



**Ana Filipa Pereira
Amorim**

**Utilização da pasta ao sulfito ácido para
processamento químico**



**Ana Filipa Pereira
Amorim**

**Utilização da pasta ao sulfito ácido para
processamento químico**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Engenheiro António Fernando dos Santos Prates, Responsável do Departamento Laboratório e Ambiente da empresa CAIMA- Indústria de celulose S.A.

Dedico este trabalho aos meus pais, por todo o esforço económico para me manter a estudar, pelo amor e carinho que sempre me dedicaram e pelo apoio em alturas mais desesperadas. Dedico também este trabalho à minha avó, pelo apoio que sempre me deu e por me ter ajudado a criar.

O júri

Presidente

Prof. Carlos Manuel Santos da Silva

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Dmitry Viktorovitch Evtyugin

Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Engº. António Fernando dos Santos Prates

Responsável do Departamento Laboratório e Ambiente da empresa Caima – Indústria de celulose S.A.

Engº. José Luís Amaral

Diretor de I&D tecnológico do Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ)

Agradecimentos

Desde o início desta longa caminhada até ao final quero agradecer aos que me apoiaram desde o início e aos que me ajudaram principalmente neste último ano.

Posto isto, quero agradecer ao professor Dmitry pela sua disponibilidade em ajudar sempre que necessário, o que foi crucial para a elaboração deste trabalho. Quero agradecer à Eng.^a Ana Caço e pela ajuda prestada no início deste trabalho.

Quero também agradecer aos trabalhadores da CAIMA S.A. pela forma como me acolheram na fábrica, nomeadamente, quero agradecer ao Sr^o Eng.^o António Prates pela sua disponibilidade em ajudar, apesar de todos os outros compromissos que tem diariamente, quero agradecer ao Sr^o António Pedro, à Eng.^a Margarida, à Carla Vitorino, ao Alexandre Mota, ao Sr^o Eduardo e ao João por toda a ajuda que me deram durante estes meses e por fim e não menos importante, quero agradecer à Dr. Raquel pela prontificação em ajudar. Agradeço aos meus colegas de universidade mais próximos, nomeadamente, ao Tiago Portela, à Bianca Creanady, à Neusa Fojos, à Joana Margarida e ao Jacinto Da Veja pelas confidências prestadas durante estes anos, pela ajuda mútua e pela amizade construída.

Às minhas amigas de sempre, à Catarina Pereira, à Liliana, à Cecília Carvalho e à Preciosa Silva que me apoiaram de forma condicional, apesar de algumas delas pelas circunstâncias encontrarem-se mais afastadas.

E por fim e sem menos importância quero agradecer aos meus pais e à minha avó por todos os sacrifícios que tiveram de fazer por mim, pela minha formação académica, por aturarem as minhas fazes de má disposição e de desespero, tendo sido os pilares desta minha jornada de sete anos. Quero agradecer também ao Fábio Daniel por todo o apoio que me deu nestes últimos anos de curso.

Quero agradecer também aos meus familiares da parte da minha mãe pelo apoio dado numa fase muito complicada vivida na minha casa, no segundo ano de universidade.

Palavras-chave

Pasta solúvel, derivados celulósicos, cozimento ao sulfito, α -celulose, pentosanas, número de cobre

Resumo

O aumento contínuo da procura de algodão no mercado internacional e a concorrência com os polímeros derivados do petróleo levaram à rápida adaptação das empresas para a produção de pasta solúvel que vai servir de substituinte do algodão para a produção de derivados celulósicos.

Associado à produção de pasta solúvel é necessária a sua caracterização, posto isto, o teor de pentosanas, o número de cobre e a reatividade são parâmetros de qualidade de suma importância na caracterização da pasta solúvel, como tal pretende-se a implementação destes e a caracterização da pasta CAIMA. Pretende-se também estudar o efeito das condições processuais na pasta final e a comparação das características da pasta CAIMA com as características de algumas pastas da concorrência.

Na implementação dos métodos uma das etapas é a intercomparação laboratorial, esta etapa foi efetuada quando foi possível.

Por fim, pretende-se testar a performance da pasta produzida na CAIMA no fabrico de acetatos de celulose. Obteve-se um acetato de celulose com grau de substituição de 2,96, que pode ser utilizado na produção de tecidos.

Keywords

Dissolving pulp, cellulose derivatives, sulphite cooking, α -cellulose, pentosans, copper number

Abstract

The continuous increase in the demand for cotton in the international market and compete with derived from oil polymers led to rapid adaptation of companies to produce dissolving pulp that will serve as a substituent of cotton for the production of cellulose derivatives.

Associated with the production of dissolving pulp its characterization is necessary, hereupon, the pentosan content, the copper number and reactivity quality parameters are extremely important in the characterization of dissolving pulp, is intend to implement these and characterization of CAIMA pulp. It's also intended to study the effect of process conditions on the final dissolving pulp and compare the characteristics of CAIMA dissolving pulp with the characteristics of some competitions pulps.

In the implementation of the methods one of the steps is the inter-laboratory comparison; this step was made when it was possible.

Finally, it is intended to test the performance of the pulp produced in CAIMA in the manufacture of cellulose acetate. Was obtained a cellulose acetate with substitution degree of 2.96, which can be used in the production of tissues.

Índice

Índice.....	XV
Índice de Figuras.....	XVII
Índice de Tabelas	XXI
Índice de Equações	XXIII
Índice de Símbolos e Abreviaturas.....	XXV
Introdução.....	1
1.Revisão Bibliográfica	3
1.1.Indústria da pasta e do papel.....	3
1.2.Cozimento.....	3
1.2.1.Processo ao sulfito	3
1.2.1.1.Descrição generalizada do processo	6
1.2.1.2.Química envolvida no cozimento	7
1.3.Branqueamento	9
1.3.1.Estágio O	11
1.3.2.Estágio P.....	12
1.3.3.Estágio E.....	13
1.4.Derivados de celulose.....	13
1.4.1.Produção de Celulose Regenerada (Viscose).....	16
1.4.2.Acetatos de Celulose	17
1.4.3.Nitratos de Celulose	19
1.4.4.Carboximetilcelulose (CMC).....	21
1.4.4.Celulose microcristalina.....	22
2.Procedimento Experimental.....	23
2.1.Determinação do teor de matéria seca.....	23
2.2.Síntese do acetato de celulose	24
2.2.1.Produção do acetato de celulose	24
2.2.2.Determinação do grau de substituição (DS) do acetato de celulose	25
2.2.2.1Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	26
2.3.Determinação do conteúdo de Pentosanas	27

2.4.Número de Cobre.....	29
2.4.1.Determinação do número de cobre baseada na TAPPI 430	29
2.4.1.1Determinação do teor de cinzas	30
2.4.2.Determinação do número de cobre baseada no método 2 da norma NFT 12	31
2.5.Reatividade de Fock	32
3.Apresentação e discussão de resultados	35
3.1.Teor de Pentosanas	35
3.1.1.Implementação do método de determinação do teor de pentosanas	37
3.2.Número de Cobre.....	39
3.2.1.Número de cobre determinado baseando-se na TAPPI 430.....	39
3.2.2.Determinação do número de cobre baseado no método 2 da NFT 12 – 004	40
3.3.2.1.Implementação do método de determinação do número de cobre	41
3.3.Reatividade de Fock	42
3.4.Caraterização da pasta CAIMA.....	43
3.4.1.Pastas da concorrência	44
3.5.Efeito das condições processuais nas caraterísticas da pasta final.....	45
3.6.Síntese e caraterização do acetato de celulose	53
3.6.1.Análise de Espetro de Infravermelhos (FTIR).....	55
4.Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	57
5.Referências bibliográficas.....	59
A.Apêndices.....	63

Índice de Figuras:

Figura 1.1 – Percentagem do ião bissulfito versus pH.....	5
Figura 1.2 – Processo de produção de pasta crua efetuado no CAIMA.....	7
Figura 1.3 – Reação de sulfonação da lenhina.....	8
Figura 1.4 – Reação de condensação da lenhina.....	9
Figura 1.5 – Processo de branqueamento para uma sequência TCF utilizado na CAIMA S.A.....	11
Figura 1.6 – Esquema de produção da viscosa.....	17
Figura 1.7 – Esquema de produção de acetatos de celulose.....	19
Figura 1.8 – Esquema de produção de nitratos de celulose.....	20
Figura 1.9 – Esquema de produção de CMC.....	21
Figura 2.1 – Esquema de montagem para a determinação do grau de substituição do acetato de celulose	26
Figura 2.2 – Montagem utilizada na determinação do teor de pentosanas	28
Figura 2.3 – Banho termoestático a 100°C.....	30
Figura 2.4 – Mistura reacional a agitar 3h.....	32
Figura 2.5 – A mistura reacional em refluxo.....	33
Figura 3.1 – Desidratação intramolecular em meio ácido das pentoses.....	35
Figura 3.2 – Reação do bromo com o furfural.....	36
Figura 3.3 – Viscosidade em função do SO ₂ verdadeiramente livre no licor de cozimento.....	45
Figura 3.4 – Viscosidade em função do óxido de magnésio no licor de cozimento.....	45
Figura 3.5 – Médias mensais do R10, R18 e α-celulose ao longo dos anos de 2012 e 2013.....	46
Figura 3.6 – R10 em função do SO ₂ verdadeiramente livre no licor de cozimento.....	46
Figura 3.7 – R10 em função do óxido de magnésio no licor de cozimento.....	46
Figura 3.8 – R18 em função do SO ₂ verdadeiramente livre no licor de cozimento.....	47
Figura 3.9 – μK em função do óxido de magnésio no licor de cozimento.....	47
Figura 3.10 – μK em função do SO ₂ verdadeiramente livre no licor de cozimento.....	47
Figura 3.11 – Kappa em função do SO ₂ verdadeiramente livre no licor de cozimento.....	48
Figura 3.12 – Kappa em função do óxido de magnésio no licor de cozimento.....	48
Figura 3.13 – Viscosidade em função da temperatura no estágio E _{OP}	49
Figura 3.14 – Viscosidade em função da carga de H ₂ O ₂ no estágio E _{OP}	49
Figura 3.15 – Viscosidade em função da carga de NaOH no estágio E _{OP}	50

Figura 3.16 – Viscosidade em função da temperatura no estágio E_p para diferentes cargas de peróxido.....	50
Figura 3.17 – R18 em função da carga de NaOH no estágio E_{OP}	50
Figura 3.18 – R18 em função da temperatura no estágio E_p	51
Figura 3.19 – R18 em função da carga de H_2O_2 no estágio E_p	51
Figura 3.20 – μK em função da carga de H_2O_2 no estágio E_{OP}	51
Figura 3.21 – μK em função da carga de NaOH no estágio E_{OP}	52
Figura 3.22 – Teor de pentosanas em função da carga de H_2O_2 no estágio E_p	52
Figura 3.23 – Representação esquemática do mecanismo de acetilação em solução	53
Figura 3.24 – Representação esquemática do mecanismo de obtenção de grupos sulfónicos	53
Figura 3.25 – Celulose após a sua ativação numa solução heterogénea.....	54
Figura 3.26 – Acetato de celulose em água no primeiro ensaio	54
Figura 3.27 – Espetro de Infravermelho para o Acetato de celulose obtido no 2º Ensaio	55
Figura IV.1 – Representação do nº Cu em função do teor de pentosanas, R10 e R18.....	69
Figura VII.1 – Viscosidade ao longo do ano de 2012 e 2013	74
Figura VII.2 – Viscosidade em função da temperatura do licor de cozimento.....	75
Figura VII.3 – Viscosidade em função do Kappa após o cozimento.....	75
Figura VII.4 – R10 em função da temperatura do licor de cozimento.....	75
Figura VII.5 – R18 em função da temperatura do licor de cozimento.....	76
Figura VII.6 – R18 em função do óxido de magnésio no licor de cozimento.....	76
Figura VII.7 – R18 em função do Kappa após o cozimento.....	76
Figura VII.8 – α – celulose em função da temperatura do licor de cozimento.....	77
Figura VII.9 – α – celulose em função do SO_2 verdadeiramente livre no licor de cozimento.....	77
Figura VII.10 – α – celulose em função do óxido de magnésio no licor de cozimento.....	77
Figura VII.11 – α – celulose em função do Kappa da pasta após o cozimento.....	77
Figura VII.12 – Micro-Kappa em função da temperatura do licor de cozimento.....	78
Figura VII.13 – Kappa em função da temperatura do licor de cozimento.....	78
Figura VII.14 – Teor de pentosanas em função da temperatura do licor de cozimento.....	78
Figura VII.15 – Teor de pentosanas em função do SO_2 verdadeiramente livre no licor de cozimento.....	79
Figura VII.16 – Teor de pentosanas em função do óxido de magnésio no licor de cozimento.....	79
Figura VII.17 – Teor de pentosanas em função do Kappa após o cozimento.....	79
Figura VII.18 – Viscosidade em função da carga de H_2O_2 no estágio E_p	79

Figura VII.19 – Viscosidade em função da carga de NaOH no estágio E_p	80
Figura VII.20 – R18 em função da temperatura no estágio E_{OP}	80
Figura VII.21 – R18 em função da carga de H_2O_2 no estágio E_{OP}	80
Figura VII.22 – R18 em função da carga de NaOH no estágio E_p	81
Figura VII.23 – α – celulose em função da carga de NaOH no estágio E_{OP}	81
Figura VII.24 – α – celulose em função da temperatura no estágio E_p	81
Figura VII.25 – α – celulose em função da carga de H_2O_2 no estágio E_p	82
Figura VII.26 – α – celulose em função da carga de NaOH no estágio E_p	82
Figura VII.27 – α – celulose em função da temperatura no estágio E_{OP}	82
Figura VII.28 – α – celulose em função da carga de H_2O_2 no estágio E_{OP}	82
Figura VII.29 – μK em função da temperatura no estágio E_{OP}	83
Figura VII.30 – μK em função da temperatura no estágio E_p	83
Figura VII.31 – μK em função da carga de H_2O_2 no estágio E_p	83
Figura VII.32 – μK em função da carga de NaOH no estágio E_p	83
Figura VII.33 – Teor de pentosanas em função da carga de NaOH no estágio E_{OP}	84
Figura VII.34 – Teor de pentosanas em função da temperatura no estágio E_p	84
Figura VII.35 – Teor de pentosanas em função da carga de NaOH no estágio E_p	84
Figura VII.36 – Teor de pentosanas em função da temperatura no estágio E_{OP}	84
Figura VII.37 – Teor de pentosanas em função da carga de H_2O_2 no estágio E_{OP}	85

Índice de Tabelas:

Tabela 1.1 – Métodos do processo ao sulfito e as suas condições de processamento	4
Tabela 1.2 – Agentes de branqueamento utilizados atualmente	10
Tabela 1.3 – Características da pasta solúvel para a produção de derivados celulósicos.....	16
Tabela 1.4 – Representação dos vários tipos de aplicações dos acetatos de celulose consoante o seu GS.....	18
Tabela 1.5 – Representação dos vários tipos de nitratos de celulose.....	20
Tabela 3.1 – Médias dos resultados obtidos e comparação com os resultados interlaboratoriais.....	37
Tabela 3.2 – Resultados obtidos no cálculo da precisão do método de determinação do teor de pentosanas.....	38
Tabela 3.3 – Resultados obtidos para o número de cobre pela TAPPI 430.....	40
Tabela 3.4 – Médias dos resultados obtidos e comparação com os resultados interlaboratoriais.....	41
Tabela 3.5 – Resultados obtidos no cálculo da precisão do método de determinação do número de cobre.....	42
Tabela 3.6 – Reatividade de uma pasta CAIMA.....	43
Tabela 3.7 – Análise estatística dos resultados.....	43
Tabela 3.8 – Caracterização da pasta CAIMA.....	44
Tabela 3.9 – Caracterização das pastas da concorrência.....	44
Tabela 3.10 – Representação dos números de onda, as ligações e o modo de vibração de cada uma.....	56
Tabela I.1 – Massas pesadas dos dois copos, as massas das amostras antes de estas irem a estufa e as massas do copo e da amostra depois de ir à estufa e os erros associados à balança analítica.....	63
Tabela I.2 – Resultados obtidos na determinação do teor de pentosanas.....	64
Tabela I.3 – Resultados obtidos na determinação do teor de pentosanas para o cálculo da repetibilidade.....	65
Tabela I.4 – Resultados obtidos na determinação do teor de pentosanas para o cálculo da precisão intermédia.....	65
Tabela III.1 – Determinação do teor de cinzas para a pasta do dia 28/2/2013.....	67
Tabela IV.1 – Resultados obtidos na determinação do N ^o Cu pela NFT.....	68
Tabela IV.2 – Resultados obtidos na determinação do N ^o Cu para o cálculo da repetibilidade.....	69

Tabela IV.3 – Resultados obtidos na determinação do Nº de Cu para o cálculo da precisão intermédia.....	70
Tabela VI.1 – Resultados obtidos na reatividade de Fock.....	72
Tabela VII.1 – Caracterização da pasta CAIMA para cada mês do ano 2012 e 2013.....	73
Tabela VII.2 – Condições de cozimento e branqueamento para cada mês no ano 2012 e 2013....	74

Índice de Equações

<u>Equação 1.1</u>	12
<u>Equação 1.2</u>	12
<u>Equação 1.3</u>	12
<u>Equação 1.4</u>	12
<u>Equação 1.5</u>	15
<u>Equação 1.6</u>	15
<u>Equação 2.1</u>	23
<u>Equação 2.2</u>	24
<u>Equação 2.3</u>	26
<u>Equação 2.4</u>	26
<u>Equação 2.5</u>	28
<u>Equação 2.6</u>	28
<u>Equação 2.7</u>	30
<u>Equação 2.8</u>	31
<u>Equação 2.9</u>	32
<u>Equação 2.10</u>	33
<u>Equação 2.11</u>	34
<u>Equação 2.12</u>	34
<u>Equação 3.1</u>	35
<u>Equação 3.2</u>	36
<u>Equação 3.3</u>	36
<u>Equação 3.4</u>	36
<u>Equação 3.5</u>	37
<u>Equação 3.6</u>	38
<u>Equação 3.7</u>	38
<u>Equação 3.8</u>	39
<u>Equação 3.9</u>	40
<u>Equação 3.10</u>	40
<u>Equação 3.11</u>	40
<u>Equação 3.12</u>	43
<u>Equação 3.13</u>	43
<u>Equação 3.14</u>	43

<u>Equação 3.15</u>	43
---------------------------	----

Lista símbolos e abreviaturas

Símbolos/Abreviaturas	Descrição
R10	Resistência alcalina à solução aquosa de 10% de NaOH
R18	Resistência alcalina à solução aquosa de 18% de NaOH
R17,5	Resistência alcalina à solução aquosa de 17,5% de NaOH
CED	Solução cuprietildiamina
K	Índice de Kappa
η	Viscosidade intrínseca (mL/g)
ECF	Sequência de branqueamento parcialmente livre de cloro
TCF	Sequência de branqueamento totalmente livre de cloro
E _{OP}	Estágio de branqueamento de extração alcalina reforçado com oxigénio e peróxido de hidrogénio
E _p	Estágio de branqueamento de extração alcalina reforçado com peróxido de hidrogénio
Estágio E	Estágio de branqueamento de extração alcalina
Estágio P	Estágio de branqueamento com peróxido
Estágio O	Estágio de branqueamento com oxigénio
PHK	Pré-Hidrólise Kraft
μ K	Micro –Kappa
S18	Solubilidade alcalina à solução aquosa de 18% de NaOH
S10	Solubilidade alcalina à solução aquosa de 10% de NaOH
Si	Sílica, composto inorgânico presente na pasta solúvel
Ca	Cálcio, composto inorgânico presente na pasta solúvel

Fe	Ferro, composto inorgânico presente na pasta solúvel
Mn	Manganês, composto inorgânico presente na pasta solúvel
NaOH	Soda Cáustica ou Hidróxido de sódio
GS	Grau de substituição
GP	Grau de polimerização
CS₂	Dissulfureto de carbono
CS₂OHNa	Xantato de sódio
%N	Teor de Azoto
CMC	Carboximetilcelulose
K_w	Teor de matéria seca da pasta
HCl	Ácido clorídrico
%Fur.	Teor de furfural
%Pent.	Teor de pentosanas
% CH₃COO⁻	Teor de grupos acetilo
%C	Teor de cinzas
X	Média dos resultados
S	Desvio padrão
FTIR	Espectro de Infravermelhos
Nº Cu	Número de cobre
RAIZ	Instituto de Investigação da Floresta e do Papel
CV	Coeficiente de variação dos ensaios
r	Limite de repetibilidade do método em valor absoluto
R	Limite de repetibilidade do método em valor percentagem

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Introdução

As matérias-primas mais utilizadas no fabrico de pastas celulósicas são basicamente as madeiras resinosas (o pinheiro-bravo) e neste caso em concreto as madeiras folhosas (a *Eucalyptus globulus*).^[1]

A gestão florestal é uma atividade central do grupo Altri, que gere em Portugal cerca de 84 mil hectares de floresta certificada. A autossuficiência florestal é da ordem dos 30%. As indústrias florestais portuguesas são responsáveis por 10% das exportações.^[2,3]

O grupo Altri é uma referência no setor da pasta de papel e um produtor europeu, sendo um dos mais eficientes produtores da Europa de pasta de eucalipto branqueada. Atualmente este grupo tem três fábricas de pasta de eucalipto branqueado, nomeadamente a CELBI, a CAIMA e a CELTEJO, com uma capacidade anual nominal de cerca de 900 mil toneladas.^[2]

A CAIMA S.A. é uma empresa que se encontra em Constância, uma vila portuguesa do distrito de Santarém, que se dedica à produção da pasta celulósica através do cozimento ao sulfito ácido, do *Eucalyptus globulus* em base magnésio. Em 2010 esta unidade fabril produziu 113,6 toneladas de pasta e 95% da mesma destina-se ao mercado Europeu, com aplicações na produção de viscosa, papéis *tissue* e de impressão, entre outros.^[4,5]

Esta fábrica é uma das poucas na Europa e a única em Portugal que produz pasta química utilizando o cozimento ao Sulfito e utiliza uma sequência de branqueamento do tipo *Total Chloride Free* (TCF).^[4,5]

Depois de vários avanços tecnológicos, é do conhecimento científico que processualmente o *Eucalyptus globulus* não necessita de condições tão violentas de cozimento e branqueamento em comparação com madeiras folhosas da mesma espécie, o que leva a rendimentos mais elevados de produção.^[1,6]

Com o aumento contínuo da procura de algodão no mercado internacional, que leva à sua escassez e ao conseqüente aumento de preço, assim como, a concorrência com polímeros de derivados do petróleo, levaram à rápida adaptação da empresa CAIMA à produção de pasta solúvel. Posto isto, as pastas químicas hoje em dia têm aplicação em áreas como, a indústria farmacêutica, a têxtil, tintas, colas, vernizes, cosmética, alimentar, pirotécnica entre outras, mais precisamente a produção de derivados de celulose (como os nitratos e acetatos de celulose, a celulose regenerada (ou viscosa), carboximetilcelulose, etc), entre outros. Então, a caracterização deste tipo de pasta é de suma importância, visto que, é necessário o controlo da qualidade da mesma, pois o processo de produção desta é muito instável, como qualquer processo fabril. A produção desta pasta continuará enquanto os preços forem convidativos.^[7, 8-11]

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Nesta tese, será focada a produção de pasta solúvel a partir do processo ao sulfito ácido, a caracterização da pasta CAIMA e a discussão da influência das condições processuais na qualidade final da pasta ao longo de 2012 e 2013. Os parâmetros de qualidade da pasta química são a viscosidade intrínseca (por viscosimetria), o grau de eliminação de hemiceluloses, frações de baixo peso molecular da celulose (através dos métodos R10 e R18), o teor de α -celulose (através do método R17,5), extensão de deslenhificação (por determinação do micro-kapa), teor de cálcio, ferro, cinzas e manganês, teor de pentosanas, o número de cobre e a reatividade.

