



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0720978-9 B1

(22) Data do Depósito: 20/12/2007

(45) Data de Concessão: 12/09/2017



(54) Título: MÉTODO DE BRANQUEAMENTO DE UM MATERIAL DE CELULOSE

(51) Int.Cl.: D21C 9/10; D21C 9/16; C11D 3/395

(30) Prioridade Unionista: 16/01/2007 EP EP07100578

(73) Titular(es): UNILEVER N.V

(72) Inventor(es): JOAQUIM MANUEL HENRIQUES DE ALMEIDA; HERBERT BACHUS; ZINAIDA PONIE DJODIKROMO; CHRISTIAN DOERFLER; RONALD HAGE; JOACHIM LIENKE

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

"MÉTODO DE BRANQUEAMENTO DE UM MATERIAL DE CELULOSE"

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção refere-se ao branqueamento catalítico de substratos.

Fundamentos da Invenção

[0002] O branqueamento de algodão cru e de polpa de madeira representa uma indústria de enormes dimensões.

[0003] O algodão cru que se origina das sementes de algodão contém, principalmente, celulose incolor, porém, possui uma cor amarelo acastanhada devido ao pigmento natural da planta. Muitas impurezas aderem, especialmente, à superfície. Elas consistem principalmente em proteína, pectina, cinza e cera.

[0004] As indústrias de algodão e têxteis reconhecem a necessidade do branqueamento do algodão antes de seu uso em produtos têxteis e em outras áreas. As fibras de algodão são alvejadas para remover impurezas naturais e casuais pela produção de material substancialmente mais branco que se dá em paralelo.

[0005] Existem dois tipos principais de alvejantes usados na indústria de algodão. Um tipo é uma solução diluída de hipoclorito de metal alcalino ou metal alcalino-terroso. Os tipos mais comuns de soluções de hipoclorito são hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio. De maneira adicional, o dióxido de cloro foi desenvolvido como agente de branqueamento e causa menos dano ao algodão que o hipoclorito. As misturas de dióxido de cloro e hipoclorito também podem ser aplicadas. O segundo tipo de branqueador consiste em uma solução de peróxido, por exemplo, soluções de peróxido de hidrogênio. Este processo de branqueamento é tipicamente aplicado em altas temperaturas, isto é, 80 a 100°C. O controle da decomposição de peróxido devido a metais residuais é crucial para a aplicação bem sucedida de peróxido de hidrogênio.

Muitas vezes silicatos de magnésio ou agentes sequestrantes, como EDTA ou fosfonatos análogos podem ser aplicados para reduzirem a decomposição.

[0006] Os tipos de soluções de branqueamento e soluções de lavagem cáustica acima podem causar a fragilização da fibra de algodão devido à oxidação que ocorre na presença de álcali a quente ou a partir da ação descontrolada de soluções de hipoclorito durante o processo de branqueamento. O peróxido de hidrogênio também é conhecido por fornecer menos resistência à fibra de algodão, especialmente, quando aplicado sem o sequestro ou estabilização adequada de íons de metal de transição. A fragilização também pode ocorrer durante as lavagens ácidas através do ataque do ácido na fibra de algodão com a formação de hidrocélulose.

[0007] A celulose purificada para a produção de raíom, em geral, procede da polpa de madeira especialmente processada. A mesma algumas vezes é chamada de "celulose dissolvente" ou "polpa dissolvente" para distingui-la das polpas de grau mais baixo para produção de papel e outros propósitos. A celulose dissolvente é caracterizada por um alto teor de celulose, isto é, ela é composta por moléculas de cadeia longa, relativamente isentas de lignina e hemiceluloses, ou outros carboidratos de cadeia curta. Uma fibra fabricada é composta por celulose regenerada, na qual foram substituídos no máximo 15% dos hidrogênios dos grupos hidroxila.

[0008] A polpa de madeira produzida para a fabricação de papel ou contém a maior parte da lignina originalmente presente sendo, então, chamada de polpa mecânica ou foi principalmente deslignificada, como na polpa química. Diferentes fontes de polpa de madeira podem ser encontradas, como a polpa de madeira mole (por exemplo, abetos), ou polpa de madeira dura, como aquela que se origina de bétula ou eucalipto. A polpa mecânica é usada, por exemplo, em papel jornal e é muitas vezes mais amarela que o papel produzido a partir da polpa química (tal como, para papel de cópia ou papel de impressão de livro). Ademais, o papel produzido a partir da polpa mecânica tende a amarelar devido à oxidação induzida por luz ou temperatura. Embora para a

produção de polpa mecânica os processos de branqueamento suaves sejam aplicados para produzir a polpa química que com alto grau de brancura, diversos processos de branqueamento e deslignificação são aplicados. Os branqueadores amplamente aplicados incluem cloro, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio e ozônio elementares.

