

# Cinética do estágio Ep no branqueamento ECF de polpas kraft

## *Kinetics of Ep stage in kraft pulp ECF bleaching*

Este artigo foi publicado originalmente no *Suplemento Técnico O Papel/Ciadicy*, anexo à edição de fevereiro/2007 da revista *O Papel*  
 This article was originally published in the Technical Supplement *O Papel/Ciadicy*, attached to the February/2007 edition of *O Papel* magazine

**Autores/Authors\*:** Claudia Marcela Méndez  
 Maria Cristina Área

**Palavras-chave:** Branqueamento ECF, cinética, cromóforos, estágio alcalino, peróxido de hidrogênio, polpas kraft

**Keywords:** Alkaline stage, chromophors, ECF bleaching, hydrogen peroxide, kinetics, kraft pulps

### RESUMO

É objetivo do branqueamento eliminar os grupos responsáveis pela cor das polpas. Esses grupos cromóforos são eliminados ou transformados por meio de reações químicas. Nos estágios alcalinos reforçados com peróxido de hidrogênio a reação se realiza entre os grupos cromóforos e o ânion perhidroxila (HOO<sup>-</sup>).

Neste trabalho foi estudada a cinética do estágio Ep no branqueamento de uma polpa kraft de pinho, com sequência de branqueamento: DE<sub>0</sub>D<sub>1</sub>EpD<sub>2</sub>. Foram utilizadas amostras industriais coletadas ao final do estágio D<sub>1</sub>. A simulação do branqueamento do estágio Ep foi feita em laboratório. As condições de trabalho foram: temperaturas entre 68,3°C e 93,7°C, concentrações iniciais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entre 0,11% sobre polpa a.s. (absolutamente seca) e 0,39% sobre polpa a.s., e relação de NaOH% sobre polpa a.s. / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>% sobre polpa a.s. igual a 3, com o objetivo de se manter a alcalinidade. Em todas as amostras foi aplicado como quelante 0,025% sobre polpa a.s. de DTPMPA, isso para evitar reações de decomposição do peróxido de hidrogênio catalisadas pela presença de íons metálicos. Nos licores de branqueamento foram medidos pH e peróxido de hidrogênio consumido após 5, 10, 20, 45, 90, 180 e 240 minutos de reação. Ao mesmo tempo, foram medidas as alvuras e os coeficientes de absorção de luz nas polpas.

### ABSTRACT

The purpose of bleaching is to eliminate the groups responsible for pulp colour. These chromophoric groups are eliminated or transformed by means of chemical reactions. In alkaline stages reinforced with hydrogen peroxide, chromophoric groups react with perhydroxyl anion (HOO<sup>-</sup>).

This work has studied the kinetics of Ep stage in a pine kraft pulp bleaching plant with bleaching sequence DE<sub>0</sub>D<sub>1</sub>EpD<sub>2</sub>, using for this purpose industrial samples collected at the end of D<sub>1</sub> stage. Ep stage bleaching simulation was laboratory conducted at temperatures ranging from 68.3°C to 93.7°C, initial concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> between 0.11% on o.d. (oven-dry) pulp and 0.39% on o.d. pulp, and NaOH% on o.d. pulp / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>% on o.d. pulp ratio equal to 3, in order to maintain alkalinity. 0.025% on o.d. pulp of DTPMPA was applied to all samples as chelant, to avoid hydrogen peroxide decomposition reactions, catalysed by the presence of metal ions. In the bleaching liquors, pH and consumed hydrogen peroxide were measured after 5, 10, 20, 45, 90, 180, and 240 minutes' reaction, as well as brightness values and the coefficients of light absorption of the pulps.

### \*Referências dos Autores / Authors' references:

Mestrado em Ciências da Madeira, Celulose e Papel – Faculdade de Ciências Exatas, Químicas e Naturais - Universidade Nacional de Misiones, Posadas, Misiones - Argentina

Master's degree in Wood, Pulp, and Paper Sciences – Faculty of Exact, Chemical and Natural Sciences – National University of Misiones, Posadas, Misiones – Argentina

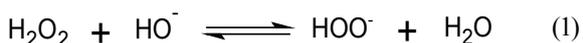
E-mail: m\_c\_area@fceqyn.unam.edu.ar

Os resultados indicam que a cinética é complexa, sendo observadas duas fases, como mínimo, no estágio Ep do processo de branqueamento (a primeira mais rápida que a segunda). A primeira fase pode ser considerada de primeira ordem relativamente à concentração de cromóforos. Para uma dada concentração de peróxido de hidrogênio inicial (0,15% sobre polpa a.s. e 0,25% sobre polpa a.s.) o valor da constante de velocidade aumenta com a temperatura. As reações concorrentes, de decomposição do peróxido de hidrogênio, se fazem mais importantes quando a temperaturas elevadas.

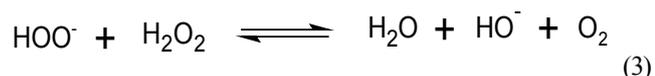
## INTRODUÇÃO

A utilização de peróxido de hidrogênio, como agente de branqueamento de polpas kraft, teve forte crescimento nos últimos anos como meio de reduzir o uso de compostos clorados no processo de branqueamento sem redução dos níveis de alvura já alcançados.