Na fábrica ainda não estão implementados os métodos de determinação do teor de pentosanas, do número de cobre e da reatividade, sendo esta outra fase deste trabalho. O que também foi abordado, foi a síntese de acetatos de celulose.

O objetivo deste trabalho é a implementação dos métodos de determinação do teor de pentosanas, do número de cobre e da reatividade, a caracterização da pasta CAIMA, estudar os efeitos das condições processuais na qualidade final da pasta e testar a performance da pasta produzida na CAIMA, no fabrico de acetatos de celulose.

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

1. Revisão Bibliográfica

1.1. Indústria da pasta e do papel

A indústria da pasta e do papel CAIMA tem como atual objetivo a produção duma pasta química, a pasta solúvel, para posterior processamento químico.

A fase de preparação da madeira é de suma importância, visto que tem influência na qualidade final da pasta. Como tal a madeira necessita de um conjunto de transformações, então, a árvore começa por ser cortada em toros e depois estes vão passar a aparas de tamanho uniforme num destroçador. Como o comprimento e espessura das aparas influencia as propriedades físico-mecânicas da pasta, as aparas vão passar num crivo, de forma fracionada de modo a garantir maior uniformização do tamanho das aparas. As aparas de maiores dimensões vão voltar ao destroçador e as de menores dimensões assim como a casca dos toros seguem para a caldeira de biomassa para produção de energia. Por fim, as aparas são armazenadas em pilhas de modo a serem conduzidas ao digestor onde se inicia o cozimento.^[8, 12 – 15]

1.2. Cozimento

1.2.1. Processo ao sulfito

O processo de cozimento ao sulfito foi patenteado em 1867 pelo químico Benjamim Tilghmann e, no caso da produção de pasta solúvel, o principal objetivo do cozimento é a deslenhificação e a remoção das hemiceluloses, assim como a separação das fibras. Esta separação das fibras pode ser efetuada química, mecanicamente ou com a combinação dos dois processos (química e mecanicamente). Dos processos químicos o que se consegue obter é um produto com um elevado grau de deslenhificação, mas se por um lado se verifica um elevado grau de deslenhificação e de hemiceluloses degradadas e dissolvidas, por outro lado, a celulose vai ser degradada e dissolvida obtendo-se assim uma pasta com um rendimento inferior quando comparado com os processos mecânicos. Os processos mecânicos têm como desvantagem os custos elevados associados aos gastos energéticos. Os processos químicos podem ser efetuados em meio ácido, básico ou neutro. Os mais utilizados na pasta de papel são baseados no processo ao sulfito ou ao sulfato (processo de *Kraft*). O processo utilizado na CAIMA é o processo ao sulfito ácido.^[7 – 9]

Neste processo de deslenhificação utiliza-se uma solução de bissulfito e a esta adicionam-se bases catiónicas, tais como, bases de cálcio, magnésio, amónia ou sódio. O cozimento ao sulfito apresenta várias condições de processamento dependendo da espécie da madeira, o grau de deslenhificação que se pretende e a velocidade de difusão dos produtos químicos nas aparas.^[15]

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

As bases catiónicas utilizadas no licor de cozimento vão depender do pH do meio e para cada pH do meio existe uma designação diferente para essa variante do processo ao sulfito. Assim, se o cozimento ao sulfito for em meio extremamente ácido o método designa-se por sulfito ácido, caso o meio seja ácido designa-se por bissulfito. Em meio básico o cozimento ao sulfito denomina-se por sulfito alcalino e em meio neutro denomina-se por sulfito neutro. Na **Tabela 1.1** apresenta-se os processos de cozimento ao sulfito, o pH de cada um dos processos, as bases alternativas utilizadas, os respetivos reagentes ativos e o rendimento apresentado por cada uma das pastas.^[8]

Tabela 1.1 – Métodos do processo ao sulfito e as suas condições de processamento (adaptado de [8])

Método	pH	Bases alternativas	Reagentes activos	Rendimento da pasta (%)
Sulfito ácido	1-2	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻ , H ⁺	45-55
Bissulfito	3-5	Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻ , H ⁺	50-65
Sulfito neutro (NSSC)	6-9	Na ⁺ , NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻	75-90
Sulfito alcalino	9-13	Na ⁺	SO ₃ ²⁻ , HO ⁻	45-60

Dos quatro processos de cozimento ao sulfito apresentados na **Tabela 1.1** o que foi e continua a ser utilizado para a produção de pastas de alta qualidade é o processo ao sulfito ácido. Sendo, como já foi referido anteriormente, utilizado no processo de cozimento da madeira na CAIMA o processo bissulfito.^[16]

O licor de cozimento do processo ao sulfito caracteriza-se pelo SO₂ livre, combinado e total. Onde o SO₂ livre está na forma de H₂SO₃ ou SO₂.H₂O, o SO₂ combinado está na forma do ião bissulfito ou hidrogenossulfito e o SO₂ total que representa a quantidade total de SO₂ que se encontra no licor de cozimento.^[16]

Os componentes do licor de cozimento são o M₂SO₃, o H₂SO₃ e o SO₂. O M corresponde aos metais, ou seja, à base. O SO₂ total é expresso em percentagem de SO₂ e é através de uma titulação com o iodeto de potássio que se consegue determinar a sua quantidade. O SO₂ livre é também expresso em percentagem de SO₂ e determina-se fazendo uma titulação com NaOH, que vai dar a soma de todo o dióxido de enxofre livre mais a metade do dióxido de enxofre combinado que se encontra na forma do bissulfito. Ora o SO₂ combinado obtém-se fazendo a diferença entre o SO₂ total e o SO₂ livre. O SO₂ verdadeiramente livre é determinado pela diferença entre o SO₂ livre e o combinado, constituindo assim o SO₂ que sobra no fim de todo o bissulfito estar formado.^[8, 12, 17]

Em relação à escolha das bases alternativas a utilizar, esta escolha vai depender de fatores como a qualidade e o rendimento das pastas, a recuperação dos químicos utilizados no processo, a eficiência do processo e a penetração do licor na madeira. A base de cálcio sob a forma de

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

carbonato de cálcio, como se verifica na **Tabela 1.1**, é uma base utilizada no processo ao sulfito ácido, que tem como vantagem o baixo custo e como principais desvantagens a solubilização do cálcio a pH 1,5 o que traz problemas na preparação do licor de cozimento e também a baixa rentabilidade do processo de recuperação química, pois, a combustão tem como produtos inorgânicos o sulfato e sulfito de cálcio, facto que não permite a recuperação do cálcio e do enxofre. Estas desvantagens causaram a substituição das bases de cálcio pelas bases de magnésio, sódio ou amónia que permitem ultrapassar as dificuldades referidas aumentando assim a proporção de SO_2 combinado no licor de cozimento. Então estas bases tornaram não só o processo ao sulfito ácido, mas também todos os outros processos mais versáteis operacionalmente em relação ao pH. [18, 19]

No processo de cozimento ao sulfito ácido, consegue-se obter uma gama de pH entre 1 e 2, controlando a razão entre o SO_2 livre e o combinado, tendo-se assim uma elevada percentagem de SO_2 livre, como se pode verificar na **Figura 1.1**.

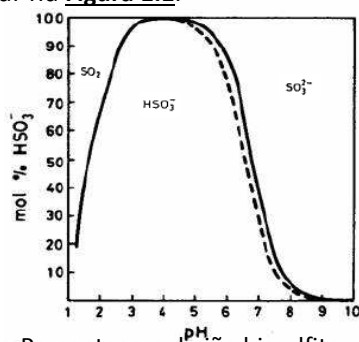


Figura 1.1 – Percentagem do íão bissulfito versus pH [14]

O sódio no processo ao sulfito é uma base que pode ser utilizada para formar no licor de cozimento o NaOH , NaCl ou o Na_2CO_3 . Esta base tem a desvantagem de ser muito dispendiosa e como vantagem a facilidade de se dissolver em qualquer gama de pH e também a eficácia do cozimento facilitando assim o branqueamento da pasta. [12]

A base de magnésio é uma base de custos reduzidos e que permite a obtenção de uma pasta de elevada qualidade. Esta é a base utilizada na CAIMA, sendo por este motivo todo o processo de cozimento ao sulfito ácido com esta base descrito em maior detalhe, posteriormente. [12]

A base de amónia é uma base que leva a uma pasta após o branqueamento com uma cor mais escura quando comparada com a pasta obtida quando se utiliza a base de magnésio. É também uma base que se assemelha em muito com a base de sódio, visto que, os sais de amónia contêm uma elevada solubilidade em água o que permite a utilização de uma menor concentração de SO_2 combinado no licor, maior rendimento e menor tempo de cozimento. [12]

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

1.2.1.1. Descrição generalizada do processo

Depois de toda a fase de preparação da madeira para o cozimento, as aparas seguem para o digestor descontínuo, a introdução desta no digestor é feita por gravidade, o que vai trazer um melhor empacotamento. Posteriormente, é necessário fazer uma pré-vaporização onde todo o ar presente no interior das aparas vai ser substituído por vapor, de modo a facilitar a impregnação. No fim desta pré-vaporização, o licor de cozimento entra no digestor onde as aparas ficam imersas no licor de cozimento e é nesta fase de impregnação que começa o cozimento ao sulfito ácido.^[7]

A madeira na sua estrutura é constituída por fibras que no seu interior contêm lenhina e a eficiência do cozimento vai depender da interação da superfície da madeira com o licor de cozimento, sendo por este motivo, a impregnação das aparas uma fase do cozimento de suma importância e consiste na penetração e difusão dos agentes de cozimento nas cavidades presentes na madeira. A difusão é um processo lento e que depende da concentração dos agentes de cozimento no licor e também da área de seção reta disponível nos poros. A penetração do licor de cozimento é um processo mais rápido do que a difusão e vai depender do comprimento médio das aparas, da espécie madeireira e das diferenças de pressão.^[7, 20]

Caso ocorra uma falha na difusão de agentes de cozimento para dentro da aparas vão ocorrer reações indesejáveis, como por exemplo, se a concentração de base no cozimento ao sulfito ácido for baixa e o ácido sulfónico formado não for neutralizado, então o pH do licor de cozimento vai ser menor, por consequência, as reações de condensação da lenhina e a decomposição do ácido de cozimento vão ser acelerados tornando assim as aparas mais duras e escuras.^[7, 20]

Após o digestor conter a imersão das aparas no licor de cozimento, o seu interior vai ser aquecido através dum sistema de circulação do licor com vapor quente, onde o licor é aquecido e depois vai voltar ao digestor até atingir temperaturas entre 125 a 140°C. Com o aumento da temperatura e da pressão, o ácido é absorvido pelas aparas com maior rapidez. De modo a evitar a policondensação da lenhina são utilizadas temperaturas entre os 130 e os 140°C, consideradas relativamente baixas, e um tempo de cozimento longo entre 3 a 7 horas que é definido em relação à deslenhificação desejada.^[21]

Posteriormente, o aquecimento é interrompido e a pressão diminui de forma gradual quando falta cerca de 1 a 1,5 horas para o cozimento chegar ao fim. Esta interrupção permite a recuperação do gás libertado de modo a voltar a ser utilizado noutros cozimentos. O que se obtém no digestor é uma suspensão de pasta que é descarregada posteriormente para o *blow tank*, que é um processo contínuo onde ocorre a separação das fibras. Do *blow tank* resulta uma

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

pasta crua que vai então passar por dois crivos onde os nós e os incozidos são removidos, sendo depois efetuada a sua lavagem que tem o objetivo de remover o licor fino de modo a recuperar os produtos químicos. Depois da pasta ser lavada esta vai então ser branqueada no seguimento da sua secagem. ^[21]

O processo ao sulfito ácido tem a vantagem de produzir uma pasta que se branqueia com facilidade, podendo-se assim com dois ou três estágios de branqueamento obter uma pasta com elevada brancura. ^[12]

Este processo de cozimento é afetado pelo tipo de espécie madeireira, pela qualidade das aparas, pelas dimensões das aparas, pela escolha da base, pela razão entre SO₂ livre/combinado, pela temperatura, pelo tempo e pela pressão do cozimento. ^[12]

Na **Figura 1.2** está o esquema de produção da pasta crua efetuado na fábrica em consideração nesta tese.

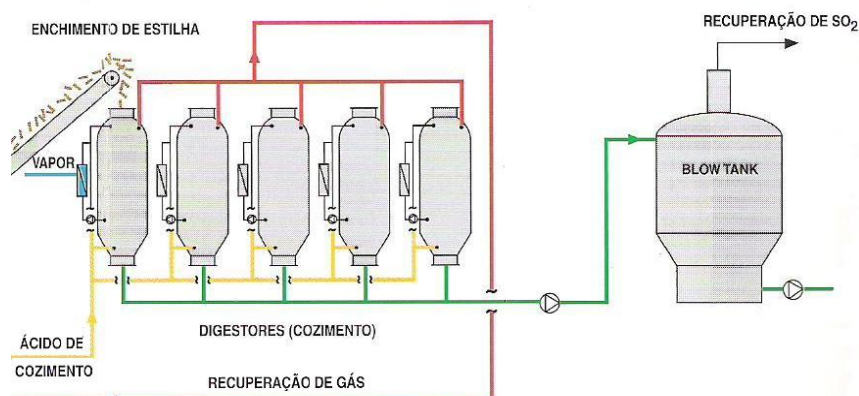


Figura 1.2 – Processo de produção de pasta crua efetuado no CAIMA ^[22]

No processo ao sulfito ácido uma forma de se conseguir um processo mais rentável economicamente é recuperando e reconvertendo os químicos utilizados. O ácido de cozimento neste processo é uma mistura de ácido sulfuroso livre (H₂SO₃) e ácido sulfuroso combinado na forma de íão bissulfito (HSO₃⁻). De modo a obter uma pasta com maior qualidade e a minimizar custos é necessário controlar rigorosamente a composição e a quantidade necessária para preparar este ácido. ^[21]

1.2.1.2. Química envolvida no cozimento

A lenhina é um componente presente na constituição da madeira que se encontra em toda a parede celular, sendo na lamela média onde se encontra em concentrações mais elevadas (70-82%) e em direção ao lúmen a concentração vai decrescendo. A celulose encontra-se em concentrações mais elevadas na parede secundária S₂. As reações desejáveis que vão ocorrer durante o cozimento são, nomeadamente a combinação do bissulfito livre com a lenhina

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

obtendo-se o ácido lenhosulfônico que se considera relativamente insolúvel; a formação de sais lenhosulfonatos (mais solúveis), devido à presença da base e devido à lenhina ser transformada em fragmentos moleculares mais solúveis e de menores dimensões pelas reações de hidrólise ácida.^[21]

A hidrólise das hemiceluloses em açúcares solúveis é uma reação que também ocorre mas que é indesejável, visto que, diminui o rendimento. Assim, tal como a hidrólise das hemiceluloses, a condensação da lenhina também é uma reação indesejável pois consiste na adição nucleofílica no carbono α , provocando assim a ligação dos fragmentos da lenhina nas posições 1, 5 ou 6 da cadeia carbonada. A lenhina condensada é menos hidrofílica, ou seja, menos solúvel no licor de cozimento e contem um peso molecular superior.^[7, 18]

Em meio ácido, por adição do ião HSO_3^- , numa fase inicial ocorre uma sulfonação do carbono α das unidades fenólicas e não fenólicas da lenhina e a clivagem das ligações α -O-4 e β -O-4, obtendo-se deste modo lenhosulfonatos. O carbono α , em meio ácido, tem o comportamento de um carbocatião e reage logo com o ião bissulfito em solução. Esta reação leva à solubilização da lenhina sem que esta sofra alterações estruturais e sem que a massa molecular diminua significativamente. Na **Figura 1.3** está representado o mecanismo da reação de sulfonação.^[16]

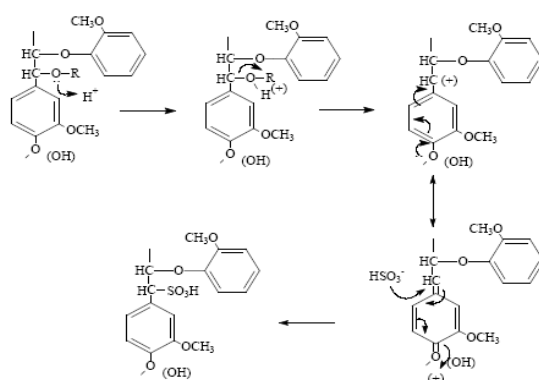


Figura 1.3 – Reação de sulfonação da lenhina^[7]

A lenhina é um componente da madeira insolúvel na água, mas que quando é convertida em lenhosulfonatos torna-se solúvel. Esta solubilização não mexe significativamente com a estrutura nem com a massa molecular da lenhina.^[16]

A reação de sulfonação compete com a condensação. E a condensação da lenhina consiste na formação de ligações carbono – carbono entre as estruturas da lenhina o que resulta no aumento do peso molecular dos lenhosulfonatos. Estas ligações são resistentes à hidrólise ácida o que leva à inibição e ao retardamento da despolimerização da lenhina, o que torna a condensação uma reação indesejável. O mecanismo desta reação está representado na **Figura 1.4**.^[7]

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

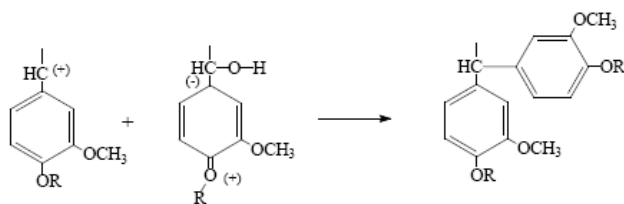


Figura 1.4 – Reação de condensação da lenhina [7]

A celulose durante o cozimento sofre apenas uma reação, a hidrólise da ligação glicosídica, uma reação de polissacarídeos que leva à despolimerização e à dissolução de hemiceluloses, essencialmente, vai tornar o grau de polimerização (DP) da celulose menor, podendo-se assim dizer que a celulose é estável em relação a ataques químicos. Mas embora a celulose seja resistente a ataques químicos pode-se dizer que a sua degradação é maior quando o tempo de deslenhificação é superior e quando as condições de cozimento são mais violentas. Esta é uma reação que é impossível evitar, visto que, as ligações são sensíveis à hidrólise ácida. [7]

As hemiceluloses têm maior facilidade em degradar-se quando comparadas com a celulose, visto que, as hemiceluloses têm um grau de polimerização baixo e porque estas contêm zonas amorfas, enquanto que, a celulose possui uma estrutura cristalina. [7]

1.3. Branqueamento

O branqueamento é um processo químico que tem como objetivos a remoção da lenhina residual e/ou promover a brancura da pasta crua através da degradação seletiva dos compostos cromóforos, visto que, a pasta crua apresenta uma coloração devido à presença de lenhina residual. A degradação seletiva dos compostos cromóforos vai levar à preservação dos polissacarídeos. [12, 20]

De modo a atingir valores aceitáveis de brancura da pasta a lenhina deve ser removida ou alternativamente os grupos cromóforos devem ser reduzidos. Então existem duas alternativas de branqueamento: na primeira alternativa o branqueamento com remoção da maior parte da lenhina (deslenhificação) e segunda alternativa o branqueamento com redução dos grupos cromóforos. [12, 20]

Os agentes químicos de branqueamento que degradam as espécies cromóforas, sem que ocorra uma perda significativa de celulose, dão-se pelo nome de agentes de branqueamento seletivos. Posto isto, de modo a obter um branqueamento satisfatório é necessário que este processo seja controlado, sendo por este motivo efetuados três testes fundamentais que são eles: a determinação do índice Kappa (K), a viscosidade intrínseca (η) e a brancura. Onde o índice Kappa, pela quantidade de KMnO_4 consumida por grama de pasta seca, dá a extensão da deslenhificação, a viscosidade intrínseca fornece o grau da degradação da pasta no cozimento

