

Influência das variáveis de processo na etapa Ep do branqueamento ECF

Influence of process variables of ECF Ep bleaching stage

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, estágio alcalino, peróxido de hidrogênio, polpas kraft

Keywords: Alkaline stage, ECF bleaching, kraft pulps, hydrogen peroxide

RESUMO

As polpas kraft são de branqueamento difícil, pois que a lignina residual não se dissolve em um só estágio de aplicação de compostos clorados, sendo necessários múltiplos estágios e uma quantidade expressiva de reagentes para a obtenção de altos níveis de alvura. A inclusão de peróxido de hidrogênio no último estágio alcalino do branqueamento ECF (*Elemental Chlorine Free*) de polpas kraft é atualmente uma prática comum, pois incrementa a alvura e sua estabilidade, além de preservar a viscosidade das polpas e melhorar a qualidade dos efluentes.

O presente trabalho consistiu em avaliar as variáveis de processo do estágio Ep de uma polpa kraft de pinho. Foi inicialmente aplicado um desenho fatorial fracionado, utilizando-se como variáveis a temperatura (72°C – 90°C), o pH inicial (10,5 e 11,5), a concentração inicial de H₂O₂ (0,2% e 0,4% sobre polpa a.s. – absolutamente seca) e dois tipos de quelantes (DTPA e DTPMPA) a 0,025% sobre polpa a.s. Foi simulado branqueamento em laboratório com consistência de 10% e com tempo de residência de 1h.

As variáveis significativas para as propriedades ópticas das polpas foram: a temperatura, a concentração inicial de H₂O₂ e o pH. Com os primeiros dois fatores foi aplicado um desenho experimental tipo central composto (*Central*

ABSTRACT

Kraft pulp bleaching is difficult, since residual lignin does not dissolve in a single stage with chlorinated compound application. Multiple stages using a significant amount of reagents are necessary to obtain high levels of brightness. The inclusion of hydrogen peroxide in the last alkaline stage of the ECF (Elemental Chlorine Free) bleaching of kraft pulps is at present common practice, as it increases brightness and its stability, besides preserving pulp viscosity and improving the quality of the effluents.

The objective of this work consisted in evaluating the process variables of the Ep stage of a pine kraft pulp bleaching process. A fractionated factorial design was initially applied, using as variables the temperature (72°C – 90°C), the initial pH (10.5 and 11.5), the initial concentration of H₂O₂ (0.2% and 0.4% on o.d. pulp – oven-dry pulp), and two types of chelants (DTPA and DTPMPA) at 0.025% on o.d. pulp. A laboratory bleaching was simulated at 10% consistency and 1h residence time.

Temperature, initial concentration of H₂O₂, and pH were the significant variables for the optical pulp properties. An experimental Central Composite Design (CCD) of two factors at five levels was applied with the first two

*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

Composite Design: CCD) de dois fatores e cinco níveis, com um total de 11 experimentos (8 + 3 repetições do ponto central para a determinação do erro puro), sendo estabelecida uma relação NaOH (% sobre polpa a.s.) / H₂O₂ (% sobre polpa a.s.) fixa e igual a 3, para manutenção da alcalinidade.

Para cada uma destas experiências foram realizados branqueamentos com tempos diferentes (5, 10, 20, 45, 90, 180 e 240 minutos). Foram obtidos valores de alvura superiores a 89% ISO com concentrações iniciais de 0,25% sobre polpa a.s. e 0,39% sobre polpa a.s. de H₂O₂ a 81°C, e com 0,35% sobre polpa a.s. de H₂O₂ inicial a 90°C e 72°C, com 180 minutos de branqueamento. A concentração inicial de peróxido de hidrogênio foi significativa aos diferentes tempos de reação. Aos 45 minutos de reação (o normalmente praticado na indústria para esse estágio), as alvuras máximas foram obtidas com as seguintes condições: T = 81°C com 0,39% sobre polpa a.s. de H₂O₂ inicial e T = 90°C com 0,35% sobre polpa a.s. de H₂O₂ inicial. De se observar, contudo, que a polpa submetida a essas últimas condições apresentou maior reversão de alvura.

INTRODUÇÃO

O objetivo principal do branqueamento é aumentar a alvura das polpas, seja por eliminação ou por modificação de constituintes das polpas brutas, como lignina, resinas, íons metálicos, hidratos de carbono não-celulósicos e outras impurezas.

Uma planta típica de branqueamento de polpas químicas consiste de vários estágios, podendo alternar condições ácidas (ClO₂) e alcalinas (NaOH, H₂O₂, e/ou O₂).

A utilização do cloro, que desde 1774 vinha sendo aplicado como agente alvejante, tem sido eliminada das plantas de branqueamento por gerar compostos orgânicos clorados prejudiciais ao meio ambiente e à saúde do homem. Os processos que não utilizam gás cloro são denominados ECF (*Elemental Chlorine Free*) [1].

O estágio alcalino do branqueamento ECF de polpas kraft pode ser reforçado com peróxido de hidrogênio. O efeito branqueador do H₂O₂ tem sido geralmente atribuído à ação oxidante do ânion perhidroxila (HOO⁻), que reage com os grupos carbonílicos conjugados (cromóforos) para produzir aldeídos e ácidos carboxílicos incolores. No entanto, sua eficácia é muitas vezes reduzida por reações concorrentes. [2-3].

Uma destas reações corresponde à decomposição do H₂O₂ catalisada pela presença de alguns íons metálicos - principalmente Mn, Fe, Cu - que reduzem 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, aumentando, assim, o ganho de alvura. O silicato de sódio estabiliza adicionalmente e tampona a solução de peróxido de hidrogênio [4].

factors, totalling 11 experiments (8 + 3 central point repetitions for pure error determination), a fixed NaOH (% on o.d. pulp) / H₂O₂ (% on o.d. pulp) ratio equal to 3 having been establishing to maintain the alkalinity.