O efeito alvejante do  $H_2O_2$  tem sido geralmente atribuído à ação oxidante do ânion perhidroxila ( $HOO^-$ ) [1, 2], produto da reação entre peróxido e álcali (equação 1), que reage nucleofílicamente com os grupos carbonilas conjugados, cromóforos (C), formando aldeídos e ácidos carboxílicos incolores (P) (equação 2).



Contudo, sua eficácia é frequentemente diminuída por reações concorrentes, sendo uma delas sua decomposição em água e oxigênio quando em meio alcalino (equação 3). O mecanismo destas decomposições em meio alcalino ainda não está muito claro.



Os outros produtos que podem sofrer decomposição, ( $HO^\cdot$ ) e o ânion superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ), se originam de reações em cadeia de radicais livres catalisados pelo íon hidroxila. Estes radicais atacam as fibras de celulose, reduzindo a viscosidade da polpa (equação 4).



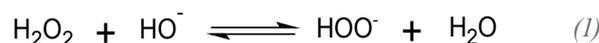
Entretanto, sabe-se que esses radicais podem contribuir,

*The results indicate that kinetics is complex, and two stages are observed as a minimum in the Ep stage of the bleaching process (the first one faster than the second one). As far as chromophor concentration is concerned, the first stage can be considered as a first order reaction. For a given initial concentration of hydrogen peroxide (0.15% on o.d. pulp and 0.25% on o.d. pulp), the value of the velocity constant increases as a function of temperature. The concurrent reactions (hydrogen peroxide decomposition) become more important at higher temperatures.*

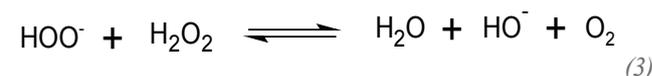
## INTRODUCTION

*The use of hydrogen peroxide as kraft pulp bleaching agent increased very much in the last years, as a means of reducing the use of chlorinated compounds in the bleaching process without reducing the brightness levels already attained.*

*In general, the brightening effect of  $H_2O_2$  has been attributed to the oxidizing action of perhydroxyl anion ( $HOO^-$ ) [1, 2], a product of the reaction of peroxide with alkali (equation 1), which reacts nucleophilically with the conjugate chromophoric carbonyl groups (C), forming aldehydes and colourless carboxylic acids (P) (equation 2).*



*However, its effectiveness is often reduced by concurrent reactions, one of which is its decomposition in water and oxygen when it is in an alkaline environment (equation 3). The mechanism of such decomposition in alkaline environment is not yet very clear.*



*The other products that may undergo decomposition, ( $HO^\cdot$ ) and the superoxide anion ( $O_2^{\cdot-}$ ), originate from chain reactions of free radicals catalysed by the hydroxyl ion. These radicals attack pulp fibers, reducing pulp viscosity (equation 4).*



*However, it is well-known that these radicals can*

em certa medida, para a deslignificação e o branqueamento da polpa [3].

Um equilíbrio adequado do pH produz branqueamento eficiente, ao mesmo tempo resguardando a resistência das fibras. As reações que ocorrem entre o licor de branqueamento e a polpa são muito complexas (sistema heterogêneo), especialmente em polpas químicas, onde a lignina foi modificada. Por este motivo, polpas químicas têm maior quantidade de trabalhos publicados em comparação a pastas mecânicas.

Algumas reações de decomposição do  $H_2O_2$  são catalisadas pela presença de íons metálicos - principalmente Mn, Fe, Cu - provenientes da madeira, o que reduz a concentração de íons perhidroxila. Para que isso não aconteça, são adicionados agentes quelantes - EDTA, DTPA, DTPMPA, etc. - que atuam capturando os íons metálicos do meio não eliminados nos estágios precedentes de dióxido de cloro. A aplicação de silicato de sódio também estabiliza e tampona a solução de peróxido de hidrogênio [4, 5].

Para a descrição da reação de eliminação de cromóforos durante branqueamento com peróxido alcalino em pastas de alto rendimento, alguns autores têm formulado de forma global a seguinte equação cinética [6, 7]:

$$-\frac{dC}{dt} = k [H_2O_2]_{total} [OH^-]^{n_{OH^-}} \cdot C^{n_c}$$

Nessa equação, a velocidade é função de uma constante de velocidade (que por sua vez varia com a concentração inicial de  $H_2O_2$  [8]), a concentração de peróxido de hidrogênio, o pH e a concentração de cromóforos. No caso,  $n_{OH^-}$  e  $n_c$  variam de 0,38 a 0,73 e 4,5 a 5 respectivamente, dependendo da natureza da polpa.

O processo de branqueamento pode ser dividido em três fases. Uma primeira fase em que os químicos são misturados com a polpa. A segunda, quando a temperatura da polpa é estável e em equilíbrio com o meio (de pseudo primeira ordem relativamente à concentração de cromóforos), e uma fase final ou residual muito diferente da anterior. Isso acontece tanto em pastas mecânicas [2, 9, 10] como em polpas químicas [11].

O controle e otimização de um processo químico industrial requerem o desenvolvimento de um modelo matemático baseado, geralmente, em um estudo cinético. Deste, resulta uma equação que fornece a velocidade de consumo ou formação de algum componente-chave, como função da temperatura e a concentração de reagentes e produtos. Neste trabalho foi estudada a cinética do estágio  $E_p$  em função da concentração de cromóforos - compostos que absorvem luz, mediante medições de alvura ou  $k/s$  (relação entre os coeficientes de absorção e de dispersão da luz), relacionadas mediante a equação de Kubelka-Munk.