[0009] Embora tanto para o branqueamento têxtil como branqueamento de polpa de madeira, os branqueadores à base de cloro sejam muitas vezes eficazes, por razões ambientais existe uma necessidade de aplicar branqueadores à base de oxigênio.

[0010] O peróxido de hidrogênio é um bom agente de branqueamento; entretanto, o mesmo precisa ser aplicado em altas temperaturas e longos tempos de reação.

[0011] Com referência à indústria, é desejável poder aplicar o peróxido de hidrogênio em temperaturas mais baixas e tempos de reações mais curtos que nos processos atuais.

[0012] As moléculas triazacíclicas macrocíclicas são conhecidas há diversas décadas e sua química de complexação com uma ampla variedade de íons metálicos foi estudada a fundo. As moléculas azacíclicas muitas vezes levam a complexos com estabilidade termodinâmica e cinética aprimoradas em relação à dissociação de íon metálico, em comparação às suas cadeias abertas análogas.

[0013] O documento EP 0458397 descreve o uso de complexos de manganês 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano ($\text{Me}_3\text{-TACN}$), como catalisadores de branqueamento e oxidação, e o uso em processos de branqueamento de papel/polpa e branqueamento têxtil. 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano ($\text{Me}_3\text{-TACN}$) foi usado na lavagem de louça em máquinas de lavar louças automáticas, SUN™, e também foi usado em uma composição detergente para lavagem de roupas, OMO Power™. O ligante ($\text{Me}_3\text{-TACN}$) é usado sob a forma de seu complexo de metal de transição de manganês,

sendo que o complexo tem um contra-íon que impede a deliquesência do complexo.

[0014] O pedido US 2001/0025695A1, de Patt et al, revela o uso de sais PF_6^- de 1,2,-bis-(4,7,-dimetil-1,4,7, -triazaciclono-1-il)-etano e $\text{Me}_3\text{-TACN}$ ($\text{Me}_4\text{-DTNE}$).

[0015] O pedido US 2002/010120 revela o branqueamento de substratos em um meio aquoso, em que o meio aquoso compreende um catalisador de metal de transição e peróxido de hidrogênio.

[0016] O documento WO 2006/125517 revela um método de tratar cataliticamente um substrato de celulose ou amido com um sal catalisador de metal de transição e peróxido de hidrogênio pré-formado de Mn(III) ou Mn(IV) em uma solução aquosa. O sal catalisador de metal de transição pré-formado é descrito como tendo um contra-íon não coordenado e uma solubilidade em água de pelo menos 30 g/l a 20°C. Os ligantes exemplificativos dos catalisadores descritos no documento WO 2006/125517 são 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-1-il)-etano ($\text{Me}_3\text{-TACN}$) e 1,2,-bis-(4,7,-dimetil-1,4,7,-triazaciclono-1-il)-etano ($\text{Me}_4\text{-DTNE}$).

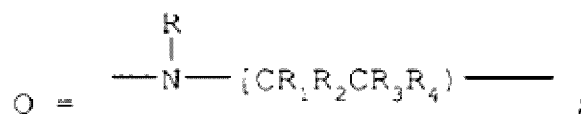
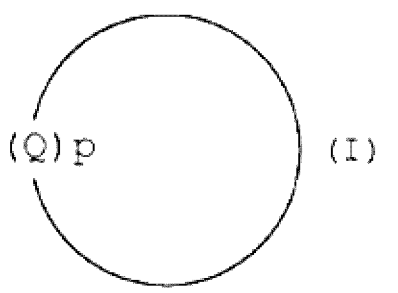
Sumário da Invenção

[0017] A presente invenção proporciona o branqueamento eficaz de material de celulose, e ao mesmo tempo reduz a degradação de polímero celulósico que resulta no dano da fibra.

[0018] Em um aspecto, a presente invenção proporciona um método de branqueamento de um material de celulose que compreende a seguinte etapa: tratar o material de celulose com uma solução aquosa não tamponada, em que a solução aquosa tem um pH inicial de 8 a 11, em que a solução aquosa compreende:

- (i) um catalisador de metal de transição pré-formado (catalisador de manganês), o catalisador de metal de transição presente em uma concentração de 0,1 a 100 micromolar, e
- (ii) de 5 a 1500 mM de peróxido de hidrogênio,

sendo que o pH da solução aquosa é mantido em uma janela de operação, de modo que o pH inicial não diminua mais que 1,5 unidades de pH durante o tratamento do material de celulose na presença do catalisador antes de enxágüe, e o catalisador de metal de transição pré-formado é um complexo de um catalisador de metal de transição de Mn(III) ou Mn(IV) mononuclear ou dinuclear, sendo que o ligante do catalisador de metal de transição tem a fórmula (I):



em que:

p é 3;