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

e/ou branqueamento, determinando-se o tempo de escoamento da solução cuprietildiamina (CED) com a pasta. Ao analisar a brancura observam-se se as espécies cromóforas vão sendo removidas ou não, visto que, estas é que escurecem a pasta.^[12]

A utilização de uma combinação de reagentes em vários estágios de branqueamento permite a obtenção de pastas com uma maior brancura, então, o branqueamento de pastas químicas é um processo em contínuo efetuado em várias sequências, onde cada sequência é constituída por estágios que contêm diferentes agentes de branqueamento.^[12]

Os agentes de branqueamento utilizados são cloro ou estágio C, o hidróxido de sódio ou estágio E, o hipoclorito de sódio ou estágio H, o dióxido de cloro ou estágio D, os peróxidos de hidrogénio ou mais precisamente estágio P, o oxigénio ou estágio O e o ozono ou estágio Z. Na **Tabela 1.2** apresenta-se uma tabela ilustrativa dos vários agentes de branqueamento, os correspondentes estágios de branqueamento e as suas fórmulas químicas.^[23]

Tabela 1.2 – Agentes de branqueamento utilizados atualmente (adaptado de [8])

Agente de branqueamento	Estágio de branqueamento	Fórmula química
Cloro	C	Cl ₂
Dióxido de cloro	D	ClO ₂
Hipoclorito de sódio	H	NaClO
Oxigénio	O	O ₂
Peróxido de hidrogénio	P	H ₂ O ₂
Ozono	Z	O ₃
Ácido peracético	Paa	CH ₃ COOOH
Quelante	Q	EDTA ou DTPA

Numa fase inicial, os estágios de branqueamento utilizados eram o estágio C e o estágio H, pois são bons agentes deslenhificantes e contêm um baixo custo de produção, mas deixaram de ser utilizados devido aos seus impactes ambientais e de saúde pública. Posto isto, a sequência de branqueamento ECF (*Elemental Chlorine Free*), que consiste no tratamento das pastas em várias sequências de extração com uma solução aquosa de NaOH, alternando com estágios de oxidação com dióxido de cloro em meio ácido (branqueamento efetuado com cloro elementar (C) e hipoclorito (H), apesar da sua alta eficiência, deixou de ser utilizada por ser constituída por compostos clorados). Posteriormente, passaram a ser desenvolvidas sequências de branqueamento que não contivessem cloro na sua constituição, que tomaram a designação de TCF (*Total Chlorine Free*).^[12]

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

A sequência de branqueamento utilizada na CAIMA é o TCF e os agentes de branqueamento mais utilizados industrialmente são o peróxido de hidrogénio, o oxigénio e o ozono. A TCF é composta por dois estágios; onde o primeiro consiste numa extração alcalina com adição de oxigénio e peróxido de hidrogénio, denominado por estágio E_{OP}; seguido do segundo estágio, denominado por estágio E_P, que consiste numa extração alcalina com adição peróxido de hidrogénio, que serão os estágios abordados de forma mais aprofundada. [5, 8]

O processo de branqueamento da sequência TCF utilizado no CAIMA S.A. pode-se ver na **Figura 1.5**.

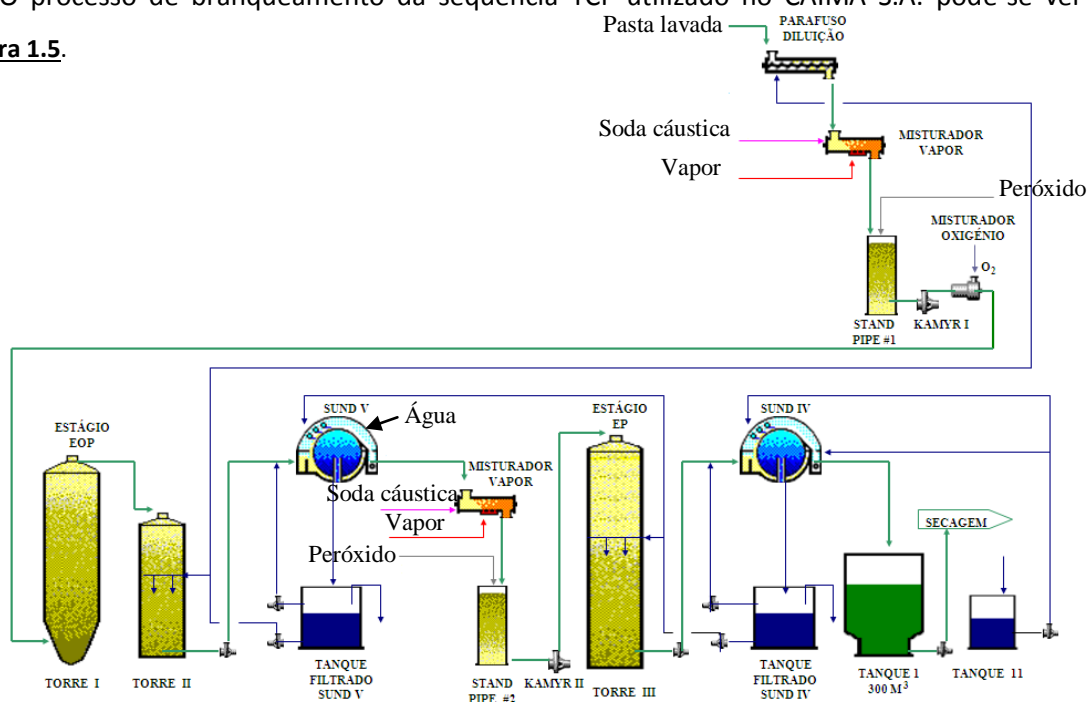


Figura 1.5 – Processo de branqueamento para uma sequência TCF utilizado na CAIMA S.A. [Adaptado ao esquema de branqueamento da CAIMA]

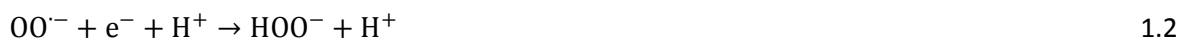
1.3.1. Estágio O

O oxigénio, como já foi referido anteriormente, é denominado por estágio O, e começou a ser utilizado, na Suécia e na África do Sul, como agente de branqueamento nos anos 70. Este pode ser obtido por dois processos de separação: a separação criogénica do ar e a adsorção. [12]

Este agente de branqueamento é utilizado para branquear pastas que vão de média a elevada consistência, 10-15% para consistência média e 20-30% para pastas de elevada consistência. O processo de deslenhificação neste caso é efetuado durante 20-60 minutos, a temperaturas entre os 90-130°C e é em meio alcalino que ocorre o branqueamento (pH entre 9,5-11). O magnésio é adicionado a este processo, de modo a prevenir a degradação de polissacarídeos, funcionando como agente protetor. [12,15]

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Relativamente às reações ocorridas o oxigénio pela transferência de um eletrão deve ser reduzido a OH⁻ em quatro estágios sucessivos como se pode ver na [Equação 1.1](#), [Equação 1.2](#), [Equação 1.3](#) e [Equação 1.4](#). Havendo assim a obtenção de produtos intermediários que são eles os radicais peróxido (HOO•), os radicais hidróxilo (HO•), o peróxido de hidrogénio (H₂O₂) e produtos orgânicos que vêm da reação do oxigénio com radicais orgânicos. ^[7, 24]



Por um lado, a deslenhificação está dividida em três passos que são eles a iniciação, a propagação e a terminação. Posto isto, a iniciação começa com o ataque do oxigénio ao grupo hidroxilo ionizado presente na unidade fenólica da lenhina ou com o ataque a um átomo de hidrogénio que se encontra ligado a um carbono terciário da estrutura fenólica da lenhina. A propagação da reação é o passo onde os radicais provenientes do passo de iniciação se vão combinar com o oxigénio, obtendo-se assim hidroperóxidos e radicais de peróxidos orgânicos. O passo da terminação ocorre quando dois radicais se combinam. Por outro lado, a deslenhificação também pode ocorrer com as espécies reativas obtidas nas reações do oxigénio. Estas espécies reativas obtidas vão numa fase inicial atacar unidades fenólicas substituídas com grupos hidróxilo quebrando assim as unidades fenólicas, obtendo-se ácidos dicarboxílicos insaturados. ^[7]

Neste processo de branqueamento, os polissacarídeos tanto podem ser degradados por degradação oxidativa como por *peeling*, no entanto, estas reações não são desejáveis, pois reduzem o grau médio de polimerização dos polissacarídeos, principalmente da celulose. A degradação oxidativa é uma reação indesejável e inevitável. ^[8]

1.3.2. Estágio P

O peróxido de hidrogénio (H₂O₂), designado por estágio P, tem utilização como agente de branqueamento em pastas químicas e em pastas mecânicas. Este é fornecido à unidade fabril sendo posteriormente armazenado em soluções com 50-70% de peróxido de hidrogénio e diluído antes de ser adicionado à pasta celulósica. ^[8, 12]

Este estágio de branqueamento é efetuado durante 2-4h, a uma gama de temperaturas entre os 70-80°C para pastas com uma consistência de aproximadamente 10% e pH entre 9-11. Mas devido ao facto do H₂O₂ se decompor em radicais HO• na presença de metais de transição, poderá ser necessário adicionar aditivos estabilizadores desses iões metálicos ou, por exemplo,

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

adicionar um estágio com agentes quelantes (como, por exemplo, o EDTA) antes do estágio de branqueamento com H_2O_2 , de modo a que os agentes quelantes complexem os iões metálicos presentes na pasta.^[7, 12, 15]

Numa fase inicial o peróxido de hidrogénio vai ser convertido em HOO^- (anião peróxido). Este vai levar a um ataque nucleofílico aos grupos carbonilo da lenhina, que são responsáveis pela geração de compostos cromóforos, sendo por este motivo esta espécie considerada como uma espécie ativa no branqueamento.^[7]

No branqueamento com peróxido de hidrogénio, tal como no branqueamento com o oxigénio, os polissacarídeos também podem ser degradados. No branqueamento com peróxido de hidrogénio poderá ocorrer a formação de radicais livres (pois este ocorre em meio alcalino) como o $HO\bullet$, $HOO\bullet$ e o $O^{2-\bullet}$, entre outros. Visto que, estes radicais apresentam baixa seletividade, podem reagir com a pasta por degradação oxidativa.^[7, 25]

1.3.3. Estágio E

A extração alcalina é um estágio de branqueamento, denominado por estágio E, onde ocorre a neutralização dos grupos ácidos e dos grupos carbonilo na pasta, levando assim à extração dos produtos obtidos a partir da oxidação da lenhina. Estes estágios são usualmente colocados a seguir aos estágios que contenham agentes deslenhificantes ou logo no início. Os pHs altos (meio alcalino) permitem a solubilização e dissolução da lenhina, a remoção dos produtos cromóforos e a abertura das fibras de modo a que estas estejam prontas para o estágio de branqueamento seguinte. O pH da pasta após o estágio E deve ser aproximadamente 10,8 pois se este valor for mais baixo não ocorre a solubilização da lenhina por completo.^[12, 24, 26]

Este estágio tem um tempo mínimo de operação de 1h, gamas de temperaturas entre os 60-80 °C, deve ser aplicado a pastas de média consistência (12-18%) e a pH elevado. Atualmente o oxigénio e/ou peróxido de hidrogénio são incluídos em pequenas quantidades no estágio de extração com o objetivo de remover maior quantidade de lenhina presente na pasta de modo a reduzir o consumo de agentes de branqueamento.^[12, 26]

1.4. Derivados de celulose

De um ponto de vista técnico, os derivados de celulose podem ser classificados em éteres de celulose, esteres de celulose e os novos derivados de celulose, como por exemplo, os materiais híbridos. Sendo os mais importantes os éteres e os ésteres de celulose com uma vasta gama de aplicações.^[20]

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

A produção de derivados de celulose é efetuada a partir de uma pasta química, denominada por pasta solúvel. Esta pasta contém um teor elevado de celulose pura (α -celulose). Estas pastas de celulose tanto podem ser obtidas através do processo de cozimento PHK como do processo de cozimento ao sulfito ácido, que é o estudado neste trabalho. As pastas de teor mínimo de α -celulose são predominantemente utilizadas para a produção de celulose regenerada (viscose) e *lyocell*, caso o teor de α -celulose seja elevado a pasta solúvel é utilizada na produção de fios de viscose para produtos industriais, tais como, reforços pneumáticos, éteres e ésteres de celulose com elevado grau de pureza. [8, 27]

Como já foi referido anteriormente, cada vez mais a produção de viscose através da pasta solúvel tem vindo a ganhar importância, conseqüentemente, a produção da pasta solúvel respeita certos parâmetros de qualidade, que são eles o teor de α -celulose, a viscosidade intrínseca, o número de cobre, o teor de hemiceluloses, a brancura, testes de reatividade e filtrabilidade e solubilidade alcalina. [8, 20]

A reatividade da celulose solúvel é um parâmetro dependente da morfologia e estrutura da fibra e relaciona-se com o acesso dos produtos químicos à celulose que contém elevada importância industrialmente. Este parâmetro de qualidade tem como objetivo o controlo dos processos de mercerização e xantogenação da viscose. Fibras de viscose de melhor qualidade são obtidas em pastas solúveis mais reativas e conseqüentemente melhor é a mercerização e a xantogenação. [8]

A viscosidade intrínseca diz-nos qual o grau médio de polimerização da celulose o que significa que dá a indicação da extensão das cadeias de celulose. Esta, na pasta solúvel deve rondar os 500-600 mL/g, e caso seja superior ou inferior, a pasta solúvel não pode ser usada na produção de viscose. Se por um lado, a viscosidade intrínseca for superior a 600 mL.g⁻¹ a celulose solúvel não pode ser utilizada na produção de viscose pois pode haver os designados *spinnerets*, ou seja, o entupimento dos capilares onde é feita a extrusão da viscose. Se, por outro lado, a viscosidade intrínseca for inferior a 500-600 mL/g, a celulose solúvel não pode ser usada na produção de viscose, visto que, as propriedades mecânicas da pasta não serão tão boas. [8, 11, 28]

A solubilidade alcalina da pasta branqueada é determinada de modo a conhecer qual a extensão da eliminação das frações solúveis da celulose e hemiceluloses que se solubilizaram nos processos de cozimento e branqueamento. A determinação da solubilidade alcalina é feita pelo tratamento de amostras em soluções alcalinas de 10% (m/v) e 18% (m/v) de NaOH. Por um lado, o teor de hemiceluloses e de frações solúveis de celulose dissolvidos é quantificado pela solubilidade a 10% de NaOH (S10), por outro lado, a quantidade de hemiceluloses dissolvidas é

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

estão representadas as características da pasta solúvel (de alta e baixa qualidade) para a produção de viscase, celofane, acetatos de celulose, nitratos de celulose e éteres de celulose.^[8]

Tabela 1.3 – Características da pasta solúvel para a produção de derivados celulósicos.^[27, 30, 31]

	Viscase	Celofane	Acetatos de celulose	Nitratos de celulose	Éteres de celulose
R10 (%)	91,24	89	95,3	94,34	91,12
R18(%)	94,56	95	98	96,78	92,91
α - celulose (%)	91 – 92 %	90 – 91%	95 - 97%	98%	93 - 95%
Cinzas (%)	0,10 - 0,19	0,10-0,19	0,19	0,13 - 0,19	0,24
Si (ppm)	141	211	50	324	195
Ca (ppm)	102	177	29	32,7	56
Fe (ppm)	9,5	10	3,7	15,4	7
Mn (ppm)	0 - 0,4	0,1	0 - 0,4	0	0
Compostos Extratáveis (%)	0,14	0,14	0,05	0,11	0,11
Nº de Cobre	0,76	1,01	0,94	0,2	0,35
Viscosidade (mL/g)	548	458	738	650	937
Reatividade	60 – 75%				

1.4.1. Produção de Celulose Regenerada (Viscase)

Uma das matérias-primas de maior importância na produção das fibras de viscase, como já foi referido anteriormente, é a pasta solúvel e por conseguinte estas vão ser utilizadas como matéria-prima nas indústrias têxteis e outras indústrias técnicas. Para tal, como já foi referido anteriormente, esta pasta solúvel tem de ter um teor de α-celulose entre 90 a 92% e valores extremamente baixos de lenhina, hemiceluloses, número de cobre e compostos inorgânicos.^[8, 27]

O processo de produção de viscase foi desenvolvido por Charles Cross e Edward Bevan, tendo sido patenteado em 1892, sendo utilizada como matéria-prima a pasta solúvel. Numa primeira fase, a pasta solúvel vai reagir com NaOH numa reação denominada por alcalização, de modo a obter alcali-celulose. Posto isto, o produto desta reação vai seguir para a desfibrção que depois é sujeita a uma mercerização. A mercerização consiste no intrumescimento das fibras de alcali-celulose trazendo assim a eliminação das zonas amorfas. Posteriormente, no processo segue-se a xantogenação que ocorre ao adicionar-se dissulfureto de carbono (CS₂). Na xantogenação ocorrem várias reações, numa fase inicial o CS₂ vai reagir com NaOH, tendo como produto o xantato de sódio (CS₂OHNa), que vai reagir com a alcali-celulose proveniente da alcalização obtendo-se assim o xantato de celulose. O xantato de celulose segue então para dissolução, que é feita com NaOH em presença de água obtendo-se assim a viscase, uma substância viscosa.^[8, 20]

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Posteriormente, a viscosa segue então para a filtração e depois para o amadurecimento onde os xantatos têm uma distribuição uniforme ao longo das cadeias de celulose. A fase final deste processo consiste na regeneração da celulose, ou seja, a viscosa é convertida em celofane e consiste na remoção de xantatos num banho ácido com sulfatos. Ao produto obtido neste processo dá-se o nome de celulose regenerada. Na **Figura 1.6** pode-se analisar o esquema de produção da viscosa.^[7]

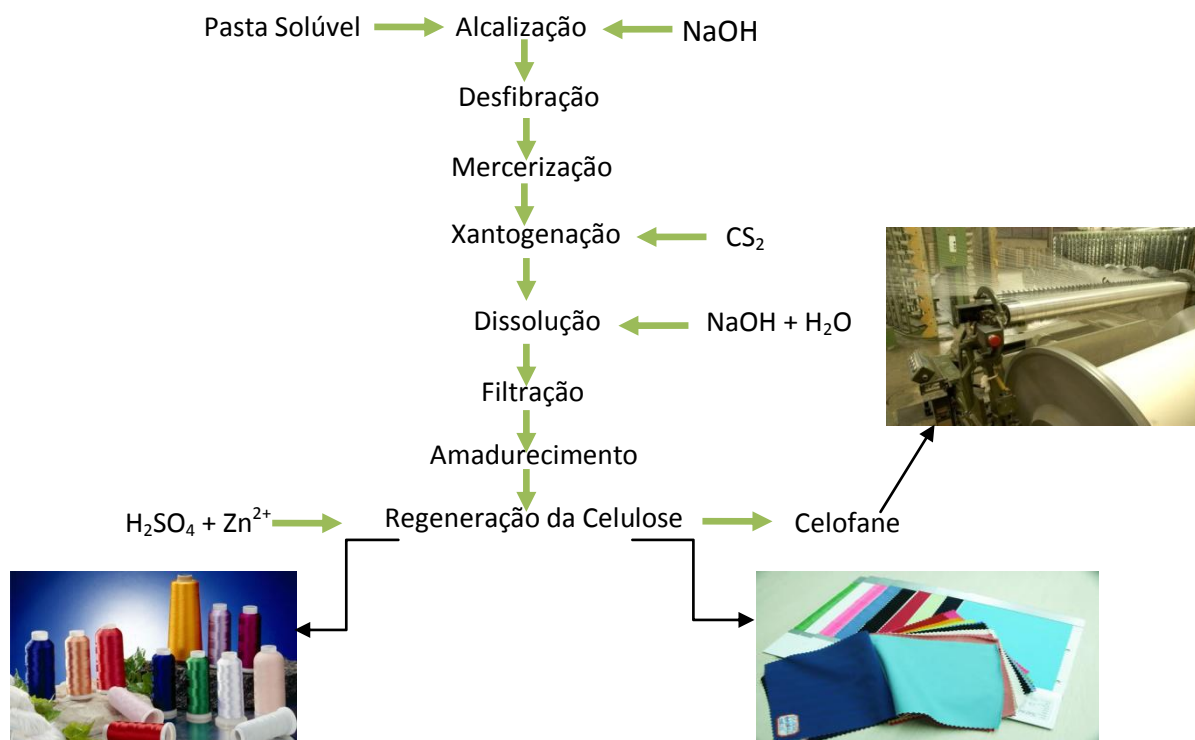


Figura 1.6 – Esquema de produção da viscosa (Adaptado de [20])

1.4.2. Acetatos de Celulose

A descoberta de diacetatos de celulose por Miles em 1904 marcou o avanço da produção de acetatos de celulose. Os acetatos de celulose são os ésteres de celulose mais importantes que derivam de ácidos orgânicos sendo utilizados em várias áreas, como por exemplo, em processos de separação, nomeadamente, separação por membranas, materiais de construção, têxtil, plásticos, fotografia, suplementos medicamentos, químicos agrícola, filme e cigarros. Mais precisamente os acetatos de celulose têm aplicações na produção de membranas de osmose inversa, materiais de absorção de sons, tecidos não têxteis, hemofiltração, fita adesiva e filtros. Em comparação com os nitratos os acetatos de celulose são consideravelmente menos inflamáveis.^[8, 20]

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Para a produção de acetatos de celulose a pasta solúvel deve ter um teor de α -celulose entre 95 a 97%.^[27]