Bleaching processes at different times (5, 10, 20, 45, 90, 180, and 240 minutes) were carried out for each of these experiments, and brightness values higher than 89% ISO were obtained at initial concentrations of 0.25% on o.d. pulp and 0.39% on o.d. pulp of H₂O₂ at 81°C, and with 0.35% on o.d. pulp of initial H₂O₂ at 90°C and 72°C, at 180 minutes' bleaching. The initial concentration of hydrogen peroxide was significant at the different reaction times. At 45 minutes' reaction (as usually put into practice by the industry for this stage), the maximum brightness values were obtained under the following conditions: T = 81°C at 0.39% on o.d. pulp of initial H₂O₂, and T = 90°C at 0.35% o.d. pulp of initial H₂O₂. However, it should be observed that the pulp submitted to these last conditions presented higher brightness reversion.

INTRODUCTION

The main purpose of the bleaching process is to increase pulp brightness, either by elimination or modification of raw pulp constituents, such as lignin, resins, metal ions, non-cellulosic carbon hydrates, and other impurities.

A typical chemical pulp bleaching plant consists of several stages, and acid conditions (ClO₂) can be alternated with alkaline (NaOH, H₂O₂, and/or O₂) ones.

*The use of chlorine, which was being applied as brightening agent since 1774, has been eliminated from the bleaching plants due to the fact that it generates chlorinated organic compounds harmful to the environment and to the human health. The processes in which no chlorine gas is used are called ECF (*Elemental Chlorine Free*) [1].*

The alkaline kraft pulp ECF bleaching stage may be reinforced with hydrogen peroxide. The bleaching effect of H₂O₂ has been generally attributed to the oxidizing action of the perhydroxyl anion (HOO⁻), which reacts with the conjugated carbonyl groups (chromophors) to produce aldehydes and colourless carboxylic acids. However, its effectiveness is often reduced by concurrent reactions [2-3].

One of these reactions corresponds to the decomposition of H₂O₂, catalysed by the presence of some metal ions - especially Mn, Fe, Cu - which reduce the concentration of perhydroxyl ions. To prevent this from occurring, chelating agents (EDTA, DTPA, DTPMPA, etc.) are added thereto, which act by capturing the metal ions from the medium, thus increasing the gain in brightness. The sodium silicate stabilizes additionally and buffers the hydrogen peroxide solution [4].

Os estudos de impacto ao meio ambiente do EDTA e do DTPA indicam que, embora ainda não constituam risco maior, um seu teor elevado nos efluentes pode causar a remoção de metais pesados do solo e dos sedimentos, estendendo, assim, o ciclo de vida dos metais na água. Por isso, procura-se substituí-los por compostos mais degradáveis (ácidos hidroxycarboxílicos, fosfonatos, etc.). A dificuldade principal no branqueamento de polpas é a determinação de quais as condições ótimas que possibilitem o máximo de alvura com o menor consumo de H_2O_2 [5-6].

As principais variáveis do processo de branqueamento são: consistência da polpa, concentração inicial de peróxido, alcalinidade, temperatura e tempo de retenção [1-2].

Nas operações de branqueamento, as concentrações de compostos que absorvem luz são reduzidas quimicamente, produzindo-se polpas que refletem mais luz. A brancura - ou *whiteness* - é uma medida exata da refletância da luz visível azul (comprimento de onda de 457 nm). O comportamento da luz difusa que retorna à superfície é dependente do número de oportunidades que ela tem para se dispersar e mudar de direção antes de ser absorvida. As probabilidades de absorção e mudança de direção são denominadas *k* e *s*, onde o coeficiente de absorção (*k*) é proporcional à concentração de cromóforos e o coeficiente de dispersão (*s*) - ou *scattering* - é determinado pelas dimensões da fibra e pelo grau de entrelaçamento entre fibras. O valor da alvura e a relação entre os coeficientes *k/s* se relacionam através da equação de Kubelka-Munk.

O objetivo deste trabalho é de avaliar as variáveis de processo do estágio Ep de uma polpa kraft de pinho.

EXPERIMENTO

Foi utilizada polpa coletada do estágio D₁ de uma seqüência de branqueamento DE_{op}D₁E_pD₂, e foi simulado o branqueamento de um estágio Ep. Trabalhou-se com 50 g de polpa seca para cada branqueamento, a uma consistência de 10%. A mistura com o licor de branqueamento foi feita com batedeira manual dotada de palhetas de aço inox. As amostras foram colocadas em sacos plásticos, fechados hermeticamente e levados à temperatura adequada em banho termostatisado agitado mecanicamente.

As experiências foram desenvolvidas em duas partes. A primeira parte consistiu de um desenho fatorial fracionado 2⁴⁻¹, de resolução IV (8 experiências), com quatro variáveis de processo: temperatura (72°C - 90°C), pH (10,5 - 11,5), H_2O_2 inicial (0,2% sobre polpa a.s. - 0,4% sobre polpa a.s.) e quelantes (DTPA e DTPMPA), ambos a 0,025% sobre polpa a.s.) [7]. As combinações dos tratamentos são mostradas na Tabela 1.

The studies of EDTA and DTPA impact on the environment indicate that, although they do not yet pose a risk of higher proportions, a high content thereof in the effluents may cause heavy metals to be removed from the soil and from the sediments, thus extending the life cycle of the metals in the water. For this reason, one tries to replace them with more easily degradable compounds (hydroxycarboxylic acids, phosphonates, etc.). The main difficulty in pulp bleaching is to determine the optimum conditions making it possible to achieve the maximum possible brightness at the lowest consumption of H_2O_2 [5-6].