R é selecionado de forma independente a partir de: hidrogênio, C₁-C₆-alquila, CH₂CH₂OH e CH₂COOH, ou um dos R é ligado ao N de outro Q através de uma ponte de etileno;

R₁, R₂, R₃ e R₄ são, independentemente selecionados a partir de: H, C₁-C₄-alquila, e C₁-C₄-alquil hidróxi,

sendo que o pH da solução aquosa é mantido na janela de operação de 1,5 unidades de pH através de um processo selecionado a partir de:

a) tratamento inicial do material de celulose com NaOH em pH de 11 a 12 durante 2 e 120 minutos a uma temperatura na faixa de 50 a 110°C sem a presença do catalisador de manganês, seguido da redução do pH até a faixa de pH de 9 a 11 e tratamento adicional na presença do catalisador de manganês durante 2 e 60 minutos a 50 a 110°C, sendo o peróxido de

hidrogênio adicionado durante o primeiro tratamento com NaOH e/ou quando o catalisador de manganês está presente;

b) tratamento do material de celulose em um pH na faixa de 10 a 11 com sequestrante, H_2O_2 , NaOH e o catalisador de manganês, enquanto permitindo a redução do pH naturalmente em consequência do branqueamento; e,

c) tratamento do material de celulose com sequestrante, H_2O_2 , NaOH e o catalisador de manganês, enquanto o pH é mantido na faixa de 8 a 11 através da adição de NaOH aquoso.

[0019] Dentre as etapas a), b) e c) a etapa b) é a mais preferida e a etapa a) é a segunda mais preferida.

Descrição Detalhada da Invenção

Manutenção de pH

[0020] A estabilização do pH proporciona o melhor branqueamento do material celulósico. O requerimento de que o pH da solução aquosa seja impedido de diminuir mais de 1,5 unidade de pH durante o tratamento do material de celulose na presença do catalisador antes do enxágue pode ser justificado de inúmeras maneiras. Abaixo se encontram as três maneiras preferidas.

Elevado pH inicial em H_2O_2 e tensoativo sem catalisador, seguido da redução de pH e adição do catalisador

1) Pré-tratamento do material de celulose com a base (por exemplo, NaOH) até pH em torno de 11,5 e, opcionalmente, com H_2O_2 antes da redução do pH até a faixa de 8 a 11 e, então, adição do catalisador de manganês. Se nenhum H_2O_2 for usado no estágio de pré-tratamento, então, H_2O_2 deve ser adicionado após ou à medida que o pH é reduzido. Opcionalmente, baixas quantidades de peróxido de hidrogênio também podem ser empregadas na fase de pré-tratamento, e o peróxido de hidrogênio adicional pode ser adicionado após ou à medida que o pH é reduzido. Não há necessidade de enxaguar ou lavar o material de celulose após a etapa de pré-tratamento, embora uma lavagem aquosa seja preferida, isto acarreta aumento dos custos.

Processo de único estágio que começa na janela de pH adequada

2) Iniciar o tratamento do material de celulose no pH na faixa de 10 a 11 com sequestrante/H₂O₂/NaOH/catalisador de manganês e permitir que o pH diminua naturalmente em consequência do branqueamento (tipicamente, pH 8,5 a 10).

Processo de único de estágio em pH mais baixo com a manutenção do pH constante

3) Manter o pH na faixa de 8 a 11 durante o tratamento por adição, de preferência, contínua de NaOH aquoso. Isto pode ser proporcionado pelo uso de um medidor de pH junto com um circuito de retroinformação que controla a adição de hidróxido de sódio.

[0021] Podem ser usados outros meios para manter o pH na faixa de 8 a 11 durante o tratamento, como a aplicação de resinas de troca iônica.

[0022] De maneira ideal, o pH é constante e impedido de diminuir durante o tratamento do material de celulose na presença do catalisador de manganês antes do enxágue. Entretanto, isto é praticamente difícil de realizar, porém, na realidade a alteração de pH pode ser minimizada em uma alteração de pH de 0,2 em um ambiente industrial.

[0023] De preferência, o pH da solução aquosa é impedido de diminuir mais de 1 unidade de pH durante o tratamento do material de celulose na presença do catalisador de manganês antes do enxágue, mais preferencialmente, 0,7 unidades de pH, ainda mais preferencialmente, 0,4 unidades de pH.

[0024] Avaliar-se-á que quanto menor forem as tolerâncias de pH, maior será o custo do tratamento.

Material de celulose

[0025] Este material pode ser encontrado, por exemplo, em algodão, polpa de madeira, palha e cânhamo. De preferência, o material de celulose tratado é a polpa de madeira ou algodão, mais preferencialmente, algodão.

[0026] O algodão cru (produzido em descaroçadeira de algodão) tem a cor marrom escuro devido ao pigmento natural da planta. As indústrias de

algodão e têxtil reconhecem a necessidade de branqueamento do algodão antes de seu uso em produtos têxteis e outras áreas. O objetivo do branqueamento de tais fibras de algodão é remover as impurezas naturais e casuais decorrentes da produção paralela de material substancialmente mais branco.