Os critérios de qualidade dos acetatos de celulose são determinados pelo grau de substituição (GS) e pelo grau de polimerização (GP), por um lado o GS é responsável pela sua compatibilidade com plasticizantes, resinas de verniz e pela sua solubilidade em solventes. Por outro lado, o GP, expresso em viscosidade, vai influenciar o comportamento mecânico dos produtos e a sua funcionalidade. Posto isto, a **Tabela 1.4** tem as várias aplicações dos acetatos de celulose dependendo do seu GS e dos solventes utilizados.^[20]

Tabela 1.4 – Representação dos vários tipos de aplicações dos acetatos de celulose consoante o seu GS^[20]

Grau de substituição (GS)	Solventes Orgânicos	Aplicações
1,8 – 1,9	Água – propanol – clorofórmio	Compósitos
2,2 – 2,3	Acetona	Vernizes, plásticos
2,3 – 2,4	Acetona	Rayon, acetatos
2,5 – 2,6	Acetona	Filmes de segurança e raios-X
2,8 – 2,9	Diclorometano – etanol	Isolantes
2,9 – 3,0	Diclorometano	Tecidos

Posto isto, a viscosidade dos esteres de celulose apresenta uma redução indesejável, durante a esterificação, mesmo depois da formação de triésteres, facto que é influenciado por vários fatores e o que é pretendido é uma viscosidade exata, de modo a ser obtido o produto desejado. Posto isto, uma viscosidade exata pode ser obtida pelo controlo da razão ácido/anidrido, concentração e temperatura do catalisador.^[20]

Num sistema homogéneo os acetatos de celulose são dissolvidos durante a reação, enquanto que, a formação de fibras ocorre na presença de não-solventes como o tetracloreto de carbono, benzeno e tolueno.^[20]

As matérias-primas para a produção de acetatos de celulose são os *linters* de algodão (fibras de algodão) ou a pasta solúvel com um teor de α -celulose superior a 95%. De modo, a obter formação de esteres de forma mais rápida e uniforme é necessário um pré-tratamento com água e ácido acético, designado por impregnação, porque a velocidade de acetilação é três vezes superior na celulose impregnada quando comparada com a acetilação da celulose não impregnada.^[20]

Depois da acetilação, passa a ocorrer a esterificação da celulose, adicionando-se ao mesmo ácido acético que funciona como solvente, anidrido acético e ácido sulfúrico que funciona como catalisador desta reação. De modo a obter uma viscosidade exata a degradação das cadeias é regulada pelo controlo da temperatura. Posteriormente, a reação é interrompida pela adição de ácido acético diluído, visto que, a reação termina quando o acetato de celulose está

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

completamente dissolvido no meio reacional. Obtendo-se assim o triacetato, caso o triacetato não seja o produto final desejado o grau de acetilação é padronizado adicionando-se água, ocorrendo assim hidrólise, sendo assim igualado pela elevação de temperatura e regulação de acidez. Posteriormente é então adicionado ácido acético diluído e a mistura é sujeita a uma agitação vigorosa, ocorrendo assim a precipitação do acetato de celulose, que depois passa a ser filtrado, designando-se este processo por filtração. [8, 20]

A filtração é uma etapa que tem como objetivo limpar a solução. Este precipitado vai ser lavado com água, centrifugado ou prensado de modo a remover a água e secar. Este processo está representado na **Figura 1.7**. [8, 20]

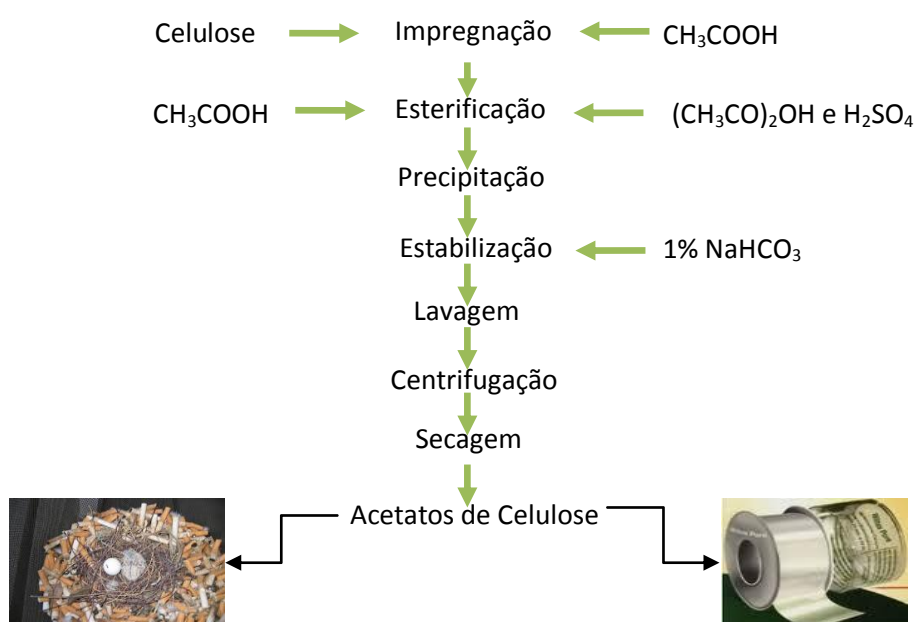


Figura 1.7 - Esquema de produção de acetatos de celulose e algumas das suas aplicações (Adaptado de [20])

1.4.3. Nitratos de Celulose

Os nitratos de celulose, assim como os acetatos de celulose, são ésteres de celulose com aplicações em áreas como explosivos, impressão e gravação magnética. Mais precisamente, os nitratos de celulose têm aplicações na produção de pólvora, estabilizadores de tinta e *binders*, respetivamente. Além do GP os produtos diferem no GS que pode ser determinado pelo teor de azoto e controlado pelo teor de água no meio reacional. Posto isto, menor teor em água implica um GS superior. Adicionalmente, os nitratos de celulose dependendo do teor de azoto no meio reacional, ou seja do seu GS, são solúveis em diferentes solventes orgânicos, obtendo-se assim diferentes produtos, como se pode verificar na **Tabela 1.5**. [20]

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Tabela 1.5 – Representação dos vários tipos de nitratos de celulose [Adaptado de 20]

Teor de Azoto (%N)	Grau de substituição (GS)	Solventes Orgânicos	Aplicações
10,55 – 11,1	1,8 – 2,0	Etanol	Plásticos, vernizes
11,2 – 12,2	2,0 – 2,3	Ésteres, metanol	Vernizes, adesivos
12,0 – 13,7	2,2 – 2,8	Acetona	Explosivos

Os nitratos de celulose devem conter um teor de α -celulose de 98%. Os parâmetros de qualidade dos nitratos de celulose obtidos são as variações no ácido sulfonítrico (que consiste numa mistura de ácido sulfúrico concentrado e ácido nítrico concentrado numa proporção de $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ usualmente de 1:1 a 1:4, onde o ácido sulfúrico funciona como um catalisador), o tempo de tratamento e a temperatura. Menor temperatura implica uma reação mais lenta mas uma melhor seletividade^[20]

As matérias-primas do processo de produção dos nitratos de celulose são a pasta solúvel ou os *linters* de algodão, tal como nos acetatos de celulose, onde estes vão ser rasgados e desagregados, antes do tratamento com misturas ácidas em reatores de nitração. Posteriormente, ocorre uma centrifugação de modo separar o nitrato de celulose do ácido sulfonítrico residual. Depois ocorre uma pré-estabilização onde pela lavagem e cozimento com água se consegue remover o ácido residual ainda existente. O cozimento sob pressão vai provocar a redução do comprimento da cadeia das moléculas equilibrando assim a distribuição dos grupos de dióxido de azoto (estabilização). Para fins técnicos o colódio tem de estar livre de água, portanto, a água tem de ser substituída por um álcool (metanol, etanol, propanol ou butanol) numa centrifugadora. O processo de produção dos nitratos de celulose está representado na

Figura 1.8.^[20]

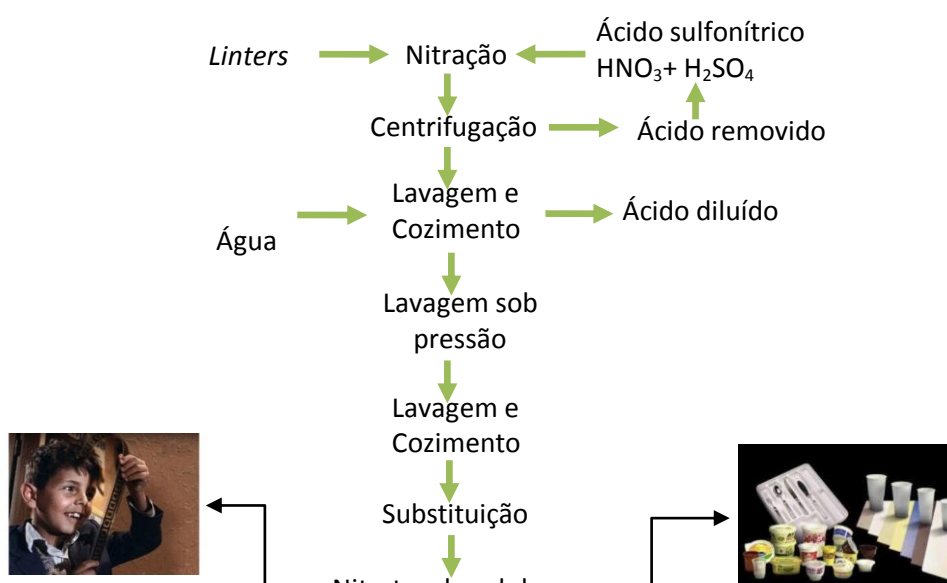


Figura 1.8 – Esquema de produção de nitratos de celulose (Adaptado de [20])

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

1.4.4. Carboximetilcelulose (CMC)

Os CMC's e o seu sal de sódio (Na – CMC) são os éteres de celulose mais utilizados industrialmente para a produção de produtos de diversas áreas como materiais de construção, têxtil, farmacêutica, químicos agrícola, produção de papel, alimentos, alimentação, cigarros e cosmética. Mais precisamente os CMC's têm aplicações em colas, tintas, estabilizadores de emulsão, *binders*, desintegrantes, gelados e condicionadores de cabelo. Este é produzido pela reação do ácido monocloroacético ou sódio monocloroacético com alcali-celulose e a velocidade desta reação aumenta com a adição de solventes orgânicos como o benzeno, tolueno, etanol, isopropanol. ^[20]

Geralmente, a alcali-celulose é tratada com Na – monocloroacético num misturador e posteriormente num tambor rotativo. Depois de dispersão no metanol e de neutralização com ácido clorídrico, o produto é filtrado, lavado e secado. Um processo contínuo é iniciado a partir da celulose branqueada pulverizada com NaOH e em seguida com ácido monocloroacético num reator rotativo. Depois de seco é obtido o Na – carboximetilcelulose com uma pureza de 68%. Na **Figura 1.9** está representado o esquema de produção do Na – carboximetilcelulose. ^[20]

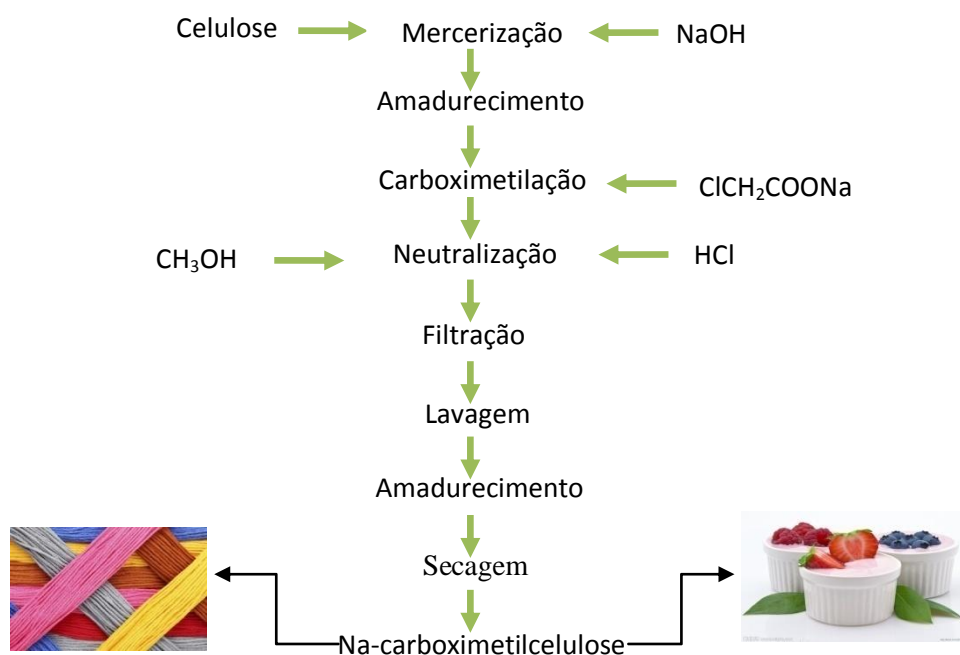


Figura 1.9 – Esquema de produção de CMC (Adaptado de [20])

O GS e as propriedades da solução CMC (viscosidade, tixotropia que é a designação dada para o fenómeno no qual um colóide muda o seu estado, de gel para solução ou de solução para gel) são influenciados pela pasta que serve como matéria-prima, ou seja, a pureza da celulose, o seu peso molecular a a sua estrutura supramolecular são fatores que influenciam esta reação e consequente o produto final. ^[20, 32]

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

1.4.5. Celulose microcristalina

A celulose microcristalina é um derivado de celulose, e é produzida industrialmente a partir de celulose relativamente pura por hidrólise e o seu peso molecular é muito inferior ao peso molecular da celulose da madeira nativa.^[20]

Este derivado celulósico tem aplicações em diversas áreas como químicos agrícola, em alimentos, cerâmica e na área de cosméticos. Mais precisamente, a celulose microcristalina é aplicada em agentes incorporantes, estabilizantes de emulsões, gelados, pastas de peixe, aglomerantes e condicionadores de cabelo.^[20]

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

2. Procedimento Experimental

Foram fornecidas amostras à universidade pela empresa em questão para que as análises necessárias ao trabalho realizado na universidade pudessem ser feitas. Estas são amostras do produto final obtido pela CAIMA.

As pastas fornecidas foram cortadas em pedaços mais pequenos e depois colocados num saco de plástico, devidamente selado de modo a não ganhar humidade e armazenado num local escuro e frio. As restantes amostras foram devidamente seladas e também armazenadas num local escuro e frio.

Para determinações como a determinação do teor de pentosanas e a síntese e caracterização de acetatos de celulose a pasta já cortada em pedaços mais pequenos tem de ser triturada num moinho de café de modo a ficar *fluffy* e é então armazenada num saco de plástico devidamente selado.

Nesta fase do trabalho será abordado todo o procedimento experimental das experiências efetuadas. Inicialmente, será abordada a determinação do teor de matéria seca, posteriormente será abordada a síntese e caracterização dos acetatos de celulose obtidos por esta mesma pasta. Numa outra fase será abordado o método brometo/bromato, para determinação do teor de pentosanas, que foi numa primeira fase estudado na universidade e posteriormente implementado na fábrica. Já na fábrica foi efetuada implementação do método de determinação do número de cobre e a reatividade de Fock.

2.1. Determinação do teor de matéria seca

A determinação da humidade ou percentagem de humidade (% humidade) da pasta fornecida foi efetuada seguindo a norma ISO 638. Posto isto, foram pesados dois pesa filtros vazios numa balança analítica, posteriormente para cada um destes copos foram pesadas cerca de 10g de amostra, tendo-se identificado devidamente os pesa filtros. Depois os pesa filtros foram à estufa a uma temperatura de 105°C, durante cerca de 3 a 4h. Passadas estas horas as amostras foram retiradas da estufa e colocadas num exsiccador durante alguns minutos até estarem mais frias. Após estes minutos os pesa filtros foram pesados e subtraindo-se a massa do peso filtro e da amostra à massa do pesa filtro, como se pode ver exemplificado no **Apêndice I**, obtém-se a massa final da amostra. Com as massas das amostras secas consegue-se determinar a percentagem de humidade pela Equação 2.1.

$$\% \text{ de humidade} = \frac{m_{\text{inicial da amostra}} - m_{\text{final da amostra}}}{m_{\text{inicial da amostra}}} * 100 \quad \underline{2.1}$$

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Com a média da % de humidade nos dois copos é possível determinar o teor de matéria seca da pasta, K_w , como se pode ver na Equação 2.2.

$$K_w = 100 - \% \text{ de humidade} \quad \underline{2.2}$$

Este procedimento foi efetuado para todas as amostras analisadas, de modo a ser sempre utilizada a massa seca da pasta.

2.2. Síntese do acetato de celulose

Este procedimento destina-se à produção dum acetato de celulose e à determinação do seu grau de substituição a partir da pasta solúvel vinda da CAIMA.

2.2.1. Produção do acetato de celulose

Preparação dos reagentes:

- Anidrido acético (100%)
- Ácido acético (100%)
- Ácido sulfúrico concentrado
- Hidrogenocarbonato de sódio a 1% - dissolver 10g de hidrogenocarbonato de sódio num litro de água destilada

Foi triturada, num moinho de café, uma porção da pasta fornecida pela fábrica em questão e armazenada num saco plástico que posteriormente foi bem selado. Num Erlenmeyer de 50 mL, foi pesada rigorosamente 1g, numa balança analítica, desta pasta e a esta foram adicionados 8 mL de ácido acético puro. Esta mistura reacional foi então agitada com uma vareta de vidro e depois de estar bem misturada foi colocada numa estufa a 80°C durante 1 hora de modo a ocorrer a ativação da celulose.^[33, 34]

No decorrer desta hora foi preparada uma mistura contendo 6,0 mL de anidrido acético (100%), 6,0 mL de ácido acético e por fim 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado, que vai funcionar como catalisador da reação. Mistura esta que é então adicionada à celulose ativada. Durante esta reação o conteúdo do Erlenmeyer é misturado com uma vareta de vidro até que toda a pasta esteja bem impregnada e se observe que a mistura está completamente homogénea. Caso não se observe homogeneidade da pasta volta a colocar-se o Erlenmeyer na estufa durante 3 minutos de modo a ajudar a impregnação da pasta.^[32, 34]

Após conter uma mistura homogénea, ou seja, o acetato de celulose, procedeu-se à sua precipitação, lentamente (gota à gota) e as paredes do Erlenmeyer foram lavadas com ácido

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

acético, de modo a aumentar o rendimento. A precipitação do acetato de celulose foi efetuada para um copo com água destilada com agitação constante, ou seja, agitado numa placa com um agitador magnético.^[33, 34]

Posteriormente, o precipitado obtido foi filtrado utilizando um funil de Büchner sob vácuo. Este filtrado é então lavado com água destilada à temperatura ambiente, com água destilada a 60°C e com água destilada à temperatura ambiente. Depois o filtrado foi lavado com uma solução de hidrogenocarbonato de sódio a 1%, de modo a serem removidos os grupos sulfônicos resultantes do ácido sulfúrico utilizado como catalisador. E por fim o filtrado volta a ser lavado com água destilada à temperatura ambiente, com água destilada a 60°C e novamente com água destilada à temperatura ambiente. Finalmente, o acetato de celulose foi seco na estufa a 80°C durante cerca de 8 horas.^[33, 34]

2.2.2. Determinação do grau de substituição (DS) do acetato de celulose

Preparação dos reagentes:

- Etanol a 75% (v/v) – 75 mL de etanol e perfazer os 100mL com água destilada
- Hidróxido de sódio (NaOH) 0,514 M – dissolver 10g de NaOH num litro de água destilada
- Ácido clorídrico (HCl) 0,502 M – adicionar 23,5mL de HCl concentrado até obter 1 litro de solução

Pesou-se rigorosamente 0,4g do acetato de celulose previamente obtido, após ser moído, e adicionou-se 25 mL de etanol 75% num Erlenmeyer de 250 mL e um agitador magnético. A mistura foi submetida a refluxo a 65°C durante 30 minutos como se pode ver na **Figura 2.1**. Após os 30 minutos foram adicionados 25 mL de NaOH 0,514M aferido e o Erlenmeyer foi tapado com um condensador equipado com um tubo de “askarite”, (que vai consumir o CO₂ atmosférico). Esta mistura foi submetida ao refluxo durante 1 hora e depois arrefecida à temperatura ambiente durante 2 horas. Por fim, efetuou-se a titulação da mistura com HCl 0,502M aferido de modo a conhecer-se a quantidade de NaOH que não reagiu com o acetato de celulose.