The main bleaching process variables are: pulp consistency, initial concentration of peroxide, alkalinity, temperature, and retention time [1-2].

*In bleaching operations, the concentrations of light absorbing compounds are chemically reduced, producing pulps reflecting more light. Whiteness - or brightness - is an exact measure of the reflectance of the visible blue light (wave length of 457 nm). The behaviour of the diffuse light returning to the surface is dependent on the number of opportunities it is given to disperse and change direction before being absorbed. The probabilities of absorption and change of direction are designated by *k* and *s*, where the coefficient of absorption (*k*) is proportional to the concentration of chromophors, and the dispersion coefficient (*s*) - or scattering - is determined by the fiber dimensions and the degree of fiber interlacement. The brightness value and the relationship between *k/s* coefficients correlate through Kubelka-Munk equation.*

The purpose of this work is to evaluate the process variables of the Ep stage of a pine kraft pulp bleaching process.

EXPERIMENT

Pulp collected from D₁ stage of a DE_{op}D₁E_pD₂ bleaching sequence was used and the bleaching of an Ep stage was simulated. 50 g of dry pulp was used for each bleaching, carried out at 10% consistency. The mixture with the bleaching liquor was performed by means of a manual beater equipped with stainless steel blades. The samples were placed in plastic bags, hermetically sealed and brought to the suitable temperature in a mechanically agitated thermostated bath.

The experiments were developed in two parts. The first one consisted in a fractionated factorial design 2⁴⁻¹, of resolution IV (8 experiments), with four process variables: temperature (72°C - 90°C), pH (10.5 - 11.5), initial H_2O_2 (0.2% on o.d. pulp - 0.4% on o.d. pulp) and chelants (DTPA and DTPMPA), both at 0.025% on o.d. pulp) [7]. The treatment combinations are shown in Table 1.

Tabela 1. Combinações de tratamentos do Desenho Fatorial Fracionado para o branqueamento Ep / Table 1. Treatment combinations of the Fractionated Factorial Design for Ep bleaching stage

Experiência n° <i>Experiment n.</i>	pH	Temperatura (°C) <i>Temperature (°C)</i>	H ₂ O ₂ inicial (% sobre polpa a.s.) <i>Initial H₂O₂ (% on o.d. pulp)</i>	Quelante <i>Chelant</i>
1	10,5	72	0,20	DTPMPA
4	11,5	72	0,20	DTPA
7	10,5	90	0,20	DTPA
8	11,5	90	0,20	DTPMPA
3	10,5	72	0,40	DTPA
2	11,5	72	0,40	DTPMPA
5	10,5	90	0,40	DTPMPA
6	11,5	90	0,40	DTPA

Nota: O tempo de branqueamento das experiências foi de 1 hora / Note: Each bleaching experiment lasted 1 hour

Na segunda parte foram consideradas as variáveis significativas que surgiram das análises dos resultados da primeira parte. Foi aplicado um Desenho Central Composto (CCD) de dois fatores: temperatura (72°C – 90°C) e H₂O₂ inicial (0,15% sobre polpa a.s. – 0,35% sobre polpa a.s.), com três repetições do ponto central (ver Tabela 2).

Para cada ponto do desenho CCD foram feitos branqueamentos com tempos diferentes de duração (5, 10, 20, 45, 90, 180 e 240 minutos). Foi estabelecida uma relação fixa de NaOH (% sobre polpa a.s.) / H₂O₂ (% sobre polpa a.s.) igual a 3, para a fixação do pH inicial em 11,5, e uma concentração constante de 0,025% de quelante DTPMPA, utilizado para sequestrar os íons que poderiam catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio.

Ao término do tempo de reação, tanto nas experiências da primeira como da segunda parte, os sacos plásticos foram retirados do banho e as polpas centrifugadas e neutralizadas com metabissulfito de sódio até pH 6. No licor residual foram determinados o pH final e o peróxido residual. As folhas de polpa foram preparadas conforme norma TAPPI 218, para a devida medição da alvura e da relação entre os coeficientes k/s.

In the second part, the significant variables resulting from the analyses of the results obtained in the first part were considered and a Central Composite Design (CCD) of two factors – temperature (72°C – 90°C), and initial H₂O₂ (0.15% on o.d. pulp and 0.35% on o.d. pulp) – was applied, with three central point repetitions (see Table 2).

Bleaching processes with different periods of duration (5, 10, 20, 45, 90, 180, and 240 minutes) were applied for each point of the CCD design. A fixed NaOH (% on o.d. pulp) / H₂O₂ (% on o.d. pulp) ratio equal to 3 was established, in order to fix the initial pH at 11.5, as well as a constant concentration of 0.025% of DTPMPA chelant, used to remove the ions which might catalyse the hydrogen peroxide decomposition.

As the reaction time was over, both in the experiments of the first and the second part, the plastic bags were removed from the bath and the pulps were centrifuged and neutralized with sodium metabisulphite to pH 6. The end pH and the residual peroxide were determined in the residual liquor. The pulp sheets were prepared according to TAPPI standard 218, for the due measurement of the brightness and the ratio between coefficients k/s.