[0027] A polpa de madeira produzida para a fabricação de papel ou contém a maior parte da lignina originalmente presente e é, então, chamada de polpa mecânica ou foi primordialmente deslignificada, como na polpa química. Diferentes fontes de polpa de madeira podem ser encontradas, como polpa de madeira mole, por exemplo, proveniente de abetos, ou polpa de madeira dura, por exemplo, proveniente de bétula ou eucalipto. A polpa mecânica é usada em papel jornal e muitas vezes é mais amarela que o papel produzido a partir da polpa química. Ademais, o papel produzido a partir da polpa mecânica tende a amarelar devido à oxidação induzida por luz ou temperatura. Embora em relação à produção de polpa mecânica os processos de branqueamento suaves sejam aplicados para produzir a polpa química que tem uma alta brancura, diversos processos de branqueamento e deslignificação são aplicados.

[0028] Os branqueadores amplamente aplicados incluem cloro, peróxido de hidrogênio dióxido de cloro e ozônio.

[0029] Os materiais mencionados acima são discutidos no documento WO 2006/125517.

[0030] O método também é aplicável em aplicações de lavagem de roupa tanto em ambientes domésticos como industriais. O método é particularmente aplicável às máquinas de lavar roupa domésticas ou industriais que têm capacidades de controlar o pH durante os processos de lavagem, como descritos em US2006/0054193, US2005-0252255, e US2005-0224339. O método é mais particularmente aplicável ao branqueamento de manchas encontradas no pano de algodão branco institucional, como os encontrados em presídios e hospitais.

Sistema não tamponado

[0031] A solução aquosa não é tamponada. Nesse sentido, a solução aquosa não contém um tampão inorgânico, por exemplo, carbonato, fosfato e borato. Entretanto, pode-se atribuir ao sequestrante orgânico e ao peróxido de hidrogênio uma certa capacidade de tamponagem, porém, isto não deve ser considerado como tamponagem dentro do contexto da presente invenção. Mais preferencialmente, a solução aquosa não é tamponada a não ser pelo sequestrante orgânico e pelo peróxido de hidrogênio.

Catalisador de metal de transição

[0032] Os documentos EP 0458397 e EP 0458398 descrevem o uso de complexos de manganês 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano ($\text{Me}_3\text{-TACN}$) como catalisadores de branqueamento e oxidação e o uso em processos de branqueamento de papel/polpa e branqueamento de produtos têxteis. O 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano ($\text{Me}_3\text{-TACN}$) foi usado na lavagem de louça em máquinas de lavar louças automáticas, SUN™, e também foi usado em uma composição detergente para lavanderia, OMO Power™. O ligante ($\text{Me}_3\text{-TACN}$) é usado sob a forma de seu complexo de metal de transição de manganês, sendo que o complexo tem um contra-íon que evita a deliquescência do complexo. O contra-íon para os produtos comercializados que contêm manganês $\text{Me}_3\text{-TACN}$ é o PF_6^- . O sal $\text{Me}_3\text{-TACN PF}_6^-$ tem uma solubilidade em água de 10,8 g por litro a 20°C. De maneira adicional, o contra-íon-perclorato (ClO_4^-) é aceitável deste ponto de vista, devido à sua capacidade de proporcionar um manganês $\text{Me}_3\text{-TACN}$ que não absorve água a níveis apreciáveis. Entretanto, devido às propriedades explosivas potenciais dos complexos de perclorato de metal de transição, os compostos que contêm perclorato não são preferidos. Faz-se referência à patente US 5.256.779 e EP 458397, ambas em nome da Unilever. Uma vantagem dos contra-íons PF_6^- e ClO_4^- para o complexo de manganês $\text{Me}_3\text{-TACN}$ consiste no fato de que o complexo pode ser facilmente purificado através da cristalização e recristalização da água. Além disso, os sais não deliquescentes permitem o

processamento, por exemplo, esmirelhamento dos cristais, e armazenamento de um produto que contém o manganês $\text{Me}_3\text{-TACN}$. Ademais, estes ânions proporcionam complexos de metal estável em armazenamento. Para facilitar a síntese de manganês $\text{Me}_3\text{-TACN}$ os contra-íons solúveis em água altamente deliquescentes são usados, porém, estes contra-íons são substituídos por contra-íons não deliquescentes e muitos menos solúveis em água no final da síntese. Durante esta troca de contra-íon e purificação por cristalização resulta em perda de produto. Uma desvantagem de usar PF_6^- como um contra-íon é o seu custo significativamente mais elevado quando comparado com outros ânions altamente solúveis.

