas (D0) tem valores de Índice de Cor (IC) maiores

do que as polpas deslignificadas com dióxido de cloro a quente ( $D_{HT}$ ) em ambos os branqueamentos DP e DD (Tabela 10).

Mesmo dentro deste grupo, as polpas DD tiveram IC maior que as polpas DP, o aumento no valor de IC nas polpas DD deveu-se a um aumento nos valores  $b^*$  (azul-amarelo). Portanto, a reivindicação de Lachenal *et al.* (2005), de que o estágio final D teria um efeito oxidante sobre a lignina residual gerando mais estruturas quinonas, só poderia ser parcialmente defendida porque enquanto os valores de IC são mais altos para as polpas DD em relação às polpas DP, a diferença nos valores  $a^*$  antes e depois do envelhecimento das polpas seria muito pequena e a diferença nos valores  $b^*$  é significativamente grande.

As mudanças nos valores de  $b^*$  em polpas deslignificadas  $D_{HT}$  foram relativamente menores que os valores para as polpas  $D_0$  e isso se aplica tanto para as polpas branqueadas DD como para as DP. Contudo, novamente as polpas branqueadas DD tiveram um valor de  $b^*$  maior que àquela da polpa DP. Isso significa que nas polpas DD, além das estruturas tipo quinona, deve haver outras que podem contribuir para a reversão de alvura das polpas.

Uma proposição interessante para se analisar é se esses grupos são persistentes ou se o papel deles pode ser mitigado na reversão de alvura. Isso tem implicações comerciais já que as fábricas que contemplam a conversão do estágio final D ( $D_2$ ) para um estágio P precisam estar preparadas para uma queda na alvura final, já que as polpas branqueadas DD fornecem pelo menos 0,7 pontos percentuais a mais de alvura que as polpas branqueadas por DP.

Esse aumento na alvura pode parecer pequeno, mas como foi explicado por Reeves e Dence (1996), ele demanda uma aplicação quase exponencial de reagentes químicos branqueadores para ganhar cada ponto de alvura além dos 90% ISO. Se a alvura alvo for aumentada para 92% ISO, a vantagem de alvura conquistada com o branqueamento DD tem fortes implicações comerciais sobre o branqueamento DP.

A sequência  $D_{HT}(EP)D_1D_2$  foi submetida a um tratamento de peróxido ( $D_{HT}(EP)D_1D_2P$ ) enquanto se manteve a aplicação geral da Oxidação Equivalente (OXE) igual ao processo da sequência  $D_{HT}(EP)D_1P$ . Isso significa que o branqueamento de peróxido na sequência  $D_{HT}(EP)D_1D_2P$  é apenas uma fase de polimento e não um estágio completo de branqueamento como no caso do branqueamento  $D_{HT}(EP)D_1P$  (Tabela 9).

**Tabela 9.** Propriedades das polpas branqueadas das seqüências  $D_{HT}(EP)D_1D_2P$  e  $D_{HT}(EP)D_1P$ .  
**Table 9.** Properties of bleached pulps by  $D_{HT}E(P)D_1D_2P$  and  $D_{HT}E(P)D_1P$  processes.

Seqüência de branqueamento	Alvura,% ISO	Luminosidade,% (L*)		Valores de Cromaticidade				Índice de cor		Média
		Úmida	Seca	a*		b*		Úmida	Seca	
				Úmida	Seca	Úmida	Seca			
$D_{HT}(EP)D_1D_2P$	antes da reversão	92,00	98,31	98,41	-0,11	-0,09	2,74	2,54	0,74	0,77
	depois da reversão	89,70	97,59	98,01	-0,09	-0,10	2,93	3,20		
$D_{HT}(EP)D_1P$	antes da reversão	91,00	98,01	98,01	-0,10	-0,10	2,78	2,78	0,73	0,78
	depois da reversão	89,20	97,40	97,71	-0,10	-0,10	3,18	3,50		

O polimento de peróxido de hidrogênio ( $D_{HT}(EP)D_1D_2P$ ) aumentou a alvura da polpa em até 1 ponto percentual sobre as polpas  $D_{HT}(EP)D_1P$ . Essa vantagem de alvura é mantida independentemente das técnicas aplicadas sobre a polpa. Mais importante é que os valores de IC das polpas  $D_{HT}(EP)D_1D_2P$  e  $D_{HT}(EP)D_1P$  são os mesmos. A adição da etapa de polimento a uma seqüência DD resultou em um valor de  $b^*$  menor que o branqueamento de peróxido. Como a aplicação equivalente de OXE para ambas as seqüências é a mesma, o ganho de alvura adicional através da etapa de polimento de peróxido de hidrogênio pode, inclusive, levar a uma diminuição da aplicação de dióxido de cloro no estágio

final D. A etapa de polimento de peróxido pode ser realizada na torre de alta densidade.