Tabela 2. Combinações de tratamentos do Desenho Central Composto (CCD) / Table 2. Treatment combinations of the Central Composite Design (CCD)

Experiência n° / <i>Experiment n.</i>	Temperatura (°C) / <i>Temperature (°C)</i>	H ₂ O ₂ inicial (% sobre polpa a.s.) <i>Initial H₂O₂ (% 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 D₁, foram:

viscosidade = 15,9 cp

alvura = 83,7% ISO

k/s = $1,59 \cdot 10^{-2}$

Os resultados obtidos no desenho fatorial fracionado foram processados analisando a significação (p) de cada variável estudada (Tabela 3).

Conforme os valores da Tabela 3, é possível observar que o tipo de quelante aplicado no branqueamento não produz efeitos significativos. O pH afeta significativamente todas as variáveis dependentes, enquanto que a temperatura não influi significativamente no pH final nem na viscosidade. A carga inicial de peróxido de hidrogênio é significativa para alvura, pH final, k/s, viscosidade e peróxido residual.

Nas experiências desta primeira parte, o maior índice de alvura (89,6% ISO) foi obtido nas seguintes condições: pH = 11,5, T = 90°C, H₂O₂ inicial = 0,4% base polpa a.s. e DTPA como quelante. Coincidentemente, é a experiência que apresentou o maior consumo de peróxido.

Na segunda parte do trabalho foram obtidos os resultados que podem ser vistos na Tabela 4.

A Figura 1 reproduz gráfico das alvuras obtidas a partir dos 45 minutos de reação (o tempo normalmente praticado na indústria para esse estágio). A reversão de cor das polpas em relação às alvuras obtidas é mostrada na Figura 2. A Figura 3 exibe a evolução da alvura com a temperatura e o peróxido inicial para 45 e 240 minutos de branqueamento.

Os mais altos valores de alvura foram obtidos com 81°C e 0,39% sobre polpa a.s. de H₂O₂ inicial (experiência 5), (Figura 1). Todavia, como pode ser visto na Figura 2, a polpa submetida a essas condições apresentou reversão maior depois de 9 meses de armazenamento em ambiente escuro com temperatura e umidade adequadas.

RESULTS AND DISCUSSION

The properties of the initial pulp, collected from D₁ stage, were as follows:

viscosity = 15.9 cp

brightness = 83.7% ISO

k/s = $1.59 \cdot 10^{-2}$

The results obtained from the fractionated factorial design were processed by analysing the significance (p) of each variable studied (Table 3).

According to the values shown in Table 3, it is possible to observe that the type of chelant applied to the bleaching process does not produce any significant effects. The pH affects significantly all dependent variables, while the temperature does not influence significantly the end pH or the viscosity. The initial hydrogen peroxide charge is significant for brightness, end pH, k/s, viscosity, and residual peroxide.

In the experiments of this first part, the highest brightness index (89.6% ISO) was obtained under the following conditions: pH = 11.5, T = 90°C, initial H₂O₂ = 0.4% on o.d. pulp and DTPA as chelant. Coincidentally, this is the experiment which presented the highest consumption of peroxide.

The results obtained in the second part of the work are shown in Table 4.

Figure 1 reproduces the graph of brightness values obtained from 45 minutes' reaction onwards (the period of time usually practiced in the industry for this stage). The pulp colour reversion with regard to the brightness values obtained is shown in Figure 2. Figure 3 presents the brightness evolution at the temperature and the initial peroxide for 45 and 240 minutes' bleaching.

The highest brightness values were obtained at 81°C and 0.39% on o.d. pulp of initial H₂O₂ (experiment 5), (Figure 1). However, as it can be seen in Figure 2, the pulp submitted to these conditions presented higher reversion after 9 months' storage in dark environment at suitable temperature and moisture.

Tabela 3. Valores de (p) para cada uma das variáveis estudadas (desenho fatorial fracionado) / Table 3. Values of (p) for each of the variables studied (fractionated factorial design)

		Brancura <i>Brightness</i>	pH final <i>End pH</i>	k/s	Viscosidade (cp) <i>Viscosity (cp)</i>	H ₂ O ₂ residual (% base polpa a.s.) <i>Residual H₂O₂ (% on o.d. pulp)</i>	H ₂ O ₂ consumido (%) <i>H₂O₂ consumed (%)</i>
Variável independente <i>Independent variable</i>	pH	s (p=0.0106)	s (p=0.0283)	s (p=0.0169)	s (p=0.009)	s (p=0.0371)	s (p=0.0189)
	T	s (p=0.0219)	ns (p>0.05)	s (p=0.0356)	ns (p>0.05)	s (p=0.0194)	s (p=0.0153)
	H ₂ O ₂	s (p=0.0043)	s (0.0109)	s (p=0.0069)	s (p=0.0016)	s (p=0.0121)	ns (p>0.05)
	Quelante <i>Chelant</i>	ns (p>0.05)	ns (p>0.05)	ns (p>0.05)	ns (p>0.05)	ns (p>0.05)	ns (p>0.05)

Tabela 4. Efeito da temperatura e do H₂O₂ inicial na alvura, k/s e peróxido residual / Table 4. Effect of temperature and initial H₂O₂ on brightness, k/s, and residual peroxide