[0033] Embora o catalisador de metal de transição de manganês usado possa ser não deliquescente pelo uso de contra-íons, como PF_6^- ou ClO_4^- , é preferido para os substratos industriais que o complexo de metal de transição seja solúvel em água. Prefere-se que o metal de transição pré-formado esteja sob a forma de sal, de modo que o mesmo tenha uma solubilidade em água de pelo menos 50 g/l a 20°C. Os sais preferidos são aqueles de cloro, acetato, sulfato e nitrato. Estes sais estão descritos no documento WO 2006/125517.

[0034] O catalisador de metal de transição pré-formado pode ser adicionado em um lote, múltiplas adições ou como um fluxo contínuo. O uso de um fluxo contínuo é particularmente aplicável aos processos contínuos.

[0035] De preferência, R1, R2, R3, e R4 são independentemente selecionados a partir de: H e Me. Mais preferencialmente, o catalisador de manganês é derivado de um ligante selecionado a partir do grupo que consiste em 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano ($\text{Me}_3\text{-TACN}$) e 1,2,-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclono-n-1-il)-etano ($\text{Me}_4\text{-DTNE}$).

[0036] O sal catalisador de metal de transição pré-formado é, de preferência, um complexo de Mn(III) ou Mn(IV) dinuclear possuindo pelo menos uma ponte de O_2^- .

Materiais de Alteração de pH

[0037] O pH do ambiente aquoso do material de celulose pode ser prontamente alterado através da adição de ácido ou base. Os exemplos adequados de ácidos são ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido acético. Os exemplos adequados de bases são hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e carbonato de sódio. Os componentes ácidos e básicos são preferencialmente adicionados como soluções aquosas, de preferência, soluções aquosas diluídas.

Sequestrante orgânico

[0038] De preferência, a solução aquosa compreende de 0,01 a 10 g/l de um sequestrante orgânico, o sequestrante sendo selecionado a partir de: um sequestrante de aminofosfonato e um sequestrante de carboxilato. Isto é particularmente preferido para o caso em que o material de celulose é algodão.

[0039] O sequestrante é um sequestrante de aminofosfonato ou um sequestrante de carboxilato. De preferência, o sequestrante é um sequestrante de aminofosfonato ou um sequestrante de aminocarboxilato.

[0040] A seguir, encontram-se os exemplos preferidos de sequestrantes de aminofosfonato: nitrilo trimetileno fosfonatos, etileno-diamina-N,N,N',N'-tetra (metileno fosfonatos) (Dequest 204) e dietileno-triamina-N,N,N',N'',N''-penta (metileno fosfonatos) (Dequest 206), mais preferencialmente, dietileno-triamina-N,N,N',N'',N''-penta (metileno fosfonatos). Os versados na técnica ficarão cientes que existem diferentes tipos de cada Dequest, por exemplo, como ácido fosfônico ou como sais de sódio ou qualquer mistura destes.

[0041] A seguir, encontram-se os exemplos preferidos de sequestrantes de aminocarboxilato: ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), ácido N-hidroxi-etilenodiaminotetracético (HEDTA), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido N-hidroxi-etilaminodiacético, ácido N-hidroxi-etilaminodiacético, ácido glutâmico diacético, iminodissuccinato de sódio, ácido dietilenotriaminapentaacético (DTPA), ácido etilenodiamina-N,N'-dissuccínico (EDDS), ácido metilglicinodiacético (MGDA), e ácido alanina-N,N'-diacético. Um sequestrante de aminocarboxilato preferido é o ácido dietilenotriaminapentaacético (DTPA).

[0042] Os sequestrantes também podem ter a forma de seus sais, por exemplo, sais de metal alcalino, metal alcalino terroso, amônio, ou amônio substituído. De preferência, o sequestrante está na forma ácida livre, ou sal de sódio ou magnésio.

[0043] Os exemplos de sequestrantes de carboxilato são policarboxilatos que contêm dois grupos carbóxi que incluem os sais solúveis em água de ácido succínico, ácido malônico, ácido (etilenodióxi) diacético, ácido maléico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrônico e ácido fumárico, assim como, os carboxilatos de éter. Os policarboxilatos que contêm três grupos carbóxi incluem, em particular, os citratos, aconitratos e citraconatos solúveis em água, assim como, derivados de succinato, tais como, carboximetiloxisuccinatos. Os policarboxilatos que contêm quatro grupos carbóxi incluem oxidissuccinatos descritos na patente britânica GB 1.261.829, 1,1,2,2-etano tetracarboxilatos, 1,1,3,3-propano tetracarboxilatos e 1,1,2,3-propano tetracarboxilatos. Os policarboxilatos que contêm substituintes de sulfo incluem os derivados de sulfossuccinatos descritos nas patentes números britânicas GB 1.398.421 e GB 1.398.422 e na patente US 3.936.448, e os citratos sulfonados pirolisados descritos na patente número GB 1.439.000.