Posteriormente foi efetuado o mesmo procedimento para o branco, que consiste em adicionar, num Erlenmeyer de 250 mL, 25 mL de etanol a 75% e 25 mL de NaOH 0,514M e submetê-lo a refluxo a 65°C, ou seja, tapar o Erlenmeyer com um condensador equipado com um tubo de “askarite”. E, por fim, tal como anteriormente, efetuou-se a titulação da mistura com HCl 0,502M de modo a conhecer-se a quantidade de NaOH que não reagiu.^[32, 33]

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

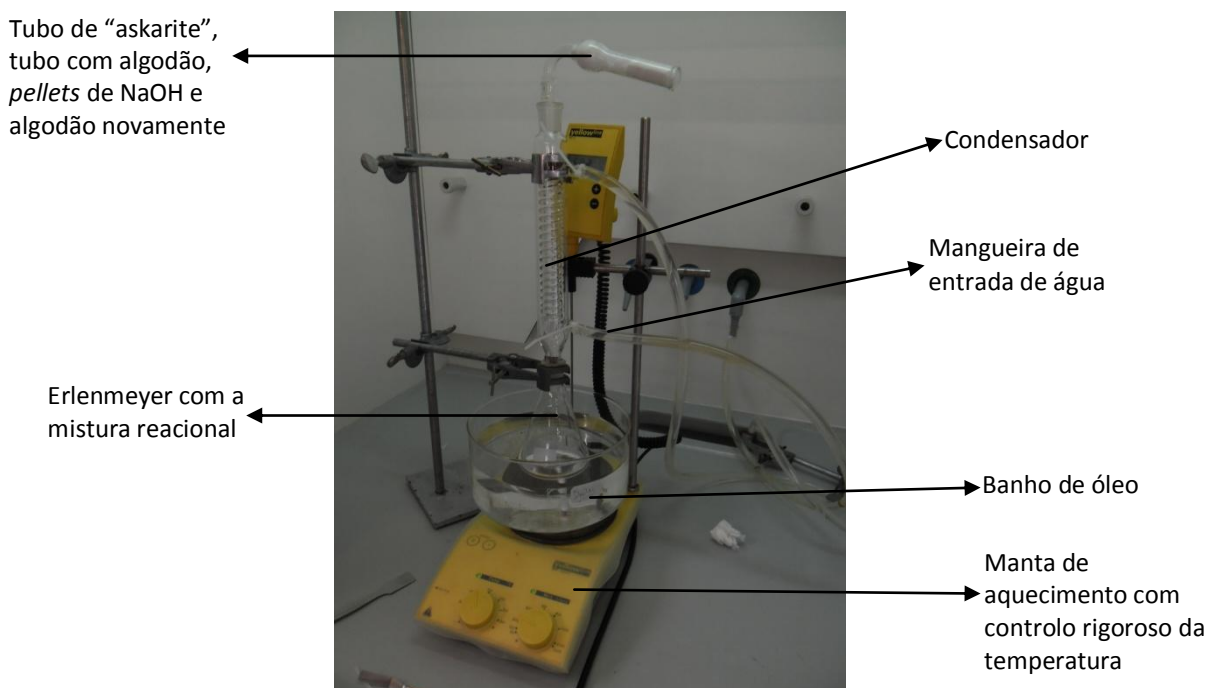


Figura 2.1 – Esquema de montagem para a determinação do grau de substituição do acetato de celulose

Posto isto, com o volume de HCl gasto para titular o ensaio do branco (V_1), com o volume de HCl gasto para titular o ensaio com o acetato de celulose (V_2), o coeficiente de correcção da solução de HCl 0,5M aferido (F), a quantidade de grupos acetilo, em gramas, que corresponde a 1 mL de HCl a 0,5M (0,0295) e a massa de acetato de celulose em gramas (m) conseguiu-se determinar a percentagem de grupos acetato como se pode ver na Equação 2.3.^[33, 34]

$$\% CH_3COO^- = \frac{(V_1 - V_2) * F * 0,0295 * 100}{m} \quad 2.3$$

Com a percentagem de grupos acetato conseguiu-se determinar o grau de substituição (DS) do acetato de celulose como se pode ver na Equação 2.4.^[32, 33]

$$\% CH_3COO^- = DS * \frac{PM(CH_3COO^-) * 100}{PM(acetato\ de\ celulose)} \quad 2.4$$

2.2.2.1. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A amostra foi preparada misturando-se 100 mg de amostra e 250 mg numa matriz de um sal altamente purificado, neste caso o brometo de potássio (KBr), que não absorve radiação de infravermelhos. Esta mistura foi bem dispersa de modo à amostra ficar bem dispersa na matriz esmigalhando-se a mistura muito bem num almofariz de Agata pura, de modo a não contribuir para a análise. Depois esta mistura é prensada a altas pressões, numa prensa hidráulica, a fim de

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

se formar uma pastilha pela qual a luz pode passar, ou seja, uma pastilha translúcida. Da mesma forma que o cloreto de sódio, o brometo de potássio não absorve radiação infravermelha, então as únicas linhas espectrais a aparecer virão da amostra.^[35]

2.3. Determinação do conteúdo de Pentosanas

Para a determinação do conteúdo de pentosanas é necessário a determinação do teor seco da pasta de modo a conhecer-se qual a massa seca da pasta.

Preparação de reagentes:

- Ácido clorídrico (HCl) a 13% - colocar num balão de diluição de 1000mL, 690 mL de água destilada e adicionar lentamente 310mL de HCl a 37%.
- Solução Brometo/Bromato ($\text{KBr} + 1/5 \text{KBrO}_3$) 0,05M – dissolver aproximadamente 4,9623g de KBr e dissolver aproximadamente 1,3860g de KBrO_3 e perfazer o volume até 1L.
- Iodeto de potássio (KI) a 10% - dissolver 10g de KI e perfazer o volume até 100mL.
- Tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.05M – dissolver 12,4g de tiosulfato de sódio em 1L de solução.
- Solução de amido 3% - dissolver 3g de amido em 100mL de água.

Este procedimento foi baseado na TAPPI 223, então numa primeira fase é necessário fazer a preparação da amostra, de modo, a que a reação ocorra em toda a massa. Posto isto, cortou-se a pasta CAIMA em pedaços mais pequenos e depois triturou-se de modo a que esta fique “fluffy”. Esta pasta é então colocada num saco plástico bem fechado e armazenado num local escuro e fresco.

Após a amostra estar preparada, adicionou-se num balão de fundo redondo de 50mL, 0,1g de amostra, pesadas rigorosamente, numa balança analítica, 20mL de HCl 13% e esferas de vidro de modo a conter a ebulição. A amostra foi então submetida a uma destilação recorrendo-se a um banho de óleo a 140°C com um agitador magnético de modo a ter a temperatura constante. Destilou-se a amostra de acordo com a montagem apresentada na **Figura 2.2** até serem obtidos cerca 40mL de destilado. O destilado foi recolhido para uma proveta de 50mL e por cada 5mL de destilado obtido eram adicionados 5mL de HCl 13%.

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

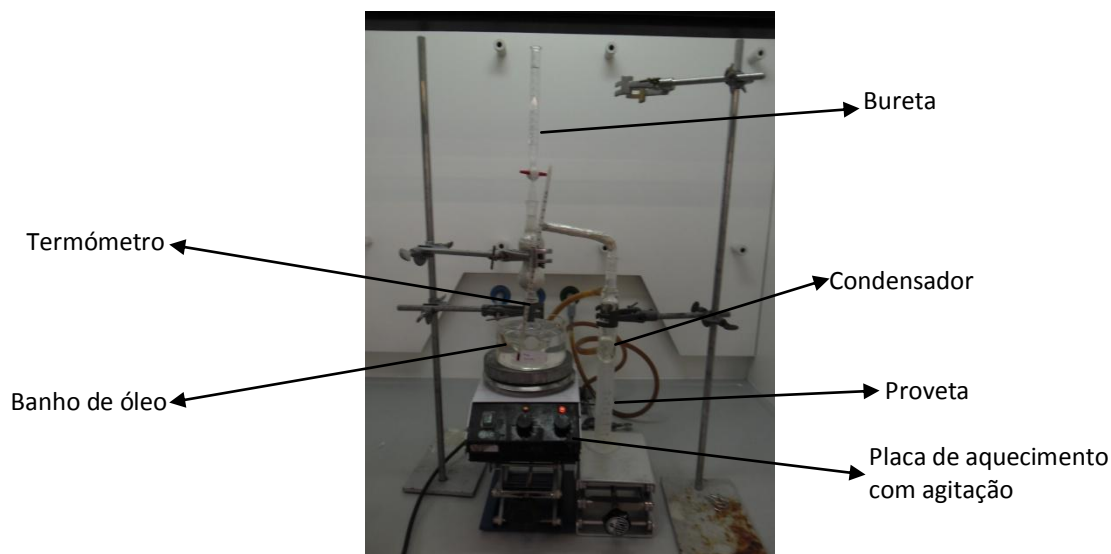


Figura 2.2 – Montagem utilizada na determinação do teor de pentosanas

Os 40mL de destilado recolhidos foram então transferidos, quantitativamente, para um balão de diluição de 100mL, perfazendo-se o volume com HCl 13%. Depois, foram pipetados 25mL de amostra para três Erlenmeyers de 250mL e tapados com parafilme. Posteriormente, adicionou-se a cada um dos Erlenmeyers 75mL de água destilada e 5mL da solução Brometo/Bromato 0,05M e deixou-se reagir durante 1 hora no escuro. Após esta hora, adicionou-se 5mL da solução KI 10% e deixou-se a reagir durante 10 minutos ao abrigo da luz como anteriormente.

Numa última fase, titulou-se o iodo libertado com uma solução de concentração rigorosa de tiosulfato de sódio, 0,05M utilizando-se como indicador uma solução de amido 3%.

Para o branco adicionou-se num Erlenmeyer de 250 mL, 75mL de água destilada e 25mL da solução de HCl 13% e fez-se o mesmo procedimento que para a amostra.

Com o volume gasto de tiosulfato de sódio 0,05M no branco (V_b), o volume de tiosulfato de sódio 0,05M (V_a) e a massa da amostra seca (m) foi determinado o teor de furfural (% Fur.) como se pode verificar na Equação 2.5.

$$\%Fur. = \frac{(V_b - V_a) \cdot 100 \cdot 0,0012}{25 \cdot m} \times 100\% \quad \underline{2.5}$$

De modo a obter-se a percentagem de pentosanas é necessário fazer-se uma correcção com um coeficiente de 1,52 para este caso, pois as pentoses e os ácidos urónicos são transformados em furfural e o pretendido é o teor de pentosanas e não o teor de furfural. Posto isto, a percentagem de pentosanas (%Pent.) é determinada como se pode ver na Equação 2.6.

$$\%Pent. = \%Fur. \times 1,52 \quad \underline{2.6}$$

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

2.4. Número de Cobre

2.4.1. Determinação do número de cobre baseada na TAPPI 430

Para fazer a determinação do número de cobre é necessário fazer a determinação do teor de matéria seca da pasta seguindo o procedimento do subcapítulo 2.1, bem como fazer a determinação do teor de cinzas.

Preparação de reagentes:

- Solução de sulfato de cobre – dissolver 100g de sulfato de cobre em água e diluir até 1L
- Solução de bicarbonato de sódio – dissolver 129g de carbonato anidro (Na_2CO_3) em água e 50g de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) em água e diluir até 1L.
- Ácido molibdofosfórico – dissolver 100g de molibdato de sódio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e 75mL de ácido fosfórico (85%) numa mistura de 275mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado e 1750mL de água.
- Solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) a 5% - dissolver 50g de Na_2CO_3 em 1L de água destilada.
- Solução de Permanganato de Potássio (KMnO_4) 0,05N – dissolver 1,5815g de KMnO_4 em 1L de água destilada

A determinação do número de cobre foi efetuada seguindo a TAPPI 430, então numa primeira fase teve de se preparar a amostra, onde foram pesadas 20g de pasta e foi cortada em pedaços mais pequenos. A esta pasta foi adicionada água destilada e foi completamente desintegrada, seguidamente esta foi filtrada para um papel de filtro num funil de Buchner por sucção e por fim a pasta foi a secar numa sala a temperatura constante em anéis de metal com furos, de modo a secar a amostra. E por fim, deixou-se que a pasta atingisse humidade em equilíbrio com a atmosfera.

Pesou-se cerca de 1,5g da pasta preparada anteriormente. Imediatamente antes de a usar adicionou-se 5mL de solução de sulfato de cobre a 95mL de solução de bicarbonato de sódio e levou-se a mistura à ebulição durante 2 minutos, deitando-se em seguida sobre a pasta desintegrada num copo de 400mL. Posteriormente deve-se agitar bem com uma vareta de vidro de forma a distribuir as fibras e a remover as bolhas de ar. Tapar o copo com um vidro de relógio e mergulhá-lo completamente num banho termoestático a 100°C durante três horas como se pode ver na **Figura 2.3**. Por vezes as fibras tendem a flutuar, então o copo deve ser agitado durante estas três horas, de modo, a redistribuir as fibras.

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico



Figura 2.3 – Banho termostático a 100°C

Após as 3 horas retirar o copo do banho. Filtrar através de papel de filtro sem cinzas por sucção. Lavar por inundação com 100mL de carbonato de sódio a 5% a cerca de 20°C e a seguir com 250mL de água a cerca de 95°C, desprezando os filtrados. Transferir o papel de filtro com as fibras para um pequeno copo, adicionar 25mL de ácido molibdofosfórico macerando bem com uma vareta de vidro achatada. Transferir para um funil de Buchner equipado com um papel de filtro sem cinzas e lavar cuidadosamente com água destilada à temperatura ambiente, recolhendo o filtrado, até que toda a cor azul do molibdênio seja removida das fibras.

Diluir o filtrado com água até cerca de 700mL, e titular com KMnO_4 a 0,048M até virar para um cor-de-rosa fraco.

Fazer um branco seguindo o mesmo procedimento, utilizando as mesmas quantidades de reagentes e de água só que sem amostra.

Então com o volume de KMnO_4 , para titular o filtrado obtido a partir da amostra em mL (V), com o volume de KMnO_4 , para titular o filtrado obtido a partir do branco em mL (B), a concentração certa de KMnO_4 (C) e com a massa da amostra seca e sem cinzas, consegue-se determinar o número de cobre pela Equação 2.7.

$$N^{\circ} \text{ Cu} = \frac{6,36(V-B).C}{m} \quad 2.7$$

2.4.1.1. Determinação do teor de cinzas

Esta determinação é efetuada segundo a ISO 1762, então primeiro calcinar um cadinho durante 30 a 60 minutos na mufla a 555°C, colocar excicador e deixá-lo arrefecer durante 45 minutos. Depois pesar o cadinho numa balança analítica, posteriormente pesar a amostra de pasta de aproximadamente 10g no cadinho e colocá-la na mufla 525°C durante 2 horas ou mais, até à incineração total da amostra (ausência de partículas negras).

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Quando a incineração terminar, o que é indicado pela ausência de partículas negras, deixar arrefecer da forma anteriormente indicada e pesar numa balança analítica. O teor de cinzas (%C), é dado em percentagem de massa seca, pela Equação 2.8

$$\%C = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad \underline{2.8}$$

Onde, m_1 é a massa, em gramas, da pasta em base seca e m_2 é a massa, em gramas, obtida após a incineração.

2.4.2. Determinação do número de cobre baseada no método 2 da norma NFT 12

Preparação de reagentes:

- Solução de Sulfato de Cobre – diluir 65g de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em 1000mL.
- Solução de tartarato de potássio e sódio e soda cáustica – dissolver 200g de tartarato de potássio e sódio e 150g de soda cáustica em 1000mL. Após a solução estar fria aferir o volume até os 1000mL.
- Solução de carbonato de sódio – dissolver 50g de carbonato de sódio (Na_2CO_3) em 1000mL.
- Permanganato de potássio – dissolver 1,250g de permanganato de potássio em 1000mL.
- Solução de molibdato – 100g de molibdato de sódio numa mistura de 75mL de ácido fosfórico a 83% e 275 mL de H_2SO_4 para um volume final de 2000mL.

Numa primeira fase é necessária a determinação do teor de matéria seca como é descrito no subcapítulo 2.1. Posteriormente, pesou-se aproximadamente 0,22g da amostra num copo de 250mL e procedeu-se à adição de 20mL da solução de sulfato de cobre e 20mL da solução de tartarato. A mistura é então aquecida, tendo em atenção a desintegração completa da pasta e levar à ebulição durante 3 minutos.

Após os 3 minutos verte-se imediatamente o conteúdo do copo para um cadinho filtrante montado num kitasato ligado a uma bomba para filtrar em vácuo. Após a filtração despreza-se o filtrado e lava-se o kitasato com água destilada.

Depois voltou-se a fazer a montagem de filtração e lavou-se a pasta com 100mL da solução de carbonato de sódio, sem acionar o vácuo. Seguidamente fez-se passar pelo cadinho 25mL de água destilada aquecida (40 – 50 °C) repetindo-se este procedimento 4 vezes, sem acionar o vácuo. Posteriormente, adicionou-se 25mL da solução de molibdato macerando bem a mistura e espera-se que a reação de oxidação do óxido de cobre ocorra.

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Por fim, liga-se o vácuo e lava-se o cadinho com água quente (perto dos 100°C) até que desapareça por completo a cor azul. Diluir o filtrado até 700mL e titular com permanganato de potássio (0.04N) até que a cor permaneça durante 1 minuto.

Com o volume de permanganato de potássio consumido durante a titulação (V) a massa pesada de amostra (m) e o teor de matéria seca (K_w) é possível determinar o número de cobre com a Equação 2.9.

$$N^{\circ} \text{ Cu} = \frac{100 \times 0,0025 \times V}{m \times \left(\frac{K_w}{100}\right)} \quad 2.9$$

Tendo em conta que, uma concentração de aproximadamente 0,04N corresponde a 0,0025g de cobre.

2.5. Reatividade de Fock

Preparação de reagentes:

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 20% - colocar num balão de diluição de 1000mL, 500 mL de água destilada e adicionar lentamente 113 mL de H_2SO_4 puro.
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 60% - colocar num balão de diluição de 1000mL, 600 mL de água destilada e adicionar lentamente 385 mL de H_2SO_4 puro.
- Iodeto de potássio (KI) a 10% - dissolver 10g de KI e perfazer o volume até 100mL.
- Tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0,1M – dissolver 12,4g de tiosulfato de sódio em 1L de solução.
- Solução de amido 3% - dissolver 3g de amido em 100mL de água.
- Hidróxido de sódio a 9% - dissolver 90g de hidróxido de sódio em 1L.

Uma amostra de 0,5g de pasta seca foi transferida para um Erlenmeyer de 100mL com tampa e um agitador magnético. Depois adicionou-se 50mL de hidróxido de sódio a 9% (w/v) e 1mL de dissulfureto de carbono e tapou-se o Erlenmeyer e levou-se a mistura a uma placa de agitação durante 3h, como se pode ver na Figura 2.4.^[36]



Figura 2.4 – Mistura reacional a agitar 3h

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

A mistura foi transferida para um balão de fundo redondo e foi adicionada água destilada até obter um peso de 100 g. Posteriormente, o balão de fundo redondo foi tapado com uma tampa e agitado até obter uma mistura homogênea. Então retirou-se 40mL desta solução de modo a ser centrifugada a 6000 rpm durante 5 min. Depois 10mL da fase líquida foi transferida para um copo de 100mL e foi neutralizado com 3 mL de ácido sulfúrico a 20% (w/v). A mistura foi levada a reagir durante 15 a 20h a 25°C onde a celulose é regenerada e desgaseificada para remover o excesso de dissulfureto de carbono.^[36]

Posteriormente adicionou-se ao copo 20 mL de ácido sulfúrico 68% (w/v) e um agitador magnético, e levou-se a mistura a uma placa de agitação durante 1h. A mistura foi transferida cuidadosamente para um balão de fundo redondo e adicionou-se 10 mL de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) (1/6M). A mistura foi então levada a refluxo durante 1h, a 150°C, de modo a oxidar a solução como se pode ver na **Figura 2.5**.^[36]



Figura 2.5 – A mistura reacional em refluxo

A mistura é então deixada a arrefecer até à temperatura ambiente, depois esta mistura é transferida para um balão volumétrico de 100mL e perfazer o resto do volume com água destilada. Então 40mL da solução foram transferidos para um copo e adicionar 5mL de iodeto de potássio (KI) a 10% (w/v). O iodeto obtido no copo é titulado com tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) a 0,1M utilizando amido como indicador até atingir um amarelo palha, cor que o amido toma quando está a iodeto em solução ao titular a solução com tiosulfato de sódio.^[36]

Então com o volume de dicromato adicionado (V_1), a concentração de dicromato (C_1), o volume de tiosulfato de sódio (V_2) e a concentração de tiosulfato de sódio (C_2) consegue-se determinar a quantidade de dicromato que reagiu com a celulose (D) como se pode ver na **Equação 2.10**.

$$D = V_1 \cdot C_1 - (V_2 \cdot C_2 \cdot a) \cdot 1/6 \quad \underline{2.10}$$

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Onde $a = 100/40$, ou seja, 100 representa a diluição da amostra num balão volumétrico de 100 mL, 40 representa os 40 mL de amostra utilizada para a titulação e o $1/6$ representa a estequiometria da reação de redução de Cr^{6+} a Cr^{3+} pelo iodeto e da reação de tiosulfato de sódio com o iodeto livre, ou seja, representa que cada íon dicromato consome seis íons tiosulfato.

Com B consegue-se determinar a celulose oxidada, fazendo uma conversão do dicromato (D) em celulose (C), como se pode ver na Equação 2.11.

$$B = D \cdot (M \cdot 1/4) \tag{2.11}$$

Onde M é o peso molecular de uma unidade de glucose (180,156 g/mol), e $1/4$ que representa a estequiometria da reação de oxidação entre o dicromato de potássio e a celulose.

Posteriormente, calcula-se o teor de celulose que reagiu com o dissulfureto de carbono (% celulose que reagiu) e é dado pela Equação 2.12

$$\% \text{ celulose que reagiu} = \frac{100 \cdot b}{y} \cdot B \tag{2.12}$$

Onde, b representa a primeira diluição feita para 100g e 10,4g utilizadas e y representa o peso da amostra.

3. Apresentação e discussão de resultados

Nesta fase do trabalho, numa primeira fase é explicado o que envolve a determinação do teor de pentosanas, a implementação do método e os resultados obtidos. Depois numa outra fase é explicado o que envolve a determinação do número de cobre, a implementação do método, os resultados obtidos e a comparação com os resultados interlaboratoriais. Numa outra fase é determinada a reatividade da pasta CAIMA e explicado o método de Fock. Depois de todos os parâmetros de qualidade da pasta determinados é efetuada a caracterização da mesma.

Numa fase final foi analisada a influência das condições processuais e de modo a complementar a caracterização da pasta CAIMA foram também comparados os parâmetros de qualidade da pasta CAIMA com os parâmetros de qualidade de pastas da concorrência.