Exper. nº Exper. n.	Tempo (min) Time (min)	H ₂ O ₂ res. (% sobre polpa a.s.) Res. H ₂ O ₂ (% on o.d. pulp)	Alvura (% ISO) Brightness (% ISO)	k/s	Exper. nº Exper. n.	Tempo (min) Time (min)	H ₂ O ₂ res. (% sobre polpa a.s.) Res. H ₂ O ₂ (% on o.d. pulp)	Alvura (% ISO) Brightness (% ISO)	k/s
1	5	0,207	86,47	0,010594	6	5	0,197	85,85	0,011670
	10	0,188	86,36	0,010772		10	0,193	86,88	0,009915
	20	0,173	87,37	0,009129		20	0,169	87,64	0,008716
	45	0,141	87,56	0,008837		45	0,118	88,18	0,007929
	90	0,099	88,15	0,007965		90	0,077	88,71	0,007191
	180	0,049	88,91	0,006923		180	0,028	89,02	0,006778
	240	0,032	89,05	0,006732		240	0,077	88,77	0,007103
2	5	0,294	86,87	0,009931	7	5	0,116	86,36	0,010772
	10	0,271	87,55	0,008852		10	0,104	86,41	0,010687
	20	0,237	87,75	0,008551		20	0,092	87,13	0,009513
	45	0,161	89,12	0,006641		45	0,077	87,94	0,008277
	90	0,092	89,41	0,006278		90	0,051	88,07	0,008080
	180	0,023	89,90	0,005674		180	0,024	88,59	0,007355
	240	0,005	89,83	0,005757		240	0,014	88,86	0,006983
3	5	0,190	86,81	0,010021	8	5	0,214	86,08	0,011264
	10	0,168	87,11	0,009545		10	0,212	86,54	0,010476
	20	0,138	87,31	0,009222		20	0,205	86,99	0,009729
	45	0,078	88,19	0,007915		45	0,158	87,34	0,009183
	90	0,035	88,52	0,007451		90	0,144	88,26	0,007808
	180	0,003	88,35	0,007688		180	0,095	88,70	0,007205
	240	0,003	88,36	0,007674		240	0,084	88,74	0,007151
4	5	0,125	85,82	0,011724	9	5	0,285	86,82	0,010004
	10	0,122	86,36	0,010772		10	0,283	87,33	0,009199
	20	0,116	86,55	0,010451		20	0,260	87,61	0,008769
	45	0,103	87,04	0,009657		45	0,215	88,39	0,007632
	90	0,084	86,80	0,010037		90	0,155	88,64	0,007286
	180	0,060	87,90	0,008336		180	0,093	89,34	0,006366
	240	0,056	88,16	0,007951		240	0,055	89,71	0,005908
5	5	0,264	87,33	0,009191	10	5	0,098	86,37	0,010755
	10	0,226	87,93	0,008284		10	0,092	86,83	0,009996
	20	0,176	88,32	0,007723		20	0,084	87,15	0,009481
	45	0,099	88,95	0,006864		45	0,072	87,62	0,008754
	90	0,028	89,14	0,006622		90	0,065	87,58	0,008807
	180	0,003	89,43	0,006253		180	0,052	88,07	0,008080
	240	0,002	89,30	0,006410		240	0,038	88,11	0,008030
					11	5	0,200	87,28	0,009277
						10	0,199	87,92	0,008299
						20	0,177	88,28	0,007787
						45	0,130	88,94	0,006883
						90	0,100	89,45	0,006221
						180	0,046	90,06	0,005485
						240	0,020	89,94	0,005626

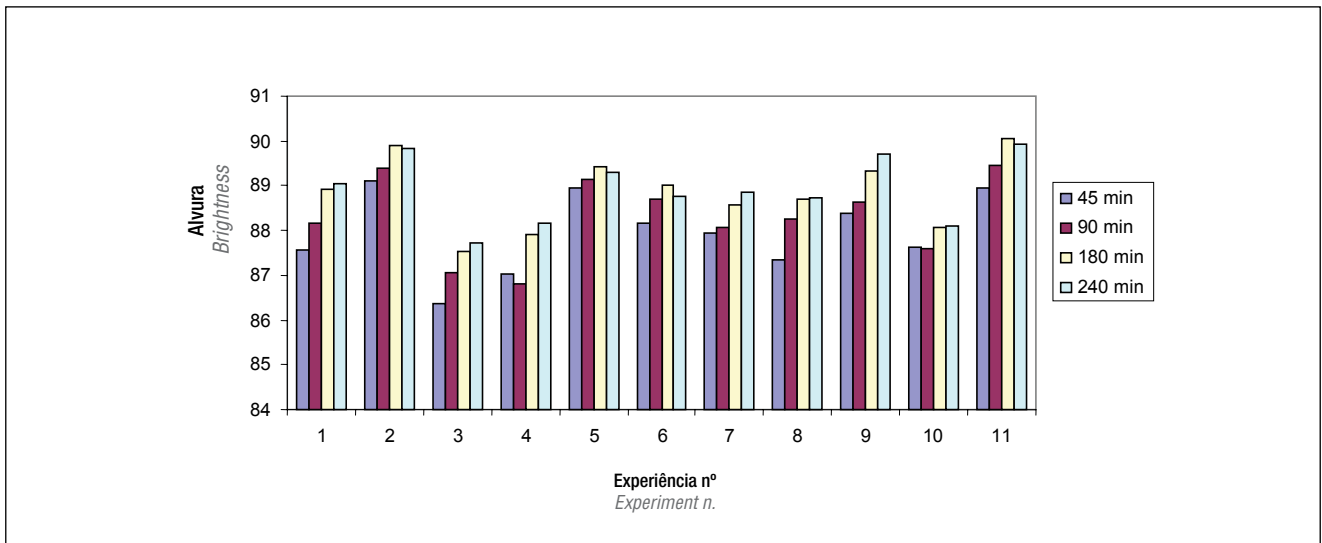


Figura 1. Comparação de alvuras entre experiências em função do tempo de reação / **Figure 1.** Brightness comparison between experiments as a function of reaction time