[0044] Os policarboxilatos que contêm quatro grupos carbóxi incluem oxidissuccinatos descritos na patente número GB 1.261.829, 1,1,2,2-etano tetracarboxilatos, 1,1,3,3-propano tetracarboxilatos e 1,1,2,3-propano tetracarboxilatos.

[0045] Outros sais orgânicos solúveis em água adequados são os ácidos policarboxílicos homo- ou co-poliméricos ou seus sais em que o ácido policarboxílico compreende pelo menos dois radicais carboxila separados uns dos outros por no máximo dois átomos de carbono. Os polímeros do último tipo são descritos no documento GB-A-1.596.756. Exemplos de tais sais são poliácridatos com peso molecular de 2000 a 5000 e seus copolímeros com anidrido maléico, sendo que tais copolímeros têm um peso molecular de 20.000 a 70.000, especialmente, cerca de 40.000.

[0046] Também, os polímeros de policarboxilato copoliméricos que, pelo menos formalmente, são formados de um ácido policarboxílico insaturado, tais como, ácido maléico, ácido citracônico, ácido itacônico e ácido mesacônico como o primeiro monômero, e um ácido monocarboxílico insaturado, tal como, ácido acrílico ou um alfa ácido acrílico -C₁-C₄ alquila como o segundo monômero. Tais polímeros estão disponíveis junto a BASF sob o nome comercial Sokalan® CP5 (forma neutralizada), Sokalan® CP7, e Sokalan® CP45 (forma ácida).

[0047] Os sequestrantes mais preferidos são Dequest 2066 ou DTPA.

Tensoativo

[0048] Prefere-se que o método de branqueamento seja conduzido na presença de um tensoativo. O uso de tensoativos, por exemplo, ajuda a remover os materiais cerosos encontrados no algodão. Para substratos que se originam da polpa de madeira, os substratos hidrofóbicos não são encontrados e, portanto, a necessidade de tensoativos no processo de tratamento não é preferida. Em relação a isto, prefere-se que um tensoativo esteja presente na faixa de 0,1 a 20 g/l, de preferência, 0,5 a 10 g/l. Prefere-se que o tensoativo seja um tensoativo não iônico e, mais preferencialmente, biodegradável.

EXPERIMENTO

Experimento 1: controle pH através da adição contínua de solução de NaOH durante o processo de branqueamento

[0049] O algodão cru com um valor de brancura Berger de 5,5 +/- 1,0 foi tratado da seguinte maneira: 6 gramas do algodão foram imersos em um béquer de vidro com temperatura controlada em uma solução de 60 ml (razão pano/liquor de 1/10) contendo 20 µM de [Mn₂O₃(Me₃-TACN)₂] (PF₆)₂.H₂O, 2,3% H₂O₂ (igual a 6,66 ml (35%)/l; p/p em relação ao algodão), 0,4 g/l H5-DTPA (exemplo Akzo-Nobel; nome comercial Dissolvine D50; pureza de 50%), valor de pH ajustado ao nível desejado (após a correção de diferenças de temperatura), 2 g/l Sandoclean PCJ (exemplo Clariant).

[0050] Gotas de NaOH (1M) foram adicionadas para manter o pH (dentro de 0,2 unidades de pH), durante 30 minutos, de soluções agitadas a 75 a 80°C. O pH foi monitorado com um medidor de pH. Subsequentemente, as amostras de algodão foram enxaguadas com 2 a 3 litros de água quente desmineralizada (80°C), então, lavadas com quantidades abundantes de água desmineralizada, centrifugadas em uma centrífuga durante 3 minutos e secas de um dia para o outro sob condições ambientes. As propriedades ópticas dos panos foram, então, medidas usando um espectrofotômetro Minolta CM-3700d, que usa os valores L, a, b, que são convertidos em valores de Brancura Berger.

[0051] Os valores da brancura são expressos em unidades Berger. A fórmula de brancura Berger é fornecida abaixo:

$$B_{\text{berger}} = Y + a \cdot Z - b \cdot X, \text{ onde } a = 3,448 \text{ e } b = 3,904.$$

[0052] Os valores X, Y, Z são as coordenadas do ponto acromático. Os resultados dos experimentos são fornecidos na Tabela 1

Tabela 1: Os resultados de brancura (Berger) obtidos usando 20 microns $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2] (\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em uma solução não tamponada com 0,2 g/l de DTPA a 80°C durante 30 minutos.

pH (inicial)	pH (final)	Bb	SD
9,75	7,3	51,0	0,4
10,0	9,5	63,1	0,8

[0053] Os resultados mostrados na Tabela 1 indicam que quando o pH é controlado (entrada 2), o efeito alvejante é muito maior do que quando é permitido que o pH caia abaixo de 8,0. Como uma comparação, o desempenho alvejante na ausência do catalisador de manganês mostra 41,0 Bb (pH 10) sob estas condições. Sem adição de DTPA, na presença do catalisador a brancura é de cerca de 10 Bb mais baixo que o sistema com DTPA.