A diminuição dos valores de  $b^*$  das polpas quando se inclui uma etapa de polimento de peróxido como parte do branqueamento no estágio DD final, levou-nos a inferir que alguns cromóforos gerados ao estágio final D podem não ser do tipo quinona, mas de grupos que podem ser facilmente branqueados pelo peróxido.

Na Tabela 10 há uma comparação entre os branqueamentos  $D_0(EP)D_1D_2$ ,  $D_0(EP)D_1P$ ,  $D_{HT}(EP)D_1D_2$  e  $D_{HT}(EP)D_1P$  sob condições ótimas. O objetivo de tal comparação é determinar a melhor alternativa entre as etapas  $D_0$  e  $D_{HT}$  na primeira etapa e entre D e P na etapa final do branqueamento.

**Tabela 10.** Comparações entre as seqüências  $D_0(EP)DD$ ,  $D_{HT}(EP)DD$ ,  $D_0(EP)DP$  e  $D_{HT}(EP)DP$  para as condições ótimas.

**Table 10.** Comparison between the sequences  $D(EP)DD$ ,  $D_{HT}(EP)DD$ ,  $D(EP)DP$  and  $D_{HT}(EP)DP$  under optimum conditions.

Condições e Resultados	$D_0(EP)DD$	$D_{HT}(EP)DD$	$D_0(EP)DP$	$D_{HT}(EP)DP$
<sup>1</sup> Cloro ativo total, kg/bdt	5,23	4,73	5,25	4,75
Custo químico, US\$/t	28,3	26,0	28,5	26,2
<b>pH final do último estágio</b>	<b>9,0</b>	<b>9,0</b>	<b>9,3</b>	<b>9,3</b>
<b>Consumo do último estágio, %</b>	<b>81</b>	<b>87</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
Número Kappa	0,5	0,2	0,8	0,4
Viscosidade, cP	15,5	12,0	17,8	15,2
Alvura final, % ISO	90,3	90,7	90,6	91
<sup>2</sup> Alvura revertida (seca), % ISO	88,0	88,4	88,4	89,1
<sup>3</sup> Alvura revertida (úmida), % ISO	87,2	88,7	87,5	88,6
Reversão de alvura (seca), %ISO	2,3	2,3	2,2	1,9
Reversão de alvura (úmida), %ISO	3,1	2,0	3,1	2,4
Hexa's mmol/kg	5,1	1,9	5,7	2,2
TOC acumulado, kg C/bdt	11,2	11,0	11,4	11,1
Rendimento acumulado do branqueamento	97,2	97,2	97,2	97,2
OX, kg Cl-/bdt	0,12	0,12	0,13	0,11
L* antes da reversão	97,9	98,0	98,0	98,0
a* antes da reversão	-0,09	-0,03	-0,13	-0,12
b* antes da reversão	3,1	3,0	3,1	2,8
L* depois da reversão (seca)	97,4	97,4	97,5	97,6
a* depois da reversão (seca)	-0,06	-0,02	-0,13	-0,1
b* depois da reversão (seca)	4,1	3,7	3,7	3,5
L* depois da reversão (úmida)	96,9	97,3	97	97,3
a* depois da reversão (úmida)	0,23	0,16	0,19	0,08
b* depois da reversão (úmida)	3,7	3,3	3,7	3,1
Número de cor posterior (seca)	0,250	0,259	0,218	0,188
Número de cor posterior (úmida)	0,274	0,250	0,236	0,210
Índice de cor (seca)	1,20	1,23	0,95	0,78
Índice de cor (úmida)	1,33	1,12	0,99	0,72

1- Cloro ativo total =  $(ClO_2 * 2,63 + H_2O_2 * 2,09)$ ; 2- Teste de reversão seca: 105 °C, 4 horas, Umidade Relativa 0%; 3- Teste de reversão úmida: 60 °C, 7 dias, Umidade Relativa 90; Nota: bdt (tonelada de polpa absolutamente seca)

**Tabela 11.** Propriedades das polpas branqueadas das seqüências D<sub>0</sub>(EP)DD, D<sub>HT</sub>(EP)DD, D<sub>0</sub>(EP)DP e D<sub>HT</sub>(EP)DP.  
**Table 11.** Properties of bleached pulps from D<sub>HT</sub>E(P)D<sub>2</sub>P and D<sub>HT</sub>E(P)D<sub>1</sub>P processes.