*contribute to a certain extent to delignification and pulp bleaching [3].*

*A suitable pH balance results in efficient bleaching, protecting fiber strength at the same time. The reactions occurring between the bleaching liquor and the pulp are very complex (heterogeneous system), especially as far as chemical pulps are concerned, where lignin was modified. For this reason, a larger number of works have been published on chemical than on mechanical pulps.*

*Some  $H_2O_2$  decomposition reactions are catalysed by the presence of metal ions - mainly Mn, Fe, Cu - originating from wood, which reduces the concentration of perhydroxyl ions. To prevent this from happening, chelating agents - EDTA, DTPA, DTPMPA, etc. - are added thereto, which act by capturing the metal ions from the environment, which have not been eliminated in the preceding chlorine dioxide stages. Applying sodium silicate also stabilizes and buffers the hydrogen peroxide solution [4, 5].*

*To describe the chromophor elimination reaction during alkaline peroxide bleaching of high-yield pulps, some authors have globally formulated the following kinetic equation [6, 7]:*

$$-\frac{dC}{dt} = k [H_2O_2]_{total} [OH^-]^{n_{OH^-}} \cdot C^{n_c}$$

*In the above equation, speed is a function of a velocity constant (which in turn varies with the initial concentration of  $H_2O_2$  [8]), the concentration of hydrogen peroxide, pH, and the concentration of chromophors. In the case in question,  $n_{OH^-}$  and  $n_c$  range from 0.38 to 0.73 and from 4.5 to 5, respectively, depending on the nature of the pulp.*

*The bleaching process can be divided into three stages: a first stage, in which the chemicals are mixed with the pulp; a second one, when the pulp temperature is stable and in equilibrium with the environment (of pseudo first order with regard to the concentration of chromophors), and a final, or residual, stage, very different from the previous one. This occurs in both mechanical [2, 9, 10] and chemical pulps [11].*

*The control and optimization of an industrial chemical process require the development of a mathematical model, based, in general, on a kinetic study, resulting therefrom an equation which provides the consumption speed or formation of some key component, as a function of temperature and concentration of reagents and products. The present work has analysed the kinetics of  $E_p$  stage as a function of the concentration of chromophors - light absorbing compounds -, by means of measurement of brightness or  $k/s$  (ratio between the coefficients of light absorption and dispersion), correlated through Kubelka-Munk equation.*

## EXPERIMENTO

Foram utilizadas amostras de 50 g de polpa seca, coletada ao final do estágio  $D_1$  de uma sequência de branqueamento  $DE_0D_1EpD_2$ .

Foi elaborado um Desenho Central Composto (CCD) experimental com dois fatores e três repetições do ponto central, com temperatura e concentração de peróxido como variáveis independentes, que resultou em 11 combinações de tratamentos (Tabela 1).

As condições de branqueamento foram: relação de NaOH (% sobre polpa a.s.) /  $H_2O_2$  (% sobre polpa a.s.) igual a 3 (pH inicial de 11,5), concentração constante de quelante DTPMPA de 0,025% sobre polpa a.s., (este um sequestrante de íons catalisadores da decomposição do peróxido de hidrogênio), e as condições de temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio iniciais resultantes do desenho. Para cada ponto desse desenho foram feitos branqueamentos com tempos variados (5, 10, 20, 45, 90, 180 e 240 minutos).

As amostras e o licor de branqueamento foram misturados e homogeneizados em batedeira elétrica com palhetas de aço inox. A mistura foi posta em sacos plásticos, selados, e colocados em banho termostatisado agitado mecanicamente, na temperatura correspondente.

Depois de concluído o tempo de branqueamento, as amostras foram retiradas e o licor residual analisado mediante medições de pH final e peróxido residual. A polpa branqueada foi neutralizada com metabissulfito de sódio para pH 6 e foram então preparadas folhas conforme norma ISO 3688 (1977), para os ensaios ópticos.

## EXPERIMENT

*Samples of 50 g of dry pulp, collected at the end of  $D_1$  stage of a  $DE_0D_1EpD_2$  bleaching sequence, were used.*

*An experimental Central Composite Design (CCD) was worked out, with two factors and three central point repetitions, having temperature and concentration of peroxide as independent variables, which resulted in 11 treatment combinations (Table 1).*

*The bleaching conditions were as follows: NaOH (% on o.d. pulp) /  $H_2O_2$  (% on o.d. pulp) ratio equal to 3 (initial pH 11.5), constant concentration of DTPMPA chelant of 0.025% on o.d. pulp (the latter a sequesterant of ions catalysing the hydrogen peroxide decomposition), and the conditions of temperature and initial concentration of hydrogen peroxide resulting from the design. Bleaching processes of varied duration (5, 10, 20, 45, 90, 180, and 240 minutes) were carried out for each point of this design.*

*The samples and the bleaching liquor were mixed and homogenized in an electric beater equipped with stainless steel blades. The mixture was put in plastic bags, which were sealed and placed into a mechanically agitated thermostated bath, at the corresponding temperature.*