Experimento 2: Controle de pH ao pré-tratar o algodão com NaOH/H₂O₂ sem o catalisador e, então, reduzir o pH até um nível ótimo e adicionar o catalisador.

[0054] O algodão cru com um valor de Brancura Berger de 5,5 +/- 1,0 foi tratado da seguinte maneira: 6 gramas do algodão foram imersos em um béquer de vidro com temperatura controlada em uma solução de 60 ml (razão pano/liquor de 1/10) contendo 0,5 g/l de DTPA, 2 g/l de Sandoclean PCJ, 2,3% H_2O_2 (igual a 6,66 ml (35%)/l; p/p em relação ao algodão), durante 15 minutos a 75°C. Subsequentemente, ácido sulfúrico foi adicionado (1M) até o pH desejado, seguido por 20 μM de $[Mn_2O_3(Me_3-TACN)_2] (PF_6)_2 \cdot H_2O$ e a mistura deixada por 15 minutos com agitação contínua. Nenhuma solução de NaOH foi adicionada durante o processo de branqueamento na presença do catalisador. Após o tempo determinado, os panos foram lavados e secos, conforme exemplificado acima. Os valores da brancura são expressos em unidades Berger, conforme definido acima.

[0055] Os resultados são fornecidos na Tabela 2.

Tabela 2: Os resultados de brancura (Berger) obtidos usando 20 μM $[Mn_2O_3(Me_3-TACN)_2] (PF_6)_2 \cdot H_2O$ em uma solução não tamponada com 0,2 g/l de DTPA a 75°C durante 15 minutos, após permitir que os panos fossem pré-tratados com NaOH/ H_2O_2 durante 15 minutos a 75°C (entrada 1) versus adição do catalisador no início do experimento de alveamento em pH 9,75.

pH (etapa 1)	pH (etapa 2)	pH (final)	Bb	SD
11	10	9,4	60,0	0,0
9,75		7,6	51,0	0,4

[0056] Os resultados na Tabela 2 indicam que a etapa de pré-tratamento oferece uma grande vantagem nos resultados de alveamento, quando comparada com o experimento comparativo em que se permite que o catalisador alveje o substrato que começa a partir de pH 10 sem a etapa de pré-tratamento (entrada 2). Como um experimento comparativo, o branqueamento dos panos em pH 11 sem catalisador, rendeu um pH final de 9,9 e 51,0 (0,9 SD) pontos Bb.

Experimento 3: Começo em pH 10,9, permitindo a redução de pH durante a reação de alvejamento.

[0057] Um lote de algodão cru com um valor de Brancura Berger 0 foi tratado da seguinte maneira: 6 gramas do algodão foram imersos em um béquer de vidro com temperatura controlada em uma solução de 60 ml (razão pano/liquor de 1/10) contendo 10 μ M de $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2,3% H_2O_2 (igual a 6,66 ml (35%)/l; p/p em relação ao algodão), 0,4 g/l H5-DTPA (exemplo Akzo-Nobel; nome comercial Dissolvine D50; pureza de 50%) e 2 g/l Sandoclean PCJ (exemplo Clariant). A temperatura do experimento foi de 77°C.

[0058] O pH da água contendo Sandoclean, Na5DTPA, algodão e a quantidade apropriada de NaOH foi determinada em temperatura ambiente, aquecida a 77°C, o valor de pH foi monitorado e, então, peróxido de hidrogênio foi adicionado. Então, uma correção na adição de peróxido de hidrogênio foi feita adicionando-se NaOH extra. Então, o catalisador foi adicionado e deixado durante 30 minutos sob agitação. Os panos foram, então, enxaguados e lavados, conforme descrito acima. O pH da solução após o estágio de branqueamento foi determinado após permitir que a solução resfriasse a temperatura ambiente. Como um experimento comparativo para determinar o efeito do composto de manganês-triazaciclononano, nenhum catalisador foi adicionado. Os resultados são fornecidos na tabela abaixo. Os valores da brancura são expressos em unidades Berger, conforme definido acima.

Tabela 3

	pH (inicial)	pH (final)	Bb	SD
Sem catalisador	10,7	9,6	51,5	0,6
Com catalisador	10,7	9,7	57,6	0,7

[0059] Os resultados mostrados na tabela indicam que neste pH o efeito do catalisador é significativo, comparado com o experimento de referência.