3.1. Teor de Pentosanas

O teor de Pentosanas na pasta indica a conservação ou a perda de hemiceluloses (pentosanas) que geralmente ocorre durante o processo de cozimento e de branqueamento, e uma vez que, as hemiceluloses contribuem para a resistência mecânica da pasta, o teor de pentosanas em pastas solúveis, deve ser mantido abaixo dos 5%. O que é pretendido é a implementação deste método na fábrica. [37]

O método utilizado para a determinação do conteúdo de pentosanas foi o método brometo/bromato por volumetria, onde numa primeira fase foi feita a destilação da pasta com ácido clorídrico (HCl) a 13%, nesta destilação as pentosanas são transformadas em furfural e como este método se baseia no facto das hemiceluloses presentes na amostra (pentosanas), originarem xilose (pentoses), ao serem hidrolisadas, temos que, a hidrólise em meio ácido das pentosanas origina as pentoses, como se pode ver na Equação 3.1.



Posteriormente, as pentoses obtidas sofrem uma desidratação intramolecular em meio ácido originando furfural como se pode ver na Figura 3.1.

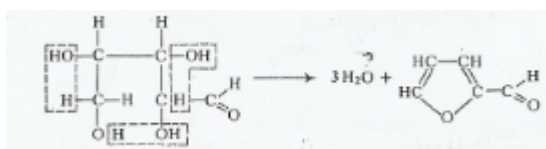
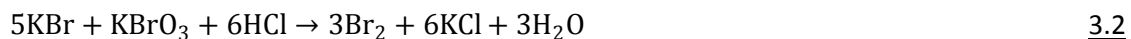


Figura 3.1 – Desidratação intramolecular em meio ácido das pentoses

Depois de se obter o destilado, ou seja, o furfural, este foi transferido, quantitativamente para um balão de diluição de 100mL, perfazendo-se o volume com HCl a 13%. Foi adicionado a

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

25mL desta amostra, 75mL de água destilada e 5mL da solução Brometo/Bromato 0,05M para um Erlenmeyer tapado e deixou-se reagir durante 1 hora no escuro. Durante esta hora ocorre a reação Brometo/Bromato (KBr/KBrO₃) com o HCl havendo assim a libertação do bromo (Br₂) como se pode ver na Equação 3.2.



O bromo libertado, em água, reage com o furfural, obtendo-se assim um intermediário, este volta a reagir com o bromo, ocorrendo a formação do ácido furanóico ou a bromação do anel furanóico como se pode ver na Figura 3.2.

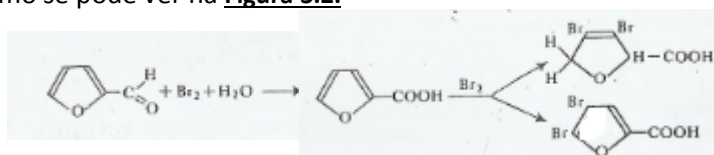


Figura 3.2 – Reação do bromo com o furfural

Após esta hora, adicionou-se 5mL da solução KI a 10% e deixou-se a reagir durante 10 minutos ao abrigo da luz como anteriormente. Durante estes 10 minutos o bromo que não reagiu com o furfural libertado vai reagir com o iodeto de potássio (KI), havendo assim a libertação de iodo (I₂) como se pode ver na Equação 3.3.



Numa última fase, o iodo libertado é titulado com tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) como se pode ver na Equação 3.4.



No branco o que vai ocorrer é apenas a reação do brometo/bromato com ácido clorídrico, a reação do bromo com o iodeto de potássio e por fim o iodo libertado é titulado com o tiosulfato de sódio; o que significa que vai haver maior quantidade de iodo libertado no branco do que na amostra, visto que, todo o bromo reage com o iodeto de potássio havendo assim maior libertação de iodo. Ao subtrair o volume necessário para titular o iodo libertado no branco ao volume necessário para titular o iodo libertado na amostra, consegue-se obter o volume de furfural obtido.^[37]

Os ensaios efetuados foram para diferentes pastas, todas elas recolhidas na linha de embalagem, à mesma hora, em diferentes dias. Os resultados obtidos foram comparados interlaboratorialmente tendo-se obtido resultados idênticos com um erro absoluto médio de - 0,01. Na Tabela 3.1 encontra-se a média dos resultados obtidos, o desvio padrão entre cada ensaio

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

e o coeficiente de variação. Na **Tabela I.2** do Apêndice I encontram-se todos os resultados obtidos, exceto os obtidos para a pasta utilizada na implementação do método.

Tabela 3.1 – Médias dos resultados obtidos e a comparação com os resultados Interlaboratoriais

Fardo	% Pent.	S	CV (%)	% Pent. Comparação Interlaboratorial
130188120; h=6:00; 28/2/2013	2,86	0,03	0,95	2,90
130190616; h=6:00; 1/3/2013	3,14	0,08	2,39	2,90
130193920; h=6:00; 2/3/2013	3,21	0,04	1,28	3,00
130196940; h=6:00; 3/3/2013	2,96	0,10	3,35	2,90
130200108; h=6:00; 4/3/2013	3,31	0,02	0,65	3,20
130203308; h=6:00; 5/3/2013	3,35	0,08	2,35	3,20
130205724; h=6:00; 6/3/2013	3,50	0,14	4,11	3,40
130212424; h=6:00; 8/3/2013	3,29	0,02	0,52	3,30
130215720; h=6:00; 9/3/2013	3,37	0,02	0,63	3,10
130219008; h=6:00; 10/3/2013	3,08	0,08	2,73	3,00
130222312; h=6:00; 11/3/2013	3,09	0,06	1,86	3,10
130225620; h=6:00; 12/3/2013	2,84	0,03	1,01	2,80

*No **Apêndice I** encontra-se um exemplo de cálculo do teor de pentosanas para o primeiro ensaio da pasta do dia 28/2/2013

Depois de se obter resultados com coeficiente de variação inferior a 10% passou-se à validação do método.

3.1.1. Implementação do método de determinação do teor de pentosanas

A implementação e a validação de métodos implica várias avaliações, a primeira avaliação dos métodos é a sua precisão. A precisão de resultados é um termo geral que avalia a dispersão de resultados, existindo duas medidas extremas para a avaliar, sendo elas a repetibilidade e reprodutibilidade e uma medida não tão extrema, nomeadamente a precisão intermédia ou variabilidade intralaboratorial.^[38, 39]

A repetibilidade dá a precisão de um método de ensaios efetuado em condições o mais estáveis possíveis, ou seja, refere-se a ensaios da mesma amostra, o mesmo laboratório, o mesmo analista, os mesmos equipamentos, os mesmos reagentes e em curtos intervalos de tempo, se possível entre 1 a 3 dias. Então para determinar a repetibilidade efetuaram-se 10 ensaios de uma mesma amostra, como se pode ver na **Tabela I.3** do Apêndice I.^[38]

Para um nível de confiança de 95%, o limite de repetibilidade (r) é avaliado segundo a **Equação 3.5**.^[39]

$$r = t \cdot \sqrt{2} \cdot S = 1,96 \cdot \sqrt{2} \cdot S \quad 3.5$$

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Onde, S é o desvio padrão associado aos resultados obtidos. O coeficiente de variação de repetibilidade (CV) é dado pela Equação 3.6.^[39]

$$CV = \frac{S}{X} \times 100 \quad 3.6$$

A precisão intermédia dá a precisão avaliada sobre a mesma amostra, utilizando o mesmo procedimento, o mesmo laboratório ou laboratórios diferentes, variando-se, neste caso, os dias em que os ensaios foram efetuados. Para estimar a precisão intermédia de uma forma simplificada é necessária a execução de **n** medições (onde $n \geq 15$) para uma mesma amostra, como se pode ver na Tabela I.4 do Apêndice I. Com a Equação 3.7 obtém-se a estimativa da precisão intermédia S_i .^[40]

$$S_i = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (y - y_{\text{médio}})^2} \quad 3.7$$

Onde, S_i é o desvio padrão da precisão intermédia relativa aos resultados obtidos, Y representa o resultado individual obtido e $Y_{\text{médio}}$ representa a média dos resultados individuais obtidos.^[40]

Com a precisão intermédia consegue-se também determinar o limite de reprodutibilidade do método em valor absoluto (r) e em percentagem (R). Na Tabela 3.2 encontram-se os resultados obtidos na precisão do método de determinação do teor de pentosanas sempre para a pasta do dia 7/3/2013.^[40]

Tabela 3.2 – Resultados obtidos no cálculo da precisão do método de determinação do teor de pentosanas

Resultados estatísticos	Precisão do método	
	Repetibilidade	Precisão intermédia
X (%)	3,10	3,16
S	0,103	0,141
CV (%)	3,33	4,46
r	0,29	0,39
R (%)	9,21	12,36

Pode-se concluir que foram obtidos bons resultados, visto que, o coeficiente de variação deu inferior a 10%. O que se pode verificar com os resultados obtidos é que a média na repetibilidade é inferior ao da precisão intermédia assim como o coeficiente de variação e os limites de repetibilidade e reprodutibilidade pois a precisão intermédia implica maior variação de dias, o que leva a reagentes diferentes, originando assim a uma maior variação nos resultados.

Após a obtenção da precisão dos métodos foi determinada a sua incerteza, seguindo a abordagem “Passo a Passo” e a metodologia utilizada apresenta-se no Apêndice II. Esta abordagem refere-se à determinação da incerteza dos métodos tendo em conta a incerteza

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

associada a cada parâmetro da equação de determinação do teor de furfural e obteve-se para a pasta do dia 7/3/2013 um teor de pentosanas de $3,1 \pm 0,11\%$; e a incerteza do método é $0,11\%$.^[41]

3.2. Número de Cobre

Ao longo do processo de cozimento, o peso molecular de polissacarídeos residuais diminui. A clivagem de ligações glicosídicas cria novos grupos terminais redutores, e isso explica o aumento de grupos carbonilo. Numa fase mais avançada do cozimento ao sulfito o conteúdo de grupos carbonilo, determinado pelo número de cobre, aumenta, apesar da remoção significativa de hemiceluloses de cadeia curta. Durante as operações de cozimento e de branqueamento os grupos carbonilo são introduzidos na pasta aumentando assim o perigo de reversão da cor, uma deterioração muito importante na qualidade da pasta solúvel, visto que, os grupos carbonilo regem a cinética de envelhecimento e promovem processos de amarelecimento térmico induzido pela luz.^[8]

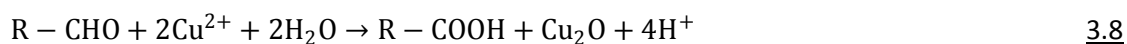
3.2.1. Número de cobre determinado baseando-se na TAPPI 430

Para a determinação do número de cobre é necessário determinar-se o teor seco e de cinzas da pasta de modo a conhecer-se o número de cobre para a pasta totalmente seca sem cinzas e outros componentes não – celulósicos.^[42,43]

O teor de matéria seca é determinado pelo método descrito no subcapítulo 2.1, de modo a ser retirado à massa de pasta pesada, o teor de cinzas é determinado de modo a ser retirada à massa pesada em cada ensaio a quantidade de cinzas, indicada pelo teor de sais minerais e outras substâncias inorgânicas. Na **Tabela III.1** do Apêndice III está representado o teor de cinzas para a pasta do dia 28/2/2013 às 6h assim como um exemplo de cálculo.

O objetivo deste trabalho é a implementação do método de determinação do número de cobre na CAIMA por intercomparação laboratorial, tal como, para a determinação do teor de pentosanas.

As soluções alcalinas de sais de cobre, como a solução de carbonato de potássio a 5% e a solução de bicarbonato de potássio, são usadas para determinar o número de cobre de pastas celulósicas. A principal reação envolvida nesta determinação é a representada na **Equação 3.8.**^[44]



Os resultados obtidos utilizando a TAPPI 430 estão presentes na **Tabela 3.3.**

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Tabela 3.3 – Resultados obtidos para o número de cobre pela TAPPI 430

Fardo	Nº Cu	S	CV (%)
130301016; h=6:00; 5/4/2013	1,36	0,0455	3,35
130304208; h=6:00; 6/4/2013	1,98	0,0104	0,52
130307132; h=6:00; 7/4/2013	1,53	0,1689	11,05
130310604; h=6:00; 19/4/2013	1,43	0,0047	0,33
130315612; h=6:00; 21/4/2013	1,09	0,0043	0,40
130318332; h=6:00; 22/4/2013	1,33	0,0038	0,29

Após a comparação interlaboratorial chegou-se à conclusão que os resultados obtidos eram muito baixos, procurando-se qual seria o problema destas determinações. Chegando-se assim à conclusão que este método tem algumas restrições, como por exemplo, a presença de sulfito de cálcio na pasta leva à redução do número de cobre obtido. Passando-se à determinação do número de cobre com o método 2 da norma francesa NFT 12 – 004.

3.2.2. Determinação do número de cobre baseado no método 2 da NFT 12 – 004

Para a determinação do número de cobre pela norma francesa apenas é necessária a determinação do teor de matéria seca. Posto isto, a celulose e as celuloses degradadas contêm grupos redutores, que vão ser utilizados para reduzir um complexo cúprico alcalino para o seu estado acobreado.^[45]

As reações envolvidas na determinação do número de cobre são na Equação 3.9 a formação do óxido de cobre (Cu₂O) pela ação das frações redutoras da celulose numa solução de cobre alcalina (Cu(OH)₂), obtida pela mistura da pasta com o sulfato de cobre e o tartarato. Na Equação 3.10 temos a transformação do óxido de cobre num sal de cobre pela redução com a solução de molibdato. E pela titulação com permanganato obtém-se as frações redutoras da celulose, como se pode ver na Equação 3.11, ou seja, o cor-de-rosa dá o volume de permanganato utilizado para titular as frações redutoras da celulose (grupos carbonilo presentes em 100g de pasta).^[45]



Os resultados para o número de cobre segundo o método 2 já são idênticos aos resultados interlaboratoriais tendo-se obtido um erro absoluto médio de 0,146. Na **Tabela 3.4** encontra-se a média dos resultados obtidos, o desvio padrão entre cada ensaio e o coeficiente de variação e na

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Tabela IV.1 encontram-se todos os resultados obtidos segundo a NFT excepto os resultados obtidos para a pasta utilizada para a implementação do método.

Tabela 3.4 – Resultados obtidos de Nº Cu e comparação com os resultados interlaboratoriais

Fardo	Nº Cu	S	CV (%)	Nº Cu Comparação Interlaboratorial
130301016; h=6:00; 5/4/2013	3,8	0,005	0,136	3,9
130304208; h=6:00; 6/4/2013	5,6	0,144	2,585	5,7
130307132; h=6:00; 7/4/2013	5,6	0,064	1,151	5,8
130310604; h=6:00; 19/4/2013	4,0	0,030	0,740	4,1
130315612; h=6:00; 21/4/2013	4,3	0,077	1,795	4,4
130318332; h=6:00; 22/4/2013	4,9	0,097	1,982	5,0

A presença de grupos carbonilo é indiretamente demonstrada por um aumento do S10, que se designa por um aumento do teor de hemiceluloses e de frações solúveis de celulose nestas pastas, ou seja, para pastas com teor de hemiceluloses mais elevados existe presença mais acentuada de grupos carbonilo o que vai implicar um número de cobre superior. Portanto, menor teor de hemiceluloses (pentosanas), implica um menor número de cobre. O que aqui consta não foi o que se pode verificar, como se pode ver na **Figura IV.1**. Facto que pode ser explicado pela eventualidade de condições processuais diferentes.^[8, 36]

No Apêndice IV encontra-se um exemplo de cálculo da determinação do número de cobre determinado pela TAPPI e pela NFT. Depois de se ter resultados com coeficiente de variação inferior a 10% passou-se à implementação do método.

3.3.2.1. Implementação do método de determinação do número de cobre

A implementação do método de determinação do número de cobre foi efetuada dentro dos mesmos moldes da implementação do método de determinação do teor de pentosanas mas para a pasta do dia 23/4/2013. Posto isto, na **Tabela 3.5** encontra-se os resultados obtidos no cálculo da precisão do método de determinação do número de cobre, determinado pelo método 2 da NFT 12 – 004. Na **Tabela IV.2** encontram-se os resultados obtidos de número de cobre para a determinação da repetibilidade do método e na **Tabela IV.3** encontram-se os resultados obtidos para a determinação da precisão intermédia.

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Tabela 3.5 – Resultados obtidos no cálculo da precisão do método de determinação do número de cobre

Resultados estatísticos	Precisão do método	
	Repetibilidade	Precisão intermédia
X	4,63	4,62
S	0,077	0,065
CV(%)	1,67	1,40
r	0,21	0,18
R (%)	4,64	3,88

Pode-se concluir que foram obtidos bons resultados, visto que, o coeficiente de variação deu inferior a 10%. O que se pode verificar com os resultados obtidos é que a média na repetibilidade é superior ao da precisão intermédia assim como o coeficiente de variação e os limites de repetibilidade e reprodutibilidade não sendo isto o esperado pois a precisão intermédia implica maior variação de dias, o que leva a reagentes diferentes, levando assim a uma maior variação nos resultados.

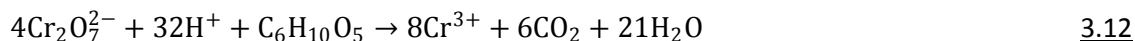
Após a obtenção da precisão dos métodos foi determinada a sua incerteza, seguindo a abordagem “Passo a Passo” e a metodologia utilizada apresenta-se no Apêndice V. Esta abordagem refere-se à determinação da incerteza do método tendo em conta a incerteza associada a cada parâmetro da equação de determinação do número de cobre e obteve-se para a pasta do dia 23/4/2013 um número de cobre de $4,6 \pm 0,13\%$; sendo a incerteza do método de 0,13%.

3.3. Reatividade de Fock

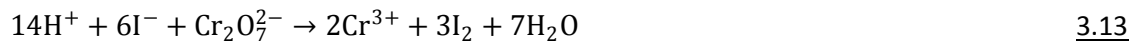
Uma maneira simples de medir a reatividade da pasta solúvel foi apresentada por Fock. Neste método o hidróxido de sódio a 9% e o dissulfureto de carbono são levados à agitação juntamente com a amostra, formando assim uma solução de xantatos de celulose que é então recolhida. A celulose regenerada, em fibras de viscoso, é determinada, ou seja, obtém-se a percentagem celulose que reagiu com dissulfureto de carbono. Sendo por este motivo a reatividade da pasta um parâmetro de extrema importância, pois quanto mais elevada a reatividade da pasta maior a sua disponibilidade em reagir com o dissulfureto de carbono, determinando a processabilidade da pasta e a uma menor emissão de dissulfureto de carbono na produção de viscoso, causando menores efeitos ambientais.^[46-50]

A reatividade é então calculada de forma indireta, baseando-se na quantidade de Cr^{6+} não reduzido que permaneceu depois da reação de oxidação entre o dicromato de potássio e a celulose, como se pode ver na Equação 3.12. No Apêndice VI encontra-se o exemplo de cálculo da reatividade para a pasta CAIMA. Na Tabela 3.6 encontra-se a reatividade de uma pasta CAIMA.^[36]

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico



O Cr^{6+} não reduzido na reação presente na [Equação 3.12](#) é reduzido pelo iodeto a Cr^{3+} como se pode ver na [Equação 3.13](#).



E o iodeto é então titulado com o tiosulfato de sódio como se pode ver na [Equação 3.14](#).



E por fim a soma das reações presentes na [Equação 3.13](#) e na [Equação 3.14](#) obtém-se o que se pode ver na [Equação 3.15](#).

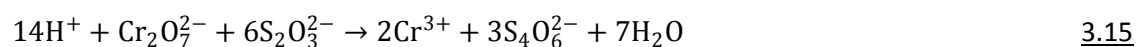


Tabela 3.6 – Reatividade de uma pasta CAIMA

Pasta	Reatividade (%)
Dia 28/2/2013;6h	63,0

A reatividade da pasta diminui com a viscosidade da pasta, com o Kappa e com o R18 tal como com o R10, pois o R10 aumenta com o aumento do R18. A viscosidade deve estar entre os 500 e os 600 mL/g ao que corresponde a uma reatividade entre 60 a 75%.^[31]

3.4. Caracterização da pasta CAIMA

O principal objetivo desta tese é a caracterização da pasta CAIMA e para tal foi efetuado um estudo estatístico na produção tendo em conta a viscosidade das pastas. O estudo estatístico foi baseado na determinação da média (X) e desvio padrão (S) de todos os resultados obtidos no ano de 2011 (ano em que a fábrica iniciou a produção da pasta solúvel e onde para além de pasta solúvel foi produzida pasta papeleira), 2012 e 2013. O que foi efetuado com a média e o desvio padrão foi determinar o intervalo de confiança para a média determinada e com este ficou-se a conhecer a gama de valores que se deve considerar como se pode ver na [Tabela 3.7](#).

Tabela 3.7 – Análise estatística dos resultados

X	S	X + 3S	X - 3S
562	66	761	364

Posteriormente, foram analisados os valores de caracterização da pasta CAIMA de viscosidades entre 760 e 360 mL/g, e com estes dados de caracterização da pasta CAIMA foram efetuadas médias mensais de todos os valores do ano de 2012 e 2013 de modo a minimizar erros, como se pode ver na [Tabela VII.1](#). De modo a caracterizar a pasta CAIMA foram determinados os máximos e

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

os mínimos obtidos em cada mês, para cada parâmetro de qualidade e posteriormente foram feitas as médias dos mesmos. Na **Tabela 3.8** encontram-se as médias, os máximos e os mínimos para cada parâmetro de qualidade.