*As the bleaching time was over, the samples were removed and the residual liquor analysed by measuring the end pH and residual peroxide. The bleached pulp was neutralized with sodium metabisulphite to pH 6 and then pulp sheets were prepared according to ISO 3688 (1977), intended for optical testing.*

**Tabela 1. Combinações de tratamentos do Desenho Central Composto (CCD)/ Table 1. Treatment combinations of the Central Composite Design (CCD)**

Nº da experiência <i>Experiment n.</i>	Temperatura (°C) <i>Temperature (°C)</i>	$H_2O_2$ inicial (% sobre polpa a.s.) <i>Initial <math>H_2O_2</math> (% on o.d. pulp)</i>
4	72,0	0,15
7	90,0	0,15
9	72,0	0,35
5	90,0	0,35
8	68,3	0,25
3	93,7	0,25
10	81,0	0,11
2	81,0	0,39
6	81,0	0,25
11	81,0	0,25
1	81,0	0,25

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades da polpa inicial, coletada do estágio  $D_1$ , foram:

viscosidade = 15,9 cp  
alvura = 83,7% ISO  
 $k/s = 1,59 \cdot 10^{-2}$

A eliminação dos grupos cromóforos foi determinada por meio do coeficiente de absorção  $k_{457 \text{ nm}}$  do espectro de refletância difusa ou, então, estimada indiretamente utilizando a relação entre o coeficiente de absorção e o de dispersão da luz,  $k/s$ , calculado com as medições de alvura por meio da equação de Kubelka-Munk. Considerado que não se espera que nessas condições ocorram mudanças no coeficiente de dispersão  $s$ , esta estimativa foi suficiente para o escopo do estudo em questão, condição confirmada pela realização de correlação linear (Figura 1) entre  $k_{457 \text{ nm}}$  (medido por espectro de refletância difusa) e relação  $k/s$  (calculado a partir da alvura).

Com os dados de cada ponto do desenho foram elaborados gráficos onde é indicada a cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio e da remoção de cromóforos ( $k/s$ ) durante o branqueamento (Figuras 2 e 3).

Trabalhando com a mesma temperatura e variando a concentração inicial de peróxido de hidrogênio, foram obtidas as maiores reduções em valores de  $k/s$  quando utilizadas concentrações de peróxido mais altas (Figura 2). Nas experiências realizadas com a mesma concentração de peróxido de hidrogênio inicial, a decomposição do peróxido cresce com a temperatura (figura 3a). Contudo, esta diferença não é muito evidente na redução de  $k/s$  (Figura 3b). Não foi também possível constatar

## RESULTS AND DISCUSSION

The properties of the initial pulp, collected from  $D_1$  stage, were as follows:

viscosity = 15.9 cp  
brightness = 83.7% ISO  
 $k/s = 1.59 \cdot 10^{-2}$

The chromophoric group elimination was determined either by means of the coefficient of absorption  $k_{457 \text{ nm}}$  of the diffuse reflectance spectrum, or indirectly estimated by applying the ratio between the coefficient of light absorption and that of light dispersion,  $k/s$ , calculated with brightness measurement by means of Kubelka-Munk equation. Considering that no changes are expected to occur in the coefficient of dispersion  $s$  under these conditions, this estimation was sufficient for the scope of the study in question, a condition which was confirmed by carrying out a linear correlation (Figure 1) between  $k_{457 \text{ nm}}$  (measured by diffuse reflectance spectrum) and  $k/s$  ratio (calculated from brightness).

Based on the data of each point of the design, graphs were worked out, where the kinetics of hydrogen peroxide decomposition and chromophor removal ( $k/s$ ) during the bleaching process are indicated (Figures 2 and 3).

Operating at the same temperature and varying the initial concentration of hydrogen peroxide, the highest reductions in  $k/s$  values were obtained when higher concentrations of peroxide were used (Figure 2). In the experiments conducted at the same initial concentration of hydrogen peroxide, peroxide decomposition increases as a function of temperature (figure 3a). However, this difference is not very evident as far as reduction in  $k/s$  is concerned (Figure 3b). Nor was it possible to find out a

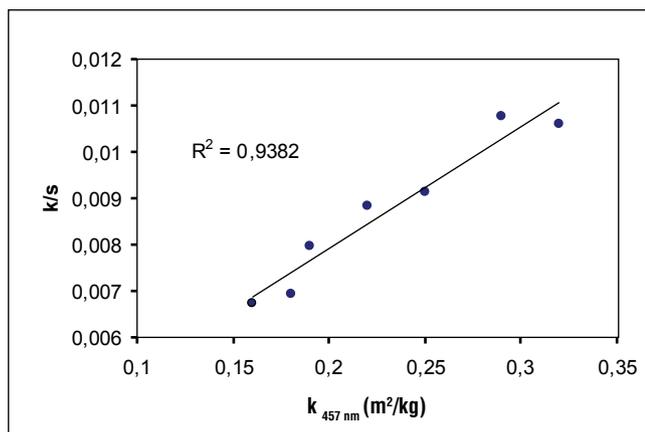


Figura 1.  $k/s$  vs.  $k_{457 \text{ nm}}$  (condições de branqueamento: 10% de consistência; pH = 11,5; 0,25%  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre polpa a.s. e  $T = 81^\circ\text{C}$ ) / Figure 1.  $k/s$  vs.  $k_{457 \text{ nm}}$  (bleaching conditions: 10% consistency; pH = 11.5; 0.25%  $\text{H}_2\text{O}_2$  on o.d. pulp, and  $T = 81^\circ\text{C}$ )