Seqüência	Energia consumida Wh	Drenabilidade ml	°SR	Tração N.m/g	Arrebentamento Kpa.m <sup>2</sup> /g	Rasgo mN.m <sup>2</sup> /g	Elasticidade %	Espessura sum	Densidade kg/m <sup>3</sup>	Vol. Específico cm <sup>3</sup> /g	T.E.A. J/m <sup>2</sup>	M.O.E. MNm/kg	Opacidade %
D <sub>0</sub> (EP)DD pH = 4	0 18 38 57	550 400 270 190	15 24 36 48	15,17 51,18 69,31 76,81	0,72 3,14 5,47 6,10	3,57 10,72 11,30 10,89	1,16 2,53 3,20 3,31	150 105 90 85	410,67 605,26 694,20 737,49	2,44 1,65 1,44 1,36	9,10 57,16 96,36 109,67	3,31 5,95 6,42 6,75	81,05 77,70 73,52 69,94
D <sub>0</sub> (EP)DD pH = 9	0 12 24 36	500 370 250 160	18 26 38 52	21,76 49,3 67,66 70,43	1,01 3,31 4,87 5,76	4,82 11,41 11,54 10,61	1,25 2,55 3,1 3,12	143 107 95 86	447,76 582,88 669,81 743,72	2,23 1,72 1,49 1,34	12,29 56,76 93,08 97,18	3,87 5,67 6,41 6,44	81,2 75,46 72,88 69,44
D <sub>HT</sub> (EP)DD pH = 4	0 19 36 55	610 420 320 180	13 23 31 48	16,27 50,37 62,11 72,5	0,79 3,36 4,47 5,41	4,00 9,54 9,78 8,67	1,03 2,46 3,1 3,65	150 100 90 83	410,68 635,80 700,00 754,18	2,43 1,57 1,42 1,32	7,47 56,64 90,10 118,50	3,26 5,98 6,31 6,48	80,59 77,24 71,64 69,00
D <sub>HT</sub> (EP)DD pH = 9	0 12 24 37	510 370 270 180	18 25 35 50	17,11 44,45 60,33 65,56	0,80 3,19 4,00 4,31	3,97 8,96 9,31 9,10	0,96 2,25 2,43 3,08	150 105 95 84	421,40 597,56 664,36 733,83	2,38 1,67 1,51 1,36	7,24 44,94 79,13 92,35	3,40 5,46 6,41 6,57	81,11 78,04 73,58 70,93
D <sub>0</sub> (EP)DP pH = 9	0 12 24 36	510 400 280 190	17 24 33 46	16,67 46,34 66,89 78,24	0,76 3,01 4,71 5,81	3,75 10,34 10,95 10,65	0,89 2,16 3,11 3,73	155 107 95 87	414,45 584,46 652,53 713,33	2,41 1,71 1,53 1,40	6,34 44,84 91,31 106,72	3,42 5,69 6,38 6,44	91,38 77,16 73,80 71,06
D <sub>0</sub> (EP)DP pH = 11	0 12 24 36	530 350 270 180	15 26 35 48	17,40 50,10 67,63 71,57	0,71 3,18 4,60 5,25	4,71 10,58 11,54 11,55	1,05 2,49 3,33 3,41	155 110 93 87	407,38 578,38 675,44 720,40	2,45 1,72 1,48 1,39	7,94 55,49 98,83 107,27	3,39 5,69 6,03 6,27	81,19 77,06 74,10 71,17
D <sub>HT</sub> (EP)DP pH = 9	0 13 25 37	510 400 290 200	18 24 32 46	17,99 42,37 54,11 64,45	0,83 2,40 3,38 4,83	4,44 10,46 10,66 9,53	1,28 2,44 2,56 3,03	150 110 100 89	422,16 582,63 640,60 713,73	2,37 1,72 1,56 1,40	10,76 47,80 63,97 107,27	3,39 5,25 6,33 6,36	80,75 77,33 74,13 73,09
D <sub>HT</sub> (EP)DP pH = 11	0 12 24 36	540 400 290 190	17 24 32 45	18,81 41,20 56,98 66,16	0,93 2,61 3,74 5,03	4,25 9,57 9,75 9,60	1,01 2,19 2,76 2,94	150 110 95 87	433,83 569,88 652,53 721,79	2,31 1,75 1,53 1,38	8,20 41,12 72,32 87,87	3,60 5,33 6,26 6,51	81,93 77,69 74,89 69,60

Observa-se que  $D_{HT}$  é mais eficiente que  $D_0$  como primeira etapa do branqueamento. Isso resulta em uma economia com a vantagem de se produzir polpas de maior estabilidade de alvura. Apesar da etapa a quente causar alguma queda de viscosidade em relação à etapa  $D_0$ , o valor final obtido ainda é aceitável.