Tabela 3.8 – Caracterização da pasta CAIMA

Caraterização da pasta CAIMA												
Data	η (mL/g)	α -Celulose (%)	Ca (ppm)	cinzas (%)	Extractos de acetona (%)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Si (ppm)	% Pent.	R10 (%)	R18 (%)	μ K
Média (μ)	556	90,9	58	0,08	0,24	1,9	0,35	1,29	2,9	89,5	93,8	0,8
Máximos	690	91,6	189	0,13	0,30	4,5	0,70	2,54	3,4	91,1	94,7	1,1
Mínimos	452	89,9	28	0,03	0,19	1,1	0,21	1,00	2,5	87,6	92,5	0,6

Pela análise da **Tabela 3.8**, da **Tabela 1.3** e dos resultados obtidos para o N^o Cu (4,6) conclui-se que a pasta CAIMA é uma pasta cujas suas características satisfazem os requisitos para produção de viscose e celofane. Apesar de valores como o número de cobre serem um pouco elevados. O teor de pentosanas está dentro dos valores aceitáveis, visto que, deve estar abaixo dos 5%.

3.4.1. Pastas da concorrência

Na **Tabela 3.9** encontram-se os parâmetros de qualidade determinados para as pastas da concorrência e de uma pasta CAIMA. Na **Tabela VI.1** do Apêndice VI encontram-se os resultados obtidos para a reatividade das 3 primeiras pastas concorrentes e da pasta CAIMA.

Tabela 3.9 – Caracterização das pastas da concorrência

Pastas	η (mL/g)	R10 (%)	R18 (%)	α -Celulose (%)	Ca (ppm)	% Pent.	N ^o Cu	Reatividade (%)
Caima	540	90,4	94,2	91,1	59	2,86	4,20	63,0
Concorrente 1	530	89,8	94,4	91,5	86	2,96	1,31	72,5
Concorrente 2	500	88,4	93,8	90,3	137	3,40	2,02	60,7
Concorrente 3	540	85,7	91,8	88,1	39	3,59	1,73	61,8
Concorrente 4	428	91,5	95,4	93,5	46	4,70	1,49	70,2
Concorrente 5	471	93,5	95,8	94,7	62	4,02	2,58	70,7
Concorrente 6	534	90,1	94,8	92,5	17	3,76	3,03	62,8
Concorrente 7	518	89,5	93,3	91,4	54	3,69	2,84	61,5

Das pastas da concorrência, as que contêm melhor qualidade para a produção de viscose são a pasta concorrente 1 e 7. A que contem melhor qualidade para a produção de celofane é a pasta concorrente 2. Destas pastas a que contem melhores parâmetros de qualidade para produção de viscose é a pasta concorrente 1. Em relação à pasta concorrente 3, esta contem teor de α -celulose

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

inferior a 90%, R10 e R18 muito baixos, apesar de conter reatividade e viscosidade elevadas pode-se concluir que esta não é considerada uma pasta solúvel.

A pasta concorrente 4, 5 e 6 são pastas com qualidade apropriada à produção de éteres de celulose. Apesar das pastas 4 e 5 conterem viscosidades baixas pois estas são produzidas pelo processo PHK, que leva a viscosidades baixas.

Na maioria das pastas verifica-se que quanto menor a viscosidade maior a reatividade.

3.5.Efeito das condições processuais nas características da pasta final

Foram analisadas as características da pasta CAIMA em função das condições do processo de cozimento e branqueamento. Na **Figura VII.1** do Apêndice VII encontra-se representada a viscosidade ao longo dos anos de 2012 e 2013.

O principal objetivo na produção de pasta solúvel é a remoção da lenhina residual e a degradação de hemiceluloses no processo de cozimento e branqueamento. Numa primeira fase, foi analisada a viscosidade das pastas em função dos parâmetros de cozimento como se pode ver na **Figura 3.3**, **Figura 3.4** e no Apêndice VII **Figura VII.2** e a **Figura VII.3**. A **Figura 3.3** corresponde à viscosidade em função do SO₂ verdadeiramente livre no licor de cozimento, a **Figura 3.4** corresponde à viscosidade em função do óxido de magnésio no licor de cozimento.

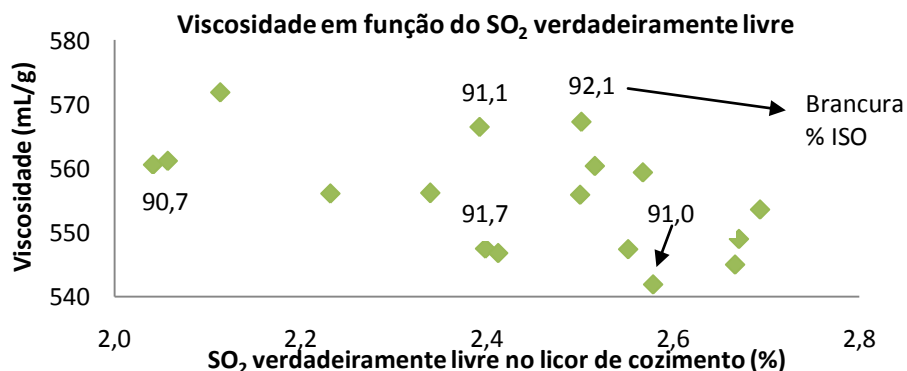


Figura 3.3 – Viscosidade em função do SO₂ verdadeiramente livre no licor de cozimento

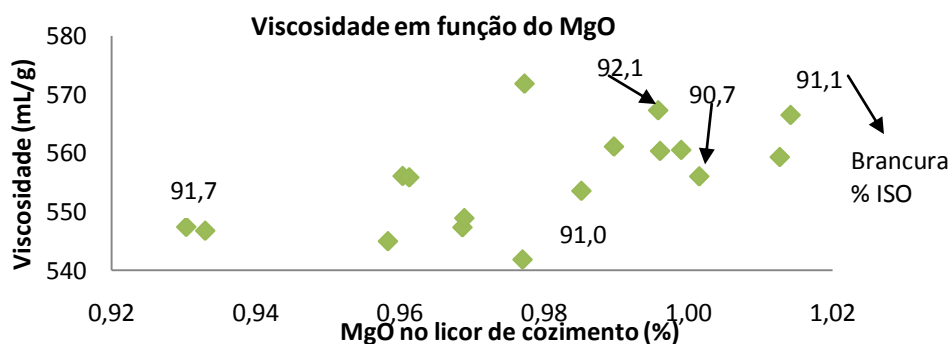


Figura 3.4 – Viscosidade em função do óxido de magnésio no licor de cozimento

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Posteriormente foram analisados todos os outros parâmetros de qualidade da pasta como o R10, o R18, o α -celulose, o micro-kappa, o teor de pentosanas, o cálcio e também o Kappa da pasta, após o cozimento. Então, na **Figura 3.5** encontram-se as médias mensais do R10, R18 e α -celulose ao longo de 2012 e 2013.

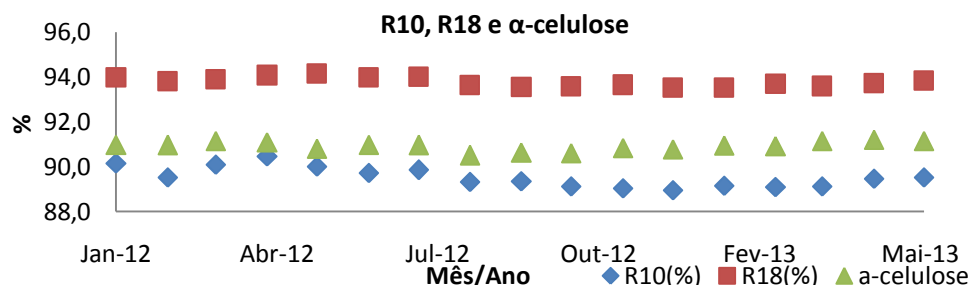


Figura 3.5 – Médias mensais do R10, R18 e α -celulose ao longo dos anos de 2012 e 2013

O que se pode concluir da **Figura 3.5** é que o R10 aumenta quando aumenta o R18, como era de esperar. Em relação ao teor de α -celulose pode-se verificar que este está entre o R10 e o R18. Em muitas empresas já é feita a média entre o R10 e o R18 para determinar o teor de α -celulose, apesar de na CAIMA esta determinação ser feita laboratorialmente.

Na **Figura 3.6**, **Figura 3.7** e no Apêndice VII **Figura VII.4**, encontra-se o R10 em função das condições de cozimento. Na **Figura 3.6** encontra-se o R10 em função do SO_2 verdadeiramente livre e na **Figura 3.7** encontra-se o R10 em função do óxido de magnésio.

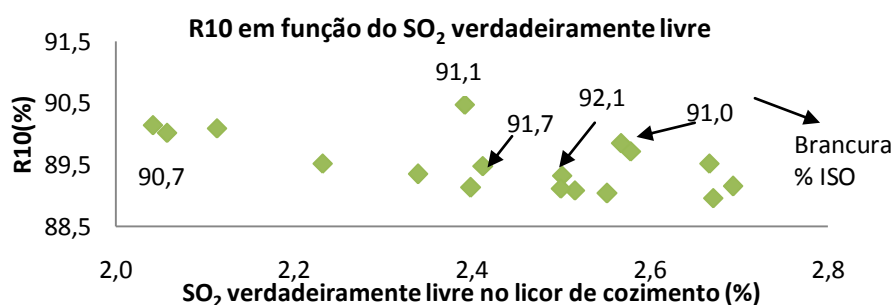


Figura 3.6 – R10 em função do SO_2 verdadeiramente livre no licor de cozimento

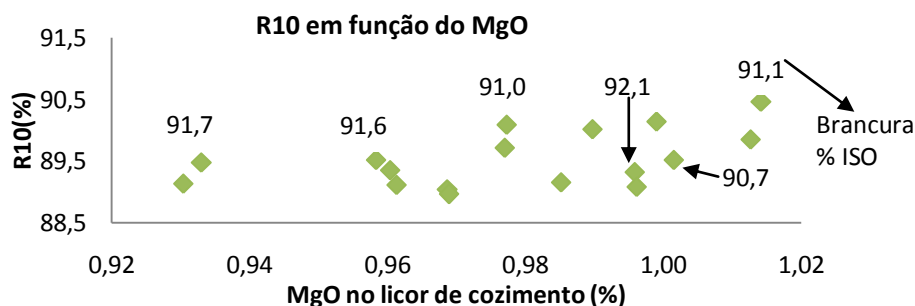


Figura 3.7 – R10 em função do óxido de magnésio no licor de cozimento

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Na [Figura 3.8](#), e no Apêndice VII [Figura VII.5](#), [Figura VII.6](#) e [Figura VII.7](#) encontra-se o R18 em função das condições de cozimento. Então na [Figura 3.8](#) encontra-se o R18 em função do SO₂ verdadeiramente livre.

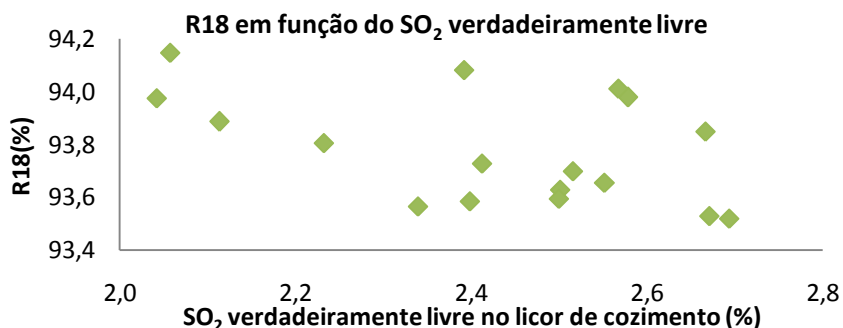


Figura 3.8 – R18 em função do SO₂ verdadeiramente livre no licor de cozimento

No Apêndice VII [Figura VII.8](#), [Figura VII.9](#), [Figura VII.10](#) e [Figura VII.11](#) encontra-se o teor de α -celulose em função das condições de cozimento, onde não se encontram tendências.

Na [Figura 3.9](#), [Figura 3.10](#) no Apêndice VII [Figura VII.12](#) encontra-se o μ K em função das condições de cozimento. Então na [Figura 3.9](#) encontra-se o μ K em função do óxido de magnésio no licor de cozimento e na [Figura 3.10](#) encontra-se o μ K em função do SO₂ verdadeiramente livre no licor de cozimento.

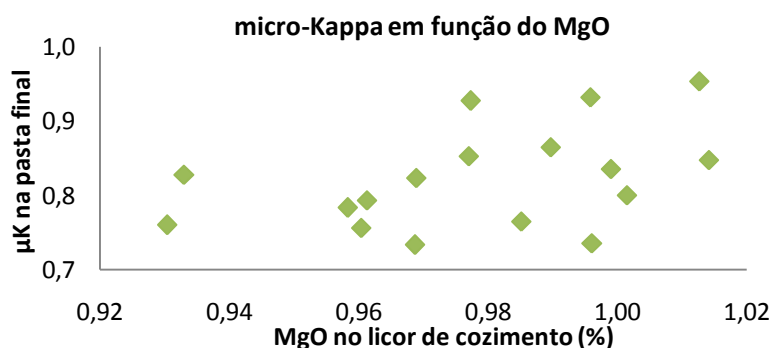


Figura 3.9 – μ K em função do óxido de magnésio no licor de cozimento

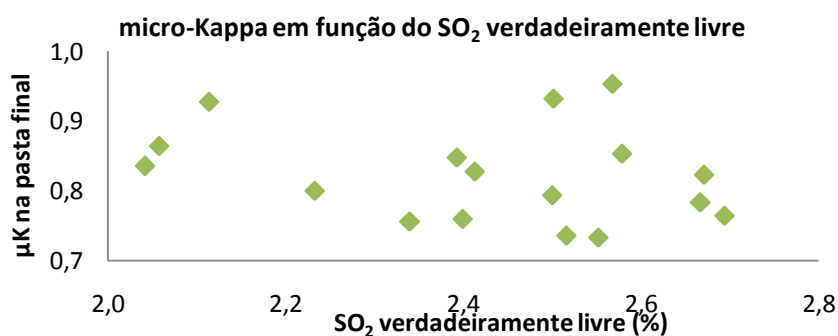


Figura 3.10 – μ K em função do SO₂ verdadeiramente livre no licor de cozimento

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Na [Figura 3.11](#), [Figura 3.12](#), no Apêndice VII [Figura VII.13](#) encontra-se o Kappa após o cozimento em função das condições de cozimento. Então na [Figura 3.11](#) encontra-se o Kappa em função do SO_2 verdadeiramente livre no licor de cozimento e na [Figura 3.12](#) encontra-se o Kappa em função do óxido de magnésio no licor de cozimento.

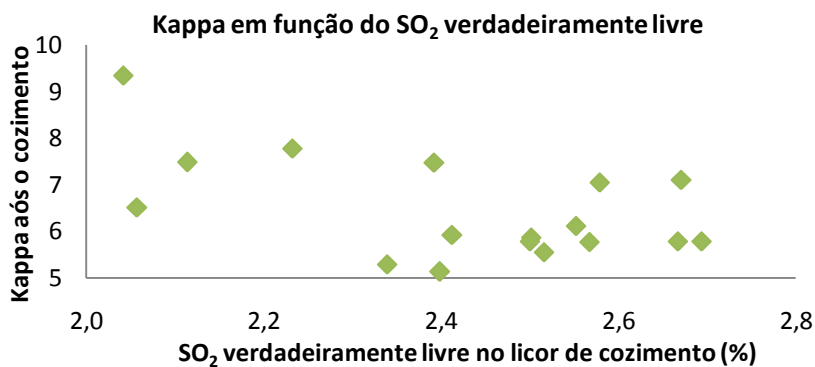


Figura 3.11 – Kappa em função do SO_2 verdadeiramente livre no licor de cozimento

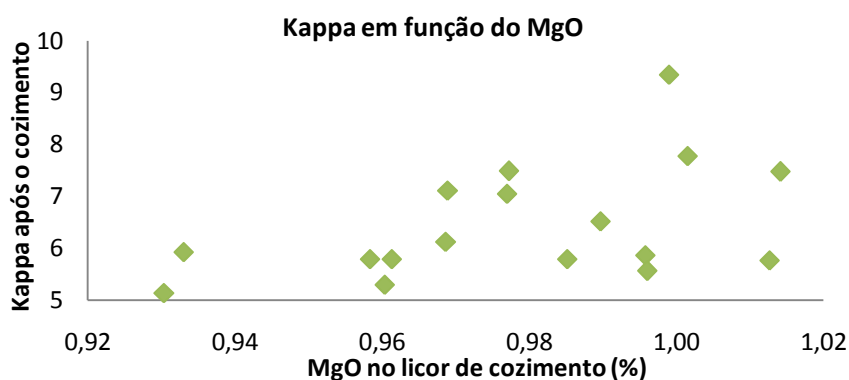


Figura 3.12 – Kappa em função do óxido de magnésio no licor de cozimento

No Apêndice VII [Figura VII.14](#), [Figura VII.15](#), [Figura VII.16](#) e [Figura VII.17](#) encontram-se as condições de cozimento para o teor de pentosanas obtido após o cozimento, onde não se encontra qualquer tendência.

Em relação ao efeito das condições processuais do licor de cozimento pela análise da viscosidade observa-se que esta tende a aumentar com o aumento do óxido de magnésio pois o pH aumenta levando a um maior grau de polimerização. A viscosidade diminui com o SO_2 verdadeiramente livre devido ao aumento da hidrólise ácida, ou seja, uma maior degradação da celulose o que origina a diminuição do R10. Sendo este o motivo pelo qual o R10 tende a aumentar com o aumento do óxido de magnésio e diminuir com o aumento SO_2 verdadeiramente livre, tal como o R18. Apesar do R18 não ter qualquer tendência em relação ao óxido de magnésio no licor de cozimento. O Kappa mede o nível de deslenhificação após o cozimento que tem tendência a diminuir com a acidez do licor, ou seja, do SO_2 verdadeiramente livre no licor de

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

cozimento e a aumentar com o aumento do pH, ou seja, o μK tem tendência a aumentar com o aumento do óxido de magnésio no licor de cozimento e a diminuir com o aumento de SO_2 verdadeiramente livre.

O que se sugere de modo a ter uma viscosidade (540 – 550 mL/g), que leva a uma reatividade elevada é uma percentagem de SO_2 verdadeiramente livre entre 2,4 a 2,7% e uma percentagem de óxido de magnésio entre 0,93 a 0,98%. Levando também a um elevado R10, R18, μK baixo e consequentemente Kappa baixo. O que vai levar a menores gastos em reagentes e a % de brancura ISO elevada (dentro dos 91%). Conseguindo-se pastas com qualidade aceitável para a produção de viscase.

A influência da temperatura na qualidade final da pasta também foi estudada mas como o intervalo de temperaturas não varia muito (143 – 145°C) não se verificou tendências.

Numa segunda fase foram analisados os efeitos das condições do processo de branqueamento, tanto no primeiro estágio (estágio E_{OP}) como no segundo (estágio E_p) na qualidade final da pasta. Posto isto, analisou-se a viscosidade em função das condições de branqueamento como se pode ver na [Figura 3.13](#), [Figura 3.14](#), [Figura 3.15](#), na [Figura VII.18](#) e [Figura VII.19](#) do Apêndice VII. Então na [Figura 3.13](#) encontra-se a viscosidade em função da temperatura no estágio E_{OP} , na [Figura 3.14](#) encontra-se a viscosidade em função da carga de peróxido no estágio E_{OP} e na [Figura 3.15](#) encontra-se a viscosidade em função da carga de soda no estágio E_{OP} .

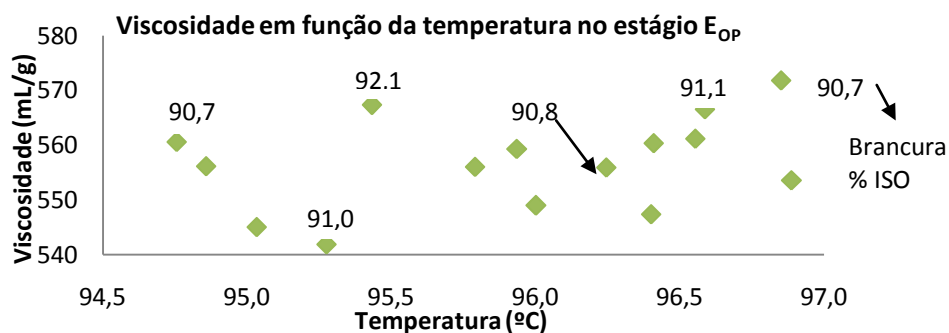


Figura 3.13 – Viscosidade em função da temperatura no estágio E_{OP}

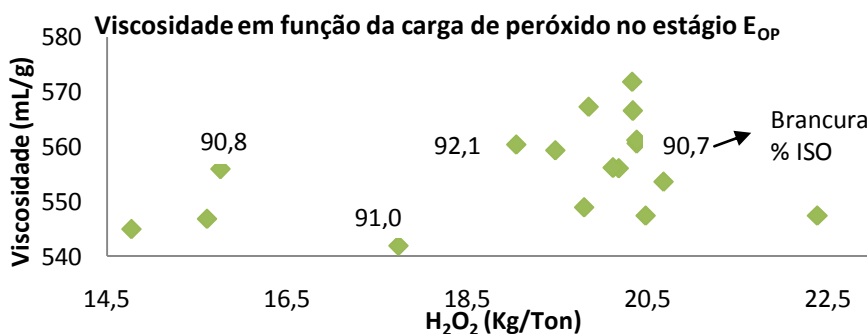


Figura 3.14 – Viscosidade em função da carga de H_2O_2 no estágio E_{OP}

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

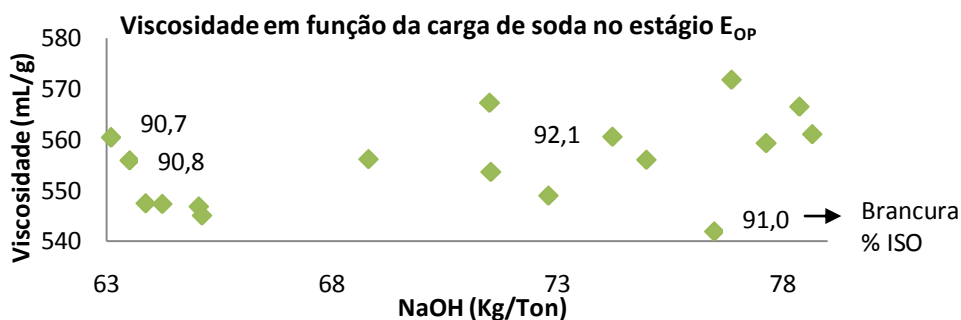


Figura 3.15 – Viscosidade em função da carga de NaOH no estágio E_{OP}

Em relação à viscosidade no estágio E_p não se verifica tendências, mas analisando todo o conjunto de dados verifica-se que para diferentes cargas de peróxido consegue-se verificar boas correlações. Na **Figura 3.16** encontra-se a viscosidade em função da temperatura do estágio E_p para diferentes cargas de peróxido.