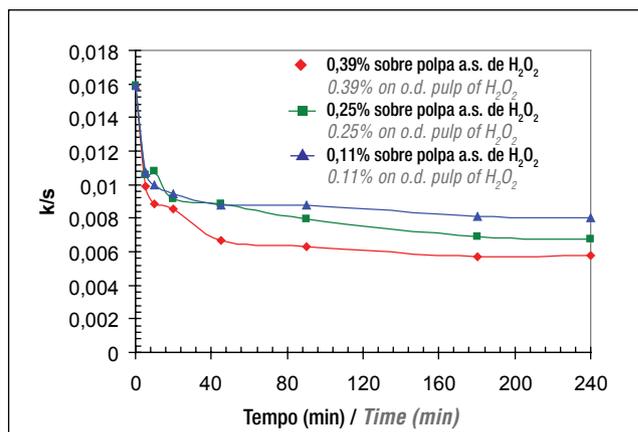
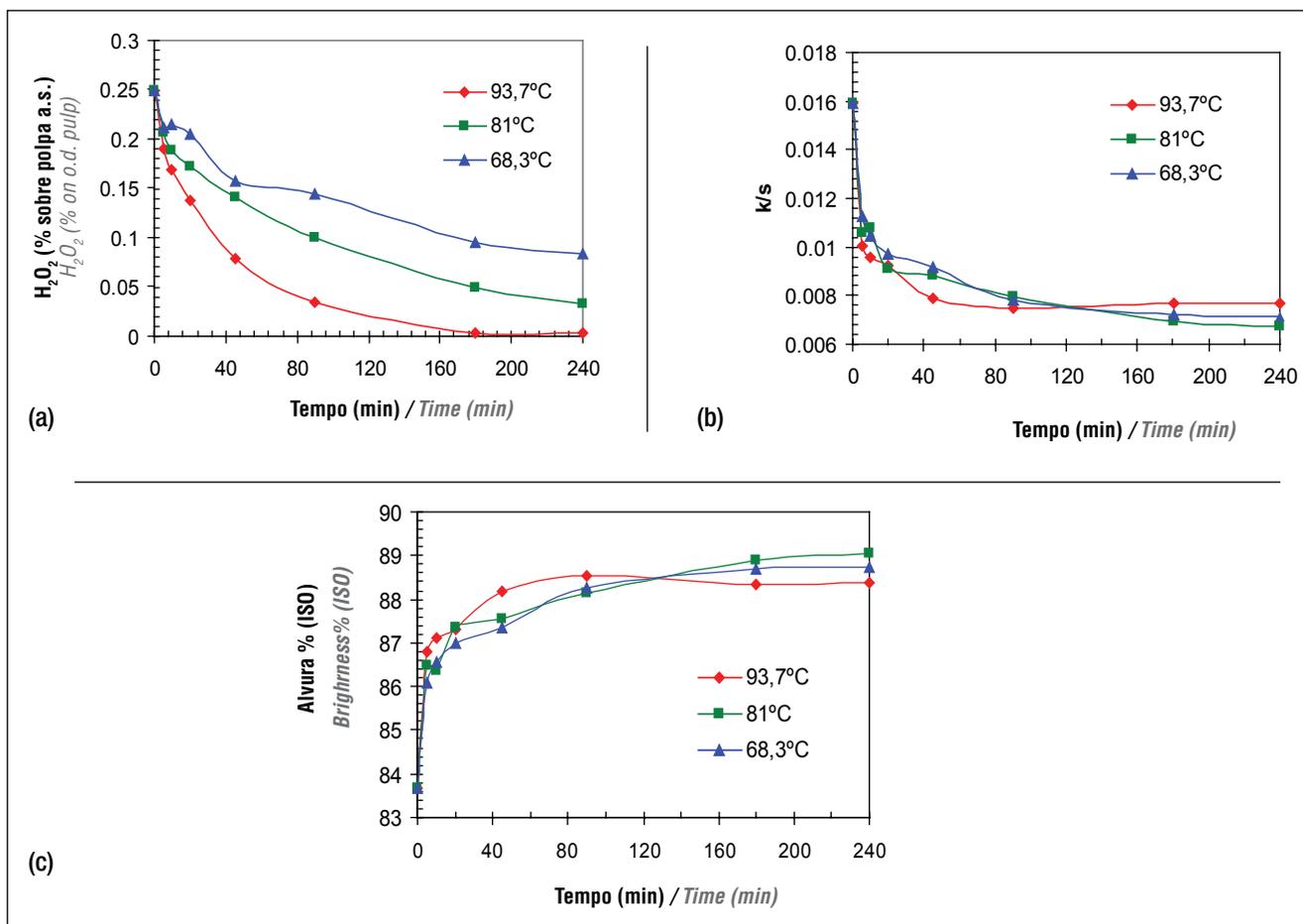


Figura 2. Cinética de remoção de cromóforos a  $81^\circ\text{C}$  / Figure 2. Kinetics of chromophor removal at  $81^\circ\text{C}$



**Figura 3.** a) cinética de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, b) cinética de remoção de cromóforos, c) cinética de branqueamento com 0,25% sobre polpa a.s. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial / *Figure 3.* a) kinetics of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition; b) kinetics of chromophore removal; c) kinetics of bleaching at 0.25% on o.d. pulp of initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

aumento notável de alvura com a temperatura (Figura 3c). Decorridas duas horas de branqueamento ocorreu inversão das curvas, obtendo-se alvura maior em temperatura intermediária.