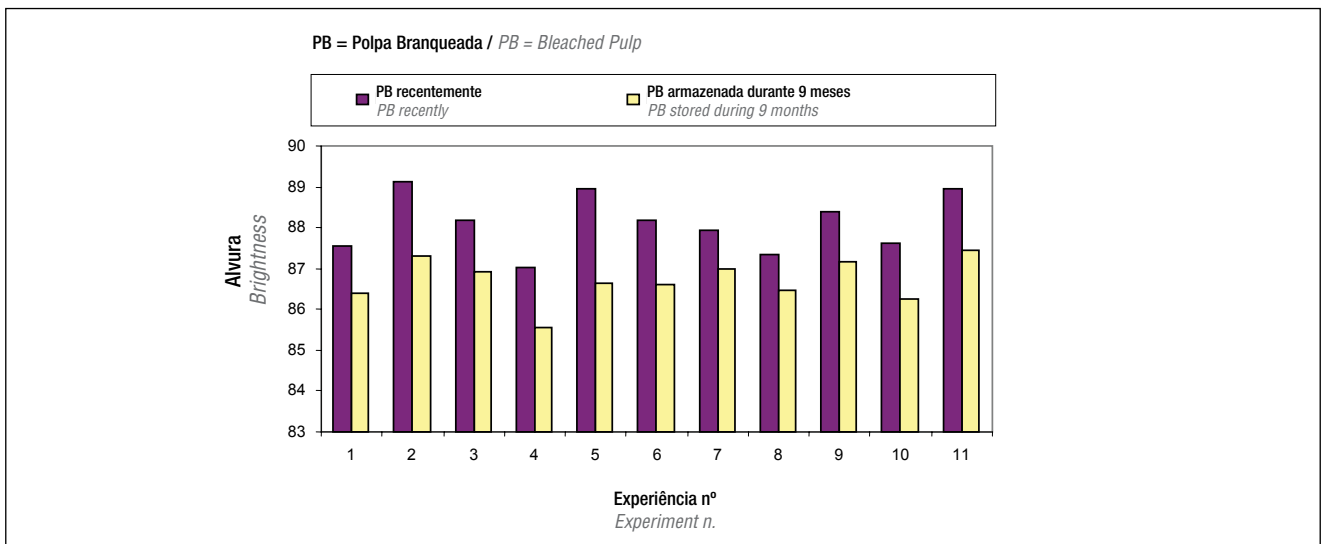


Figura 2. Comparação da alvura original das polpas com a alvura revertida / **Figure 2.** Comparison of the original pulp brightness with the reverted brightness

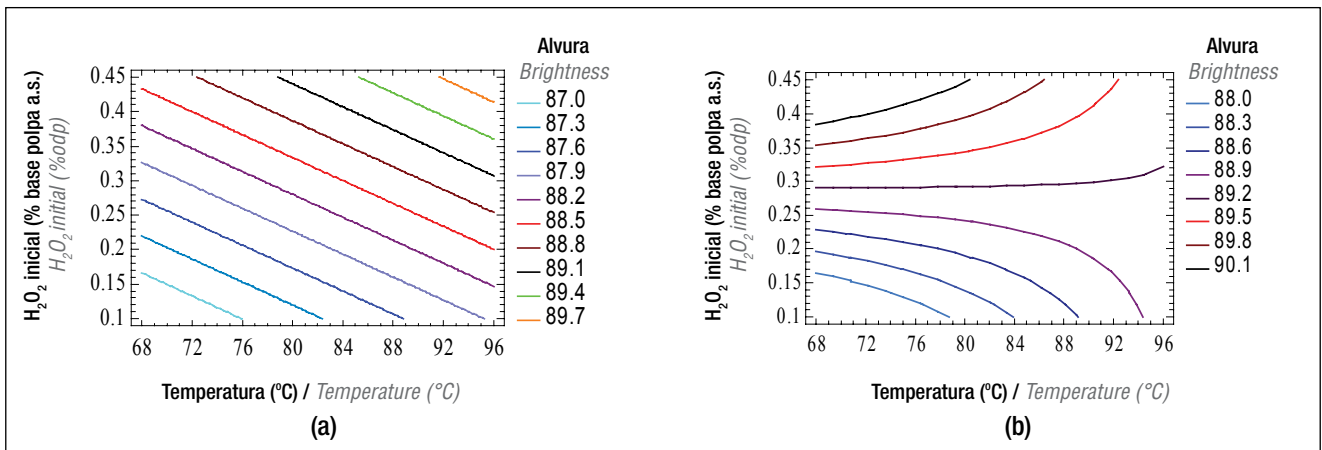


Figura 3. Alvura em função da carga de H_2O_2 inicial (% base polpa a.s.) e da temperatura para (a) 45 minutos e (b) 240 minutos de tempo de branqueamento / **Figure 3.** Brightness as a function of the charge of initial H_2O_2 (% on o.d. pulp) and temperature for (a) 45 minutes, and (b) 240 minutes' bleaching time

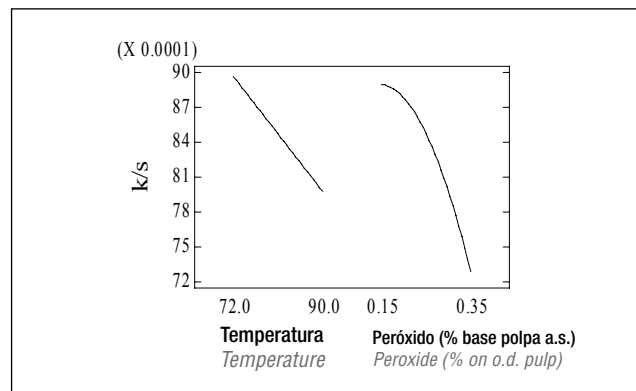
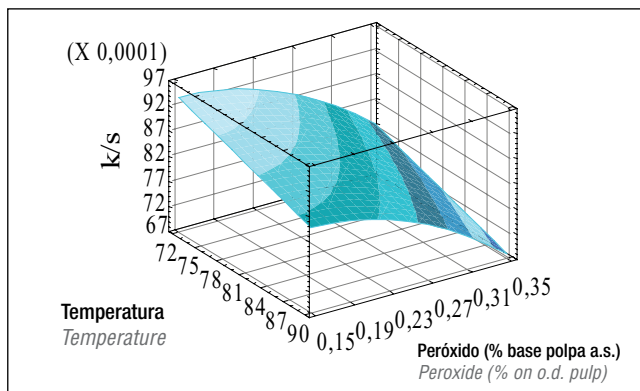