Uma etapa final de dióxido de cloro a pH 9,0 produziu custos de branqueamento parecidos àqueles obtidos com etapa final de peróxido de hidrogênio a pH 9,0. As reversões de alvura das polpas branqueadas também são parecidas. A maior inconveniência do estágio final D é a presença de um dióxido de cloro residual significativo ao final do branqueamento e uma viscosidade final da polpa ligeiramente menor. O  $ClO_2$  residual deve ser destruído ao final do branqueamento para evitar a corrosão e resultará em uma demanda maior de agente redutor. A viscosidade mais baixa é causada pelo ácido hipocloroso, formado quando o dióxido de cloro é processado em pH alto.

As sequências iniciadas com  $D_{HT}$  tenderam a produzir polpas com coordenada  $b^*$  mais baixa antes e depois da reversão seca ou úmida, fato que pode ser explicado pelo conteúdo mais baixo de ácidos hexenurônicos dessas polpas ao final do branqueamento.

A Tabela 11 lista a refinabilidade (como medida pelos testes Canadian Standard Freeness (CSF) e Schopper-Riegler (oSR)) e as propriedades de desenvolvimento das polpas  $D_0(EP)$ ,  $D_1D_2$ ,  $D_0(EP)D_1P$ ,  $D_{HT}(EP)D_1D_2$  e  $D_{HT}(EP)D_1P$ .

A facilidade de refino das polpas é uma função que depende do pH e o branqueamento final desenvolvido com pH 9,0 demonstrou uma melhor refinabilidade ao alcançar um valor de CSF cerca de 200, a menos de 35 wats hora (Wh). As polpas branqueadas com pH final 4,0 (polpas DD, deslignificadas  $D_0$  e  $D_{HT}$ ) demandam até 50 Wh para alcançar o mesmo nível de drenabilidade. Como todo branqueamento P foi realizado a pH 9,0 ou 11,0, a única forma de comparar a refinabilidade das polpas DD foi comparar o branqueamento final D a um valor de pH alto. Quando o branqueamento final D foi realizado a um pH 9,0, ele seguiu a mesma tendência que as polpas branqueadas P a pH 9,0, indicando que a facilidade de refino da polpa é uma função dependente do pH. O aumento do pH demandou aumento na carga de NaOH e ocorreu um forte inchaço da fibra que resultou em baixa demanda de energia para refinar as polpas a um dado padrão Canadian Standard Freeness (CSF), ao contrário de polpas branqueadas a um pH ácido (pH 4).

As polpas branqueadas DD (para  $D_0$  e  $D_{HT}$ ) em oposição às polpas DP quando comparadas ao mesmo pH de estágio final tiveram índice de tração e arrebetamento (ajustado para CSF de 200 ml) ligeiramente melhor, mas de forma correspondente, o índice de rasgo foi mais baixo.

As polpas branqueadas DD tiveram maior Energia de Deformação (TEA) do que as polpas DP a um dado CSF. Isso é válido em qualquer estágio final de pH. O branqueamento DD forneceu uma polpa mais densa (volume específico aparente mais baixo) do que a polpa DP quando comparada em um CSF constante. A porcentagem de opacidade seguiu correspondentemente a densidade da folha. A diferença no Módulo de Elasticidade das polpas branqueadas DD e DP não foi relevante.

## CONCLUSÕES

A deslignificação por dióxido de cloro a quente ( $D_{HT}$ ) resultou em polpas com alvura mais alta em relação às polpas convencionalmente deslignificadas ( $D_0$ ).

Branqueamento com estágio final de dióxido de cloro, apesar de resultar em polpas de maior alvura do que as polpas branqueadas com peróxido, não mantiveram a alvura ao longo do envelhecimento.

Polpas branqueadas DD apresentaram valores de número de cor posterior e índice de cor maiores do que os das polpas DP.

O refino das polpas branqueadas a um alto valor de pH é mais fácil do que o refino das polpas branqueadas a um baixo valor de pH.

Entre as polpas branqueadas DD e DP, a primeira apresentou melhores Índices de Tração e Rasgo a um determinado CSF.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADY, A.L.; PARTHASARATHY, V.R.; SONG, Y.; FUEKI, K.; TORIKAI, A. Photoyellowing of mechanical pulp: part 1- examining wavelength sensitivity of light-induced yellowing using monochromatic light. *TAPPI Journal*, Atlanta, v.74, p.162-168, 1991.
- CPPA-CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. *Standard testing methods*. Montreal, 1993.
- EIRAS, K.M.; FRANCIS, R.C.; COLODETTE, J.L.; LASSELL, S. The role of bound chlorine in the brightness reversion of bleached hardwood kraft pulp. In: 2005 INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE (IPBC), Stockholm. *Proceedings...* Stockholm, 2005. p.47.