Reivindicações

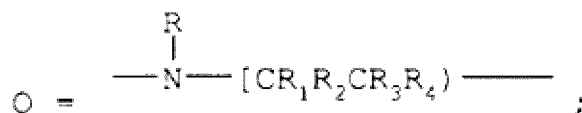
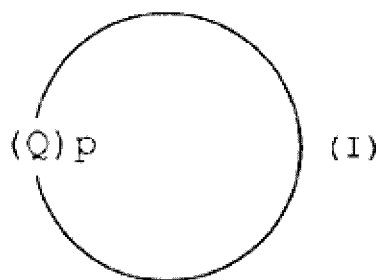
1. Método de branqueamento de um material de celulose, **caracterizado** pelo fato de que compreende a etapa de:

tratamento do material de celulose com uma solução aquosa não tamponada, sendo que a solução aquosa tendo um pH inicial de 8 a 11, em que a solução aquosa compreende:

(i) um catalisador de metal de transição pré-formado, o catalisador de metal de transição presente em uma concentração de 0,1 a 100 μM , e

(ii) de 5 a 1500 mM de peróxido de hidrogênio,

onde que o pH da solução aquosa é mantido dentro de uma janela de operação, de modo que o pH inicial não diminua mais que 1,5 unidades de pH durante o tratamento do material de celulose na presença do catalisador antes de enxágue e, o catalisador de metal de transição pré-formado é um complexo de um catalisador de metal de transição de Mn(III) ou Mn(IV) mononuclear ou dinuclear, em que o ligante do catalisador de metal de transição tem a fórmula (I):



em que:

p é 3;

R é selecionado de forma independente a partir de: hidrogênio, C₁-C₆-alquila, CH₂CH₂OH e CH₂COOH, ou um dos R é ligado ao N de outro Q através de uma ponte de etileno;

R1, R2, R3 e R4 são independentemente selecionados a partir de: H, C₁-C₄-alquila, e C₁-C₄-alquilhidróxi, sendo que o pH da solução aquosa é mantido dentro da janela de operação de 1,5 unidades de pH através de um processo selecionado a partir de:

- a) o material de celulose é primeiramente tratado com NaOH em pH de 11 a 12 durante 2 a 120 minutos a uma temperatura na faixa de 50 a 110°C sem a presença do catalisador de manganês, sendo que após isso, o pH é reduzido a uma faixa de pH de 9 a 11 e adicionalmente tratado na presença do catalisador de manganês durante 2 e 60 minutos a 50 a 110°C, sendo que o peróxido de hidrogênio é adicionado durante o primeiro tratamento com NaOH e/ou quando o catalisador de manganês está presente;
- b) o material de celulose é tratado em um pH na faixa de 10 a 11 com sequestrante, H₂O₂, NaOH e o catalisador de manganês, enquanto permite que o pH seja reduzido naturalmente como uma consequência do alvejamento; e
- c) o material de celulose é tratado com sequestrante, H₂O₂, NaOH e o catalisador de manganês, enquanto mantém o pH na faixa de 8 a 11 através da adição de NaOH aquoso.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que R1, R2, R3, e R4 são, independentemente, selecionados a partir de: H e Me.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador é derivado de um ligante selecionado a partir do grupo que consiste em 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me₃-TACN) e 1,2,-bis-(4,7,-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-il)-etano (Me₄-DTNE).

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que o sal do catalisador de metal de transição pré-formado é um complexo de Mn(III) ou Mn(IV) dinuclear com pelo menos uma ponte O²⁻.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que a solução aquosa compreende de 0,01 a 10 g/l de um sequestrante orgânico, em que o sequestrante é selecionado a partir de: um sequestrante de aminofosfonato e um sequestrante de carboxilato.
6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que o sequestrante é selecionado a partir de: um sequestrante de aminofosfonato e um sequestrante de aminocarboxilato.
7. Método, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de que o sequestrante é selecionado a partir de: Dietileno triamina-N, N, N', N'', N''-penta (metilenofosfonatos) e ácido dietilenotriaminopentaacético.
8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de que a solução aquosa compreende de 5 a 100 mM de peróxido de hidrogênio.
9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado** pelo fato de que o pH inicial da solução está entre 9 e 10,5.
10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** pelo fato de que o material de celulose é algodão e é tratado primeiramente com NaOH e peróxido de hidrogênio com pH 11 a 12 durante 2 e 120 minutos a uma temperatura na faixa de 50 a 110°C sem a presença de um catalisador, sendo que após isso, o pH é reduzido para um pH entre 9 e 11 e adicionalmente branqueado na presença de catalisador entre 2 e 60 minutos a 50 a 110°C.
11. Método, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que a primeira etapa dura entre 5 e 40 minutos a 60 a 90°C e a segunda etapa contendo o catalisador dura entre 5 e 40 minutos a 60 a 90°C.
12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, **caracterizado** pelo fato de que um medidor de pH é usada para monitorar o pH do ambiente de material de celulose junto com um circuito de retroalimentação que controla a adição de ácido ou base no material para manter o pH dentro da janela.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de que a janela tem 1 unidade de pH.