Figura 4. Relação k/s em função da carga de H₂O₂ inicial (% sobre polpa a.s.) e da temperatura para 45 minutos de tempo de branqueamento / **Figure 4.** k/s ratio as a function of the charge of initial H₂O₂ (% on o.d. pulp) and temperature for 45 minutes' bleaching time

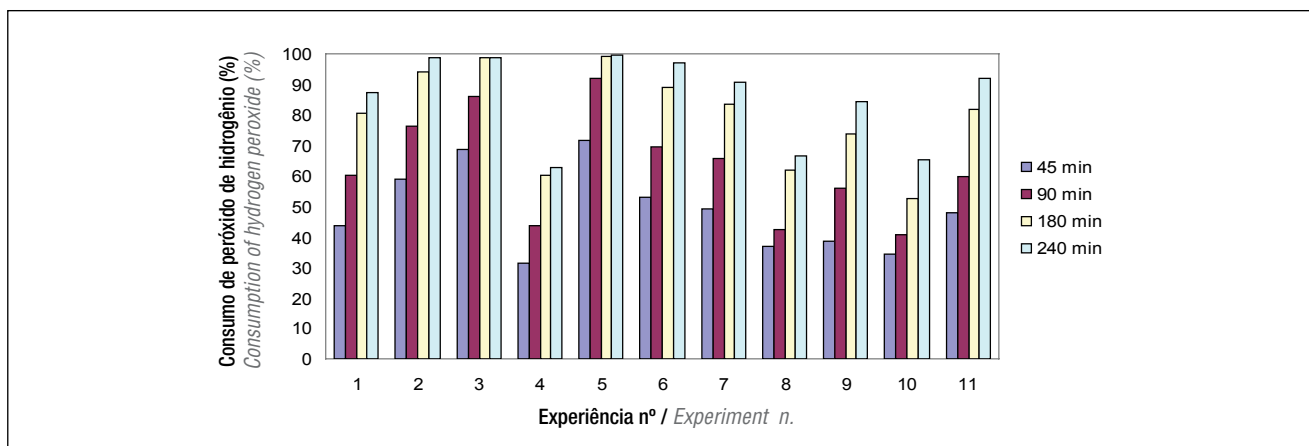


Figura 5. Consumo de H₂O₂ (%) em diferentes tempos de reação de branqueamento / **Figure 5.** Consumption of H₂O₂ (%) at different bleaching reaction times

De se observar que a alvura aumenta com o tempo de residência, geralmente a valores altos de temperatura e concentração inicial de peróxido de hidrogênio (Figura 3a), com exceção de algumas experiências onde, com 240 minutos, a alvura diminui devido à pouca quantidade de peróxido residual no licor de branqueamento. Nessa extensão de tempo ocorre interação entre temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio inicial (Figura 3b). Somente a concentração inicial de peróxido de hidrogênio foi significativa nos diferentes tempos de reação, enquanto que a temperatura teve influência significativa na alvura aos 20, 45 e 180 minutos de reação.

No que se refere ao quociente k/s, a carga inicial de H₂O₂ continua exercendo influência significativa em todos os tempos de branqueamento, enquanto que a temperatura é significativa somente aos 45 minutos, com efeito quadrático na carga de peróxido, como pode ser visto na Figura 4. O maior decréscimo de k/s é obtido neste caso com temperaturas e concentrações de peróxido inicial elevadas.

Quanto ao consumo de H₂O₂ (%) em algumas condições, como T = 90°C e 0,35% sobre polpa a.s. de H₂O₂, aos 90 minutos foi consumida 90% da carga inicial de peróxido (Figura 5). Para além dos 180 minutos de reação algumas

It should be observed that brightness increases as a function of residence time, in general at high values of temperature and initial concentration of hydrogen peroxide (Figure 3a), except for some experiments where, at 240 minutes, brightness decreases due to the small amount of residual peroxide in the bleaching liquor. In this period of time an interaction occurs between temperature and initial concentration of hydrogen peroxide (Figure 3b). Only the initial concentration of hydrogen peroxide was significant at the different reaction times, while the temperature had significant influence on brightness after 20, 45, and 180 minutes' reaction.

As far as k/s quotient is concerned, the initial charge of H₂O₂ continues to exert a significant influence at all bleaching times, while the temperature is only significant after 45 minutes, with quadratic effect on the peroxide charge, as it can be seen in Figure 4. The highest decrease in k/s is obtained in this case at high temperatures and initial concentrations of peroxide.

With regard to the consumption of H₂O₂ (%) under some conditions, as T = 90°C and 0.35% on o.d. pulp of H₂O₂, 90% of the initial charge of peroxide was consumed

experiências terminaram com escasso residual de peróxido, principalmente aquelas trabalhando com altas temperaturas ($T = 93,7^{\circ}\text{C}$, experiência 3) ou com cargas iniciais de H_2O_2 altas ($T = 81^{\circ}\text{C}$ e 0,39% sobre polpa a.s. de H_2O_2 , experiência 2 e $T = 90^{\circ}\text{C}$ e 0,35% sobre polpa a.s. de H_2O_2 , experiência 5).