- DANIEL, A.I.D.; EVTUGUIN, D.V.; SILVESTRE, A.J.D.; PASCOLA NETO, C. Chemical features of hardwood unbleached kraft pulps and their ECF bleachability. **Journal of Pulp and Paper Science**, Atlanta, v.30, n.4, p.94-98, 2004.
- FORSKAHL, I.; POPOFF, T.; THEANDER, O. Reactions of D-xylose and D-glucose in alkaline aqueous solutions. **Carbohydrate Research**, v.48, p.13-21, 1976.
- GIERER, J. The reactions of lignin during pulping. **Svensk papperstidn**, v.73, p.571-597, 1970.
- GIERTZ, H.W. The post-color number. **Svensk Papperstidn**, v.57, p.89-94, 1954.
- KUMAR, K.R.; JACOBS, C.; JAMEEL, H.; CHANG, H. Bleachability difference between RDH and kraft O<sub>2</sub> pulps: role of phenolic hydroxyl groups in residual lignin. In: 1996 INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE (IPBC). **Proceedings...** Atlanta: TAPPI Press, 1996. p.147-162.
- KUTNEY, G.W.; EVANS, T.D. Peroxide bleaching of mechanical pulps: part 1- alkali darkening – the effect of caustic soda. **Svensk papperstidn**, v.88, p.R78-R82, 1985.
- LACHENAL, D.; CHIRAT, C.; BENATTAR, N.; HAMZEH, Y.; MARLIN, N.; MATEO, C.; BROCHIER, B. Influence of pulp color on bleachability: ways to improve the bleaching response of alkaline pulps. In: 2005 INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE (IPBC), Stockholm. **Proceedings...** Stockholm, 2005. p.181.
- LITTIA, T.; RANUA, M.; OHRA-AHO, T.; HORTLING, B.; PEKKALA, O.; TAMMINEN, T. Formation of chromophores during alkaline pulping: effects on bleachability and brightness stability. In: 2005 INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE (IPBC), Stockholm. **Proceedings...** Stockholm, 2005. p.194-199.
- MELLANDER, P.; DAHL, M.; NORDEN, S. Hot D-bleaching of *Eucalyptus* pulps: every pulp is unique. In: 2005 INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE (IPBC), Stockholm. **Proceedings...** Stockholm, 2005. p.25.
- MIYAZAKI, K.; SMELSTORIUS, J.A.; HARDWOOD, B.J.; STEWART, C.M. The formation of uronic acid during holocellulose preparation. **APPITA Journal**, Melbourne, v.24, n.6, p.452-454, 1971.
- PARTHASARATHY, V.R.; CHRISTIAN, M. **Aracruz-Nexen chemicals technology exchange and discussion**. Aracruz, 2005.
- PARTHASARATHY, V.R.; GRYGOTIS, R.C.; WAHOSKE, K.W.; BRYER, D.M. A sulfur-free, chlorine-free alternative to kraft pulping. **TAPPI Journal**, Atlanta, v.79, n.6, p.189-198, 1996.
- PTS – Papier technische stiftung fur forschung und ausbildung. In PAPIERZEUGUNG UND PAPIERVERARBEITUNG. Determination of the total halogenated organics OX content. **32nd Pulp Testing**, 1990.
- REEVES, D.; DENCE, C. **Pulp bleaching: principles and practice**. Atlanta: TAPPI Press, 1996.
- SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. SCAN test methods. Stockholm, 2004.
- STEWART, C.M.; SMELSTORIUS, J.A. Oxidation of 1-4'glucans with acidified solutions of sodium chlorite. **Chemistry and Industry**, London, v.59, n.5, p.618-619, 1968.
- TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi test methods**. Atlanta, 1998-1999.
- VOIRON, T.; KULIGOWSKI, C.; BERTHOME, G.; LACHENAL, D. Impact of chromophores in chemical pulps on bleachability. In: 2005 INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE (IPBC), Stockholm. **Proceedings...** Stockholm, 2005. p.288.
- VUORINEN, T.; BURCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTRÖM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNACIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington. **Proceedings...** Washington: Tappi, 1996. p.43-51.
- ZERONIAN, S.H.; INGLESBY, M.K. Bleaching of cellulose by hydrogen peroxide. **Cellulose**, v.2, p.265-272, 1995.

Recebido em 19/02/2009  
Aceito para publicação em 08/03/2010