A alvura aumenta com o tempo de reação, desde que haja quantidade suficiente de peróxido de hidrogênio no processo de branqueamento.

Foi possível observar que nas curvas de alvura vs. tempo ou de k/s vs. tempo ocorre um forte aumento de alvura durante os primeiros 20 a 45 minutos de reação, logo diminuindo a velocidade do branqueamento. Isso indica que o processo de branqueamento pode ser dividido em, no mínimo, duas fases, sendo a primeira mais rápida (maior inclinação) e a segunda mais lenta.

A primeira fase da reação pôde ser ajustada a uma reação de primeira ordem relativamente à concentração de cromóforos (C). O processo pôde ser representado como:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (5)$$

significant increase in brightness as a function of temperature (Figure 3c). After two hours of bleaching had elapsed, a curve inversion occurred and higher brightness was obtained at an intermediate temperature.

Brightness increases as a function of the reaction time, provided there is a sufficient amount of hydrogen peroxide in the bleaching process.

It was possible to observe that the curves representing brightness vs. time, or k/s vs. time, show a substantial increase in brightness during the first 20 to 45 minutes of reaction, and the bleaching speed decreases right away. This indicates that the bleaching process can be divided into two stages as a minimum, the first of which is faster (steeper slope) and the second one slower.

The first reaction stage could be adjusted to a first order reaction with regard to the concentration of chromophors (C). The process could be represented as:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (5)$$

onde  $k$  é a constante de velocidade da reação de primeira ordem e  $t$  é o tempo de reação. A equação integrada entre os limites  $t = t$  e  $t = 0$  pode ser expressa como:

$$C_t = \exp(\ln C_0 - kt) \quad (6)$$

onde  $C_0$  é a variável  $C$  a  $t = 0$ . Os cromóforos responsáveis pela cinética do branqueamento podem ser representados por  $(C_t - C_\infty)$  onde  $C_\infty$  é  $C$  a  $t = \infty$  [2]. A equação 6 pode ser escrita como:

$$C_t = C_\infty + \exp(\ln C'_0 - k.t) \quad (7)$$

onde:  $C'_0 = C_0 - C_\infty$

Por exemplo, a 81°C e 0,39% sobre polpa a.s. de  $H_2O_2$  (Figura 3a),  $k = 0,327 \text{ min}^{-1}$ ,  $k/s = 0,0506$  a  $t = \infty$  (ou o mínimo valor de  $k/s$  atingido na primeira fase). Com estes valores é obtida a seguinte expressão:

$$k/s = 0,00751 + \exp(-5,06 + 0,327.t)$$

Pelo que  $k/s$  responsável pela cinética é  $e^{-5,06} = 0,006345$ .

As demais experiências produziram os valores mostrados na Tabela 2.

A Tabela 2 evidencia que, para uma mesma concentração de peróxido inicial (0,15% e 0,25% sobre polpa a.s.), a constante de velocidade da reação aumenta com a temperatura. Isso não se produz a 0,35% sobre polpa a.s., possivelmente devido ao fato de a reação de decom-

where  $k$  is the velocity constant of the first order reaction, and  $t$  is the reaction time. The equation integrated between limits  $t = t$  and  $t = 0$  can be expressed as:

$$C_t = \exp(\ln C_0 - kt) \quad (6)$$

where  $C_0$  is the variable  $C$  at  $t = 0$ . The chromophors responsible for the bleaching kinetics can be represented by  $(C_t - C_\infty)$ , where  $C_\infty$  is  $C$  at  $t = \infty$  [2]. Equation 6 can be written as:

$$C_t = C_\infty + \exp(\ln C'_0 - k.t) \quad (7)$$

where:  $C'_0 = C_0 - C_\infty$

For example, at 81°C and 0.39% on o.d. pulp of  $H_2O_2$  (Figure 3a),  $k = 0.327 \text{ min}^{-1}$ ,  $k/s = 0.0506$  at  $t = \infty$  (or the minimum value of  $k/s$  attained in the first stage). With these values, the following expression is obtained:

$$k/s = 0,00751 + \exp(-5,06 + 0,327.t)$$

So that  $k/s$  responsible for kinetics is  $e^{-5,06} = 0.006345$ .