Comparando as Figuras 1 e 5, pode ser observado que, geralmente, o maior ou menor consumo teve relação direta com a obtenção de maior ou menor alvura da polpa, excetuada a experiência em que se trabalhou com temperatura máxima, $93,7^{\circ}\text{C}$, caso em que o alto consumo não produziu alvura maior, evidenciando que parte do peróxido consumido deveu-se à decomposição do produto. Outra exceção ocorreu ao se trabalhar com $T = 72^{\circ}\text{C}$ e H_2O_2 inicial = 0,35% sobre polpa a.s. (experiência 9), visto que o consumo de peróxido não foi elevado, mas o ganho de alvura foi importante, alcançando valores semelhantes àqueles das condições $T = 90^{\circ}\text{C}$, H_2O_2 inicial = 0,35% sobre polpa a.s. (experiência 5) e 180 minutos de reação.

A temperatura e a carga inicial de peróxido de hidrogênio têm influência significativa no consumo de H_2O_2 , em todos os tempos de reação.

CONCLUSÕES

- As alvuras máximas, aos 45 minutos de reação, foram obtidas nas seguintes condições: $T = 81^{\circ}\text{C}$ e 0,39% sobre polpa a.s. de H_2O_2 inicial e $T = 90^{\circ}\text{C}$ e 0,35% sobre polpa a.s. de H_2O_2 inicial, embora essas polpas tenham apresentado maior reversão natural (1,5% a 2% ISO).
- Ao se trabalhar com temperaturas muito altas ocorre aumento no consumo de peróxido de hidrogênio devido à sua decomposição, e não a reações de branqueamento.
- Altas cargas iniciais de H_2O_2 favorecem o branqueamento das polpas.
- A diferença máxima de alvura obtida entre os 45 e os 240 minutos de reação foi de 1,5% ISO.

AGRADECIMIENTOS

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

after 90 minutes (Figure 5). Beyond 180 minutes' reaction, some experiments ended with scarce peroxide residual, mainly those performed at high temperatures ($T = 93.7^{\circ}\text{C}$, experiment 3), or high initial charges of H_2O_2 ($T = 81^{\circ}\text{C}$ and 0.39% on o.d. pulp of H_2O_2 , experiment 2, and $T = 90^{\circ}\text{C}$ and 0.35% on o.d. pulp of H_2O_2 , experiment 5).


When comparing Figure 1 with Figure 5, it can be observed that in general the higher or lower consumption bore direct relation to the achievement of higher or lower pulp brightness, except for the experiment conducted at maximum temperature (93.7°C), in which case the high consumption did not produce higher brightness, evidencing that a part of the peroxide consumed was due to product decomposition. Another exception occurred when operating at $T = 72^{\circ}\text{C}$ and initial $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.35\%$ on o.d. pulp (experiment 9), since the consumption of peroxide was not high, but the gain in brightness was significant, reaching values similar to those obtained under the following conditions: $T = 90^{\circ}\text{C}$, initial $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.35\%$ on o.d. pulp (experiment 5) and 180 minutes' reaction.

The temperature and the initial charge of hydrogen peroxide exert a significant influence on the consumption of H_2O_2 , at all reaction times.

CONCLUSIONS

- The maximum brightness values, at 45 minutes' reaction, were obtained under the following conditions: $T = 81^{\circ}\text{C}$ and 0.39% on o.d. pulp of initial H_2O_2 , and $T = 90^{\circ}\text{C}$ and 0.35% on o.d. pulp of initial H_2O_2 , although these pulps have presented higher natural reversion (1.5% to 2% ISO).
- When operating at too high temperatures there occurs an increase in hydrogen peroxide consumption due to its decomposition, and not to bleaching reactions.
- High initial charges of H_2O_2 favour pulp bleaching.
- The maximum difference in brightness, obtained between 45 and 240 minutes' reaction, corresponded to 1.5% ISO.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

REFERÊNCIAS / REFERENCES

1. García Hortal, J.A. e Vidal Lluciá, T., *Ch. 1: Introducción en blanqueo de pastas en la industria papelera*, pp.1-25, ETSII de Terrasa, Ed. Publicación de la Universidad Politécnica de Cataluña (1984).
2. Dence, C.W. e Reeve, W. *Ch. 10: Hydrogen Peroxide Bleaching, Section IV: The technology of chemical pulp bleaching, em Pulp Bleaching, Principles and Practice*, pp.413-431. Ed., TAPPI PRESS, (1996).
3. Van Lierop, B., Jiang, Z.H., Chen, J., Argyropoulos, D.S. e Berry, R.M., *On the Efficiency of Hydrogen Peroxide Use in ECF Bleaching*, JPPS, 26(7), 255-259 (2000).
4. Bambrick, D.R., The effect of DTPA on reducing peroxide decomposition, *Tappi Journal*, 6, 96-100 (1985).
5. Rämö, J. e Sillanpää, M., *Degradation of EDTA by hydrogen peroxide in alkaline conditions*, *J. Cleaner Production*, 9, 191-195(2001).
6. Rämö, J., *Hydrogen peroxide-metals-chelating agents; interactions and analytical techniques*, Thesis. University of Oulu, Finlandia, (2003).
7. Programa de Investigación de Celulosa y Papel, F.C.E.Q y N., UNAM, *Dequest application in ECF bleached kraft pulps, 3° report: Applying Dequest in alkaline stages of Alto Paraná S.A. bleaching process*, outubro (2003).