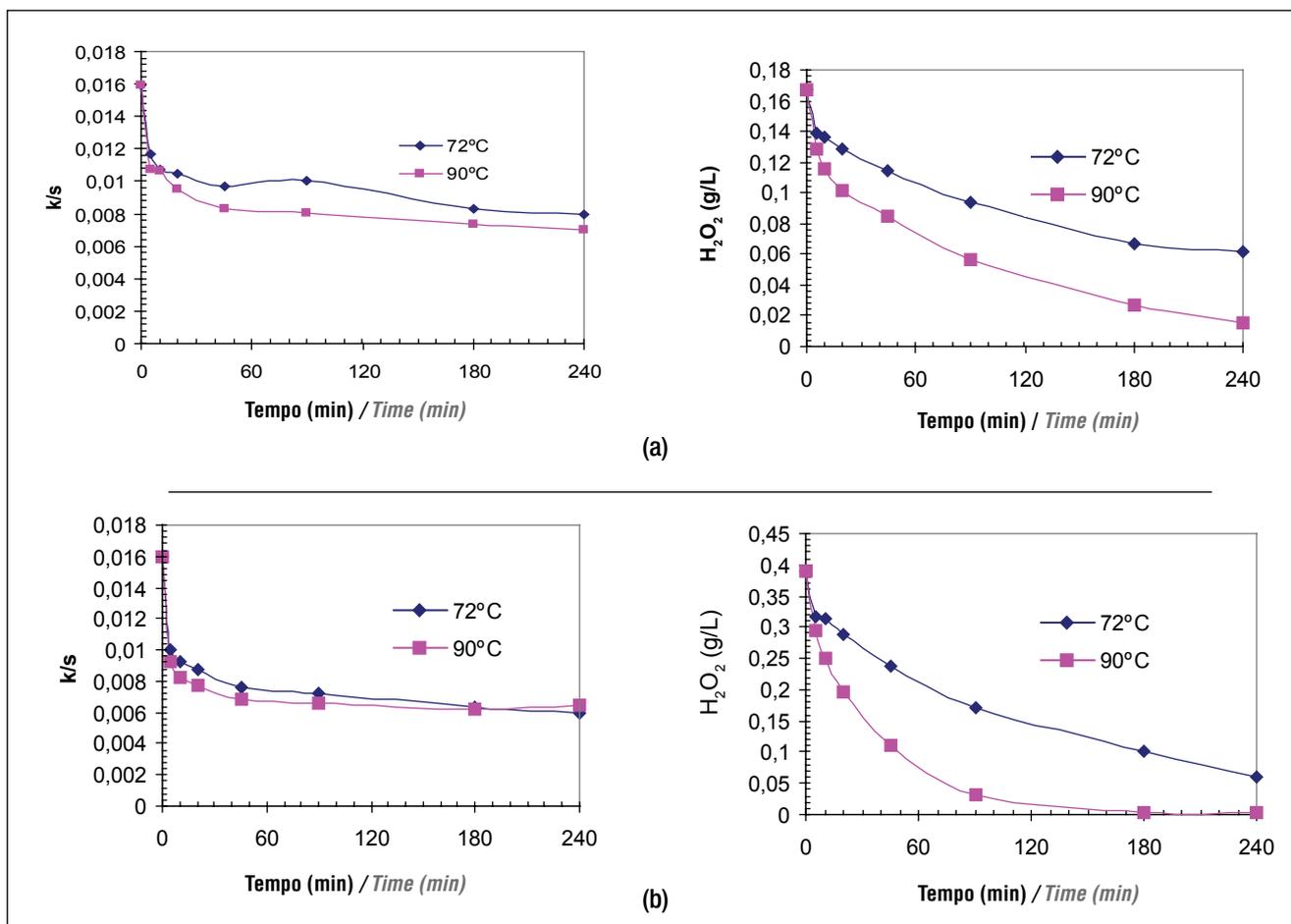
The remaining experiments yielded the values shown in Table 2.

In Table 2 it is evidenced that for the same initial concentration of peroxide (0.15% and 0.25% on o.d. pulp), the velocity constant of the reaction increases as a function of temperature. This does not occur at 0.35% on o.d. pulp possibly due to the fact that the

**Tabela 2.** Valores de constante de velocidade / **Table 2.** Values of velocity constant

Temperatura (°C) Temperature (°C)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> inicial (% sobre polpa a.s.) Initial H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (% on o.d. pulp)	k <sub>cromóforos</sub> * (min <sup>-1</sup> ) k <sub>chromophors</sub> * (min <sup>-1</sup> )
68,3	0,25	0,275
72	0,15	0,289
	0,35	0,356
81	0,11	0,334
	0,25	0,322
	0,25	0,343
	0,39	0,327
90	0,15	0,346
	0,35	0,349
93,7	0,25	0,442

\* k<sub>cromóforos</sub> é a constante de velocidade  $k$  / \* k<sub>chromophors</sub> is the velocity constant  $k$



**Figura 4.** Valores de *k/s* e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vs. tempo para: (a) 0,15% sobre polpa a.s. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial e (b) 0,35% sobre polpa a.s. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial / **Figure 4.** Values of *k/s* and concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vs. time for: (a) 0.15% on o.d. pulp of initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and (b) 0.35% on o.d. pulp of initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

posição do peróxido para oxigênio ou radicais livres a maiores temperaturas ser mais rápida, não permitindo sua reação com os cromóforos. Isso é observado nos gráficos da Figura 4, onde os valores de *k/s* diminuem com o aumentar da concentração de peróxido de hidrogênio. Todavia, as concentrações não diferem muito ao trabalhar a 90°C e a 72°C.

Como resultado desse comportamento mecanístico, a altas temperaturas se faz difícil a obtenção de valores de constantes de velocidade que não estejam alteradas pela reação concorrente em questão. Contudo, foi possível chegar a um valor de energia de ativação para esta fase como sendo de 4,6 kcal/mol para 0,25% sobre polpa a.s. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial e de 2,48 kcal/mol para 0,15% sobre polpa a.s. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial.

No presente, está se trabalhando para estabelecer a cinética de branqueamento em função da concentração de cromóforos e da concentração do ânion perhidroxila. Nesse sentido, podemos informar que foram obtidas as ordens de reação de ambos reativos, para a primeira fase de reação.

reaction of peroxide decomposition to oxygen or free radicals at higher temperatures is quicker and does not allow its reaction with the chromophors. This can be observed in the graphs of Figure 4, where the values of *k/s* decrease as the concentration of hydrogen peroxide increases. However, the concentrations do not differ much, whether the operating temperature is 90°C or 72°C.

As a result of this mechanistic behaviour, at high temperatures it becomes difficult to obtain values of velocity constants that are not altered by the concurrent reaction in question. However, it was possible to reach a value of activation energy for this stage as being 4.6 kcal/mol for 0.25% on o.d. pulp of initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 2.48 kcal/mol for 0.15% on o.d. pulp of initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

At present, studies are being conducted to establish the bleaching kinetics as a function of the concentration of chromophors, as well as of the concentration of the perhydroxyl anion. In this respect, we can inform that the reaction orders of both reactants were obtained for the first reaction stage.

## CONCLUSÕES

- A concentração de peróxido de hidrogênio durante o período estudado diminuiu em maior medida que a concentração de cromóforos. Isso viria confirmar que o peróxido de hidrogênio é consumido por duas reações paralelas: uma de decomposição (ou reação de concorrência) e outra de branqueamento. Esta última parece ser a mais lenta a altas temperaturas.
- A cinética de branqueamento pode ser dividida em duas fases como mínimo, sendo a primeira fase de primeira ordem em relação à concentração de cromóforos.
- Durante os primeiros 20 - 45 minutos de reação o ganho de alvura é muito importante (4%-5% ISO), diminuindo notavelmente na fase seguinte (~ 1,5% ISO).
- Temperaturas elevadas causam consumo excessivo de peróxido de hidrogênio em reações não-alvejantes (decomposição).

## AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer a assistência do Dr. Fernando Felissia e ao Laboratório PROCyP. ▲

## CONCLUSIONS

- *The concentration of hydrogen peroxide during the analysed period decreased to a greater extent than the concentration of chromophors, confirming that the hydrogen peroxide is consumed by two parallel reactions: a decomposition reaction (or concurrence reaction), and a bleaching reaction. The latter seems to be the slower one at high temperatures.*
- *The bleaching kinetics can be divided into two stages as a minimum, the first stage being of first order with regard to the concentration of chromophors.*
- *During the first 20 - 45 minutes of reaction, the gain in brightness is very significant (4%-5% ISO), decreasing substantially in the following stage (~ 1.5% ISO).*
- *High temperatures cause excessive consumption of hydrogen peroxide in non-brightening reactions (decomposition).*

## ACKNOWLEDGEMENTS

*The authors wish to acknowledge Dr. Fernando Felissia's assistance, as well as that of Laboratório PROCyP. ▲*

## REFERÊNCIAS / REFERENCES

1. Andreasson, P., *The corrosion of titanium in hydrogen peroxide bleaching solutions*, Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry, Suecia, 119, 1995.
2. - Xu, E.C., *H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Bleaching of Mechanical Pulps. Part I: Kinetics and Mechanism*, J. Pulp Paper Sci. 26 (10) 367-376, 2000.
3. Tubino, M., Filho, O.M., *Branqueamento seletivo com peróxido de hidrogênio: estudos cinéticos e mecanísticos visando a catálise inteligente*, O Papel, (2) 44-54, 1998.
4. Rämö, J., Sillampää, M., *Degradation of EDTA by hydrogen peroxide in alkaline conditions*, J. Cleaner Production, 9, 191-195, 2000.
5. Rämö, J., *Hydrogen peroxide-metals-chelating agents; interactions and analytical techniques*, Tesis. pp 18-25., University of Oulu, Finlandia, 2003.
6. Abbot, J., Ginting, Y.A., *Development of kinetic models for alkaline peroxide bleaching*, J. Pulp Paper Sci. 18 (3) 85-92, 1992.
7. Liu, S., *Chemical kinetics of alkaline peroxide brightening of mechanical pulps*, Chemical Engineering Science, 58, 2229-2244, 2003.
8. B. van Lierop, Z.-H., Jiang, J. Chen, D.S. Argyropoulos, R.M. Berry, *On the Efficiency of Hydrogen Peroxide Use in ECF Bleaching*, J. Pulp Paper Sci. 26(7): 255-259, 2000.
9. Xu, E.C., *"H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Bleaching of Mechanical Pulps. Part II: pH and Temperature*, J. Pulp Paper Sci. 26 (11) 407-413, 2000.
10. Xu, E.C., Hoddenbagh, M., *Alkaline Peroxide Bleaching of Aspen Chips, Part I: Kinetics, Mechanism and Thermodynamics*, J. Pulp Paper Sci. 29 (5) 155-158, 2003.
11. Ch. 7, *Blanqueo con Peróxido* pp.185-189, García Hortal, J.A. y Vidal Lluciá, T., ETSII de Terrasa, Ed. Publicación de la Universidad Politécnica de Cataluña (1984)