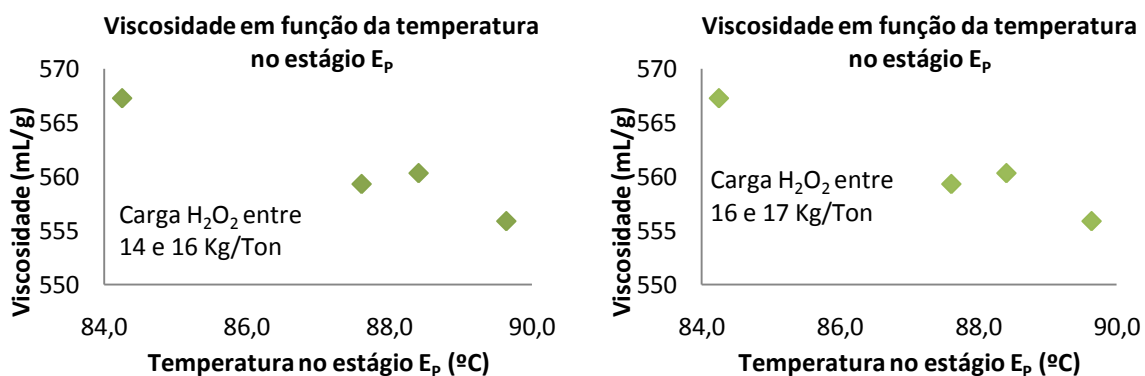


Figura 3.16 – Viscosidade em função da temperatura no estágio E_p para diferentes cargas de peróxido

Posteriormente, analisou-se o R18 em função das condições de branqueamento, como se pode ver na **Figura 3.17**, **Figura 3.18**, **Figura 3.19** e na **Figura VII.20**, **Figura VII.21** e **Figura VII.22** do Apêndice VII. Então na **Figura 3.17** encontra-se o R18 em função da carga de soda no estágio E_{OP}, na **Figura 3.18** encontra-se o R18 em função da temperatura no estágio E_p e na **Figura 3.19** encontra-se o R18 em função da carga de peróxido no estágio E_p.

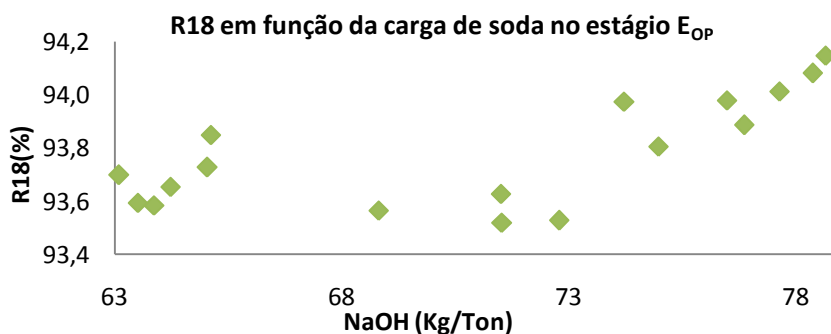


Figura 3.17 – R18 em função da carga de NaOH no estágio E_{OP}

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

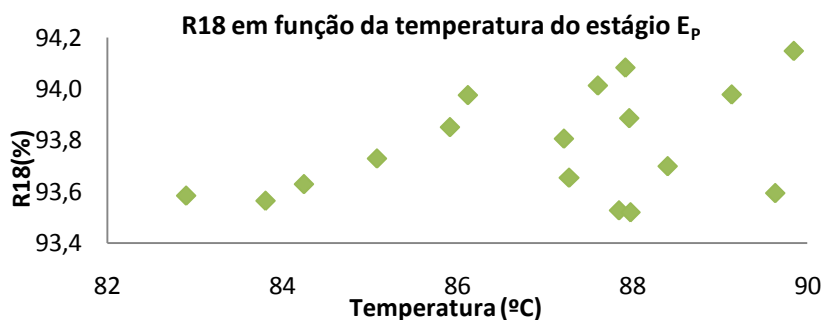


Figura 3.18 – R18 em função da temperatura no estágio E_p

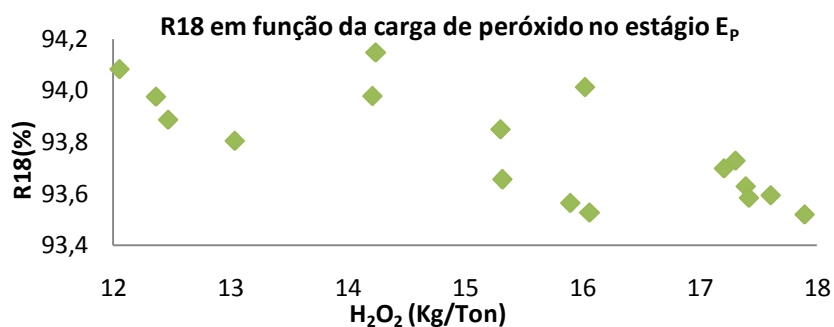


Figura 3.19 – R18 em função da carga de H₂O₂ no estágio E_p

Posteriormente, analisou-se o teor de α -celulose em função das condições de branqueamento, como se pode ver na [Figura VII.23](#), [Figura VII.24](#), [Figura VII.25](#), [Figura VII.26](#), [Figura VII.27](#) e [Figura VII.28](#) do Apêndice VII.

Depois, analisou-se o μ K em função das condições de branqueamento, como se pode ver na [Figura 3.20](#), [Figura 3.21](#) e na [Figura VII.29](#), [Figura VII.30](#), [Figura VII.31](#) e [Figura VII.32](#) do Apêndice VII. Posto isto, na [Figura 3.20](#) encontra-se o μ K em função da carga de peróxido no estágio E_{OP} e na [Figura 3.21](#) encontra-se o μ K em função da carga de soda no estágio E_{OP}.

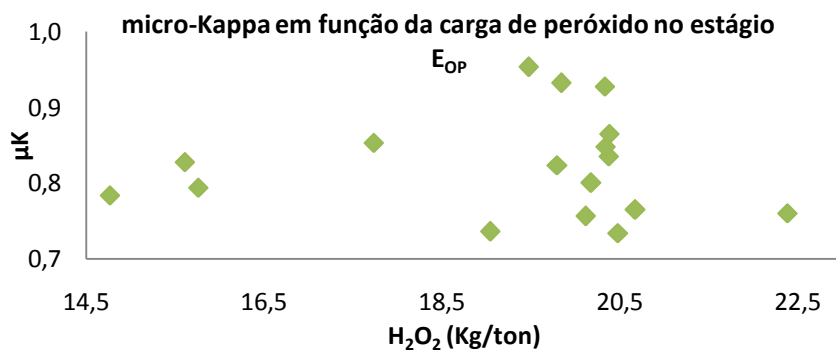


Figura 3.20 – μ K em função da carga de H₂O₂ no estágio E_{OP}

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

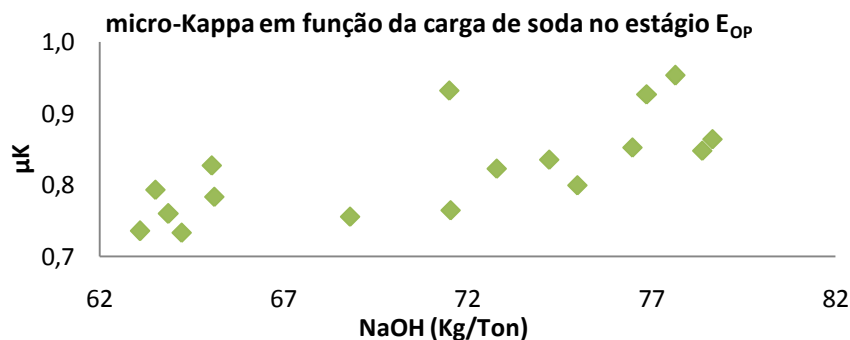


Figura 3.21 – µK em função da carga de NaOH no estágio E_{OP}

Numa outra abordagem analisou-se o teor de pentosanas em função das condições de branqueamento, como se pode ver na **Figura 3.22**, e na **Figura VII.33**, **Figura VII.34**, **Figura VII.35**, **Figura VII.36** e **Figura VII.37** do Apêndice VII. Então na **Figura 3.22** encontra-se o teor de pentosanas em função da carga de peróxido no estágio E_p.

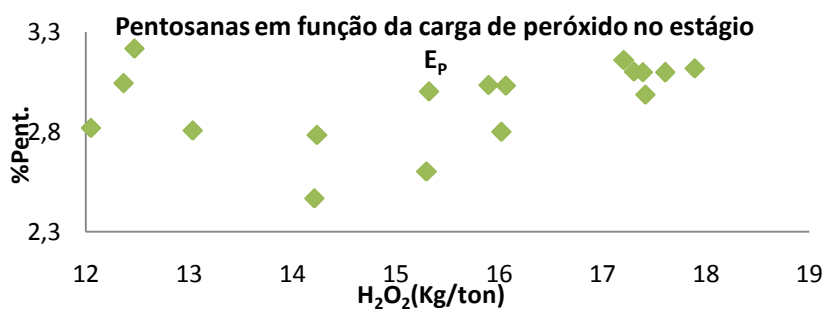


Figura 3.22 – Teor de pentosanas em função da carga de H₂O₂ no estágio E_p

Em relação ao efeito das condições processuais do primeiro estágio de branqueamento pela análise da viscosidade pode-se concluir que a viscosidade das pastas não tem qualquer tendência com temperatura no estágio E_{OP}, podendo-se apenas sugerir que de modo a obter viscosidades ideais para uma boa reatividade a temperatura no estágio E_{OP} deve estar entre 95 e 96°C, pois tem-se viscosidades entre 540 a 550 mL/g. Para o mesmo fim sugere-se carga de peróxido entre 14,5 e 16,0 Kg/Ton. O R18 aumenta com a carga de peróxido e diminui com a carga de soda, mas para o fim de se obter menores viscosidades a carga de peróxido deve manter-se baixa e a carga de soda também, sugerindo-se um caudal de soda entre 63 a 65 Kg/Ton, não havendo influência na brancura.

A viscosidade diminui com o aumento da temperatura no estágio E_p, estudando-se diferentes cargas de peróxido. O R18 diminui com a carga de peróxido neste estágio e o µK aumenta com o caudal de soda. Posto isto, propõe-se uma carga de peróxido entre 14 a 16 Kg/Ton e uma temperatura entre 85 a 91°C. A carga de soda não varia muito então nada se pode concluir.

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

3.6. Síntese e caracterização do acetato de celulose

Este passo do procedimento experimental tem como objetivo testar a pasta produzida pela CAIMA, no fabrico de acetatos de celulose através da determinação do grau de substituição.

A acetilação da celulose, neste caso, é efetuada em solução, onde se verifica a transição duma solução heterogénea para uma solução homogénea, obtendo-se assim um triacetato de celulose, ou seja, um acetato de celulose totalmente substituído. Neste processo, numa fase inicial a celulose é tratada com ácido acético, de modo a ativar a celulose, inchando a fibra e aumentando a sua reatividade. A acetilação da celulose é uma esterificação, que pode ser favorecida no sentido da formação do acetato de celulose utilizando um excesso de anidrido acético, minimizando a quantidade de água presente no sistema e utilizando o ácido sulfúrico como catalisador.^[33,34]

Após a protonação do anidrido acético, o carbocátion eletrofílico formado é adicionado ao átomo de oxigénio nucleofílico do grupo hidroxilo da celulose. O intermediário aqui obtido é decomposto em acetato de celulose e ácido acético ocorrendo a libertação de um protão. Posto isto, a formação dos catiões acetilo, CH_3CO^+ , um intermediário reativo, ocorre pela presença do ácido sulfúrico como catalisador, formando-se assim o ácido acetilsulfúrico.^[33,34]

O mecanismo reaccional da acetilação da celulose em meio ácido encontra-se esquematizado na **Figura 3.23**.

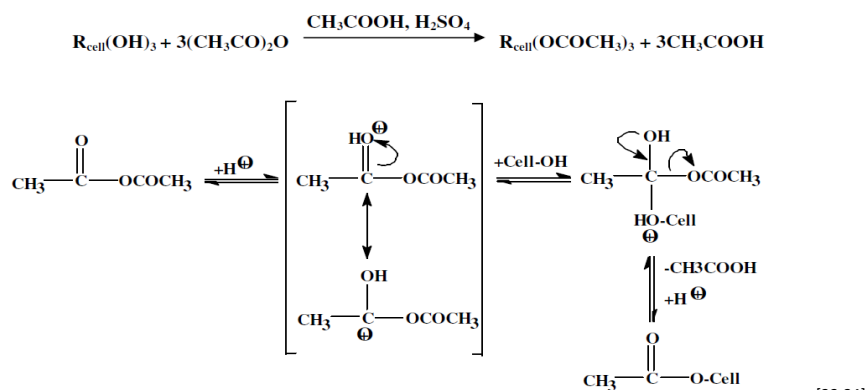


Figura 3.23 – Representação esquemática do mecanismo de acetilação em solução^[33,34]

Mas para além de funcionar como catalisador da reação, o ácido sulfúrico também age como reagente, ocorrendo assim uma reação secundária paralelamente, ou seja, na presença do anidrido acético o ácido sulfúrico reage quase quantitativamente com a celulose, formando assim grupos sulfónicos como se pode ver na **Figura 3.24**.^[33,34]

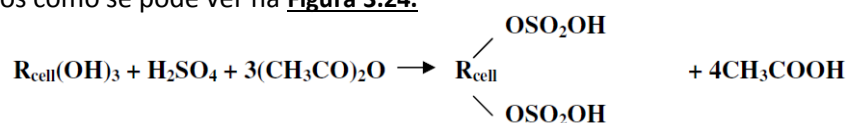


Figura 3.24 – Representação esquemática do mecanismo de obtenção de grupos sulfónicos^[33,34]

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

De modo a evitar a degradação do polímero durante a secagem é necessário lavar o produto com hidrogenocarbonato de sódio e com água, uma vez que há a libertação de ácido sulfúrico. Então numa primeira fase foi efetuado a síntese do acetato de celulose e posteriormente foi determinado o seu grau de substituição, que se relaciona com o teor de grupos acetato. ^[33,34]

No decorrer desta experiência houve um problema, nomeadamente a má escolha da pasta. Foram pesados pedaços muito grandes de pasta o que levou a um rendimento mais baixo, então foram efetuados dois ensaios. No primeiro ensaio foi pesada 1,0571g de celulose, mas devido ao facto da escolha da pasta não ter sido a melhor, havendo pedaços de celulose muito grandes, a solução obtida não foi homogénea como se pode ver na **Figura 3.25**.



Figura 3.25 – Celulose após a sua ativação numa solução heterogénea

O que significa que a pasta não ficou bem impregnada, não reagindo completamente, provocando assim um grau de substituição menor. Pois não se consegue garantir a acetilação completa dos flóculos de maiores dimensões. Então a melhor pasta para a síntese de um acetato de celulose é a pasta que se apresenta em flóculos muito pequenos quase sob a forma de algodão de modo a ficar toda bem impregnada e a dissolver-se, obtendo-se assim uma pasta homogénea. Para ultrapassar a situação atrás descrita, decidiu-se colocar a mistura reacional durante mais uns minutos na estufa. Posteriormente, ao adicionar água destilada, como os flóculos não impregnados estão presentes o que se obteve foram pedaços de acetato de celulose muito longos, e deveriam ser curtos. Na **Figura 3.26** pode-se verificar o que ocorreu quando se precipitou o acetato de celulose em água destilada.

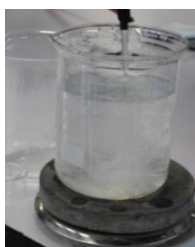


Figura 3.26 – Acetato de celulose em água no primeiro ensaio

O segundo ensaio correu melhor conseguindo-se homogeneidade da mistura, apesar de se ter de levar a mistura várias vezes à estufa de modo a conseguir esta homogeneidade.

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

O rendimento teórico obtido foi de 177,78%, os rendimentos obtidos no primeiro e segundo ensaio são, respetivamente, 155,79% e 165,84%. Podendo-se assim verificar que o rendimento do segundo ensaio é superior ao rendimento do primeiro ensaio como era esperado.

Posteriormente, foi determinado o grau de substituição (GS) esperado, obtendo-se um GS de 2,63 no primeiro ensaio e 2,80 no segundo ensaio. O que se obteve na prática foi um GS e uma massa molar de triacetatos para o primeiro ensaio de 2,82 e 252 g/mol, respetivamente, e para o segundo ensaio um GS e uma massa molar de triacetatos de 2,96 e 269 g/mol, respetivamente. Em comparação com os resultados esperados conclui-se que os resultados estão dentro do esperado, visto que, o GS e a massa molar de triacetatos obtidos para o segundo ensaio são superiores aos do primeiro, pois como era esperado, não se obtiveram tantos triacetatos no primeiro ensaio como no segundo, devido à impregnação da celulose no primeiro ensaio não ser tão completa como no segundo. Os cálculos para o primeiro ensaio encontram-se exemplificados no **Apêndice VIII**.

3.6.1. Análise de Espectro de Infravermelhos (FTIR)

A radiação eletromagnética é constituída por um campo elétrico e um campo magnético oscilantes, perpendiculares um ao outro e a espectroscopia de infravermelho (IV) é um tipo de espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Esta técnica trabalha quase que exclusivamente em ligações covalentes, e é de largo uso na química, especialmente na química orgânica e como qualquer técnica espectroscópica, pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. ^[35]

A análise por espectroscopia de infravermelho duma amostra, corresponde a um feixe de radiação infravermelha que passa pela amostra, e a quantidade de energia transmitida é registada. Deste gráfico pela observação dos picos nele existentes consegue-se observar a composição química da amostra a analisar como se pode ver na **Figura 3.27** ^[35]

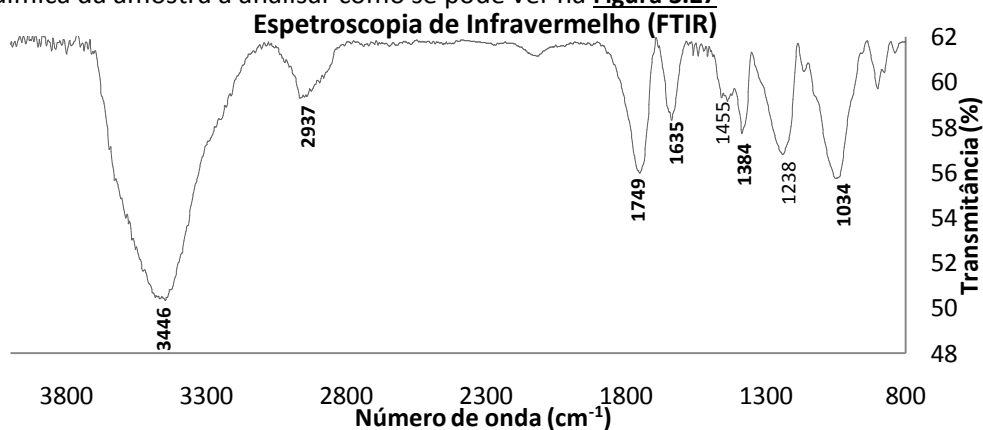


Figura 3.27 – Espectro de Infravermelho para o Acetato de celulose obtido no 2º Ensaio

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Na **Tabela 3.10** encontram-se os valores de número de onda e os correspondentes grupos funcionais e o modo de vibração de cada grupo.

Aplicado à síntese do acetato de celulose, esta técnica permite determinar os grupos funcionais presentes neste de forma a garantir que se está na presença de um acetato de celulose, utilizando os picos registados na **Figura 3.27**. Pelos resultados obtidos conclui-se que realmente se obteve um acetato de celulose com GS que dá para a produção têxtil e segundo a **Tabela 1.3** e a **Tabela 3.8** pode-se verificar que apesar da pasta CAIMA não ter um teor de α -celulose adequado apresenta teor de cálcio, manganês, ferro, sílica e cinzas que são os parâmetros que podem causar o entupimento nas fileiras.

Tabela 3.10 – Representação dos números de onda, as ligações e o modo de vibração de cada uma. ^[35]

Número de onda (cm ⁻¹)	Ligações	Notas
3446	O-H	Ligações de hidrogénio intramoleculares
2937	CH ₂	Deformação axial dos átomos de hidrogénio em ligações CH e CH ₂
1749	C=O	Deformação do grupo carbonilo
1635	H ₂ O	Água absorvida
1455	CH ₂	Deformação angular
1384	C-H	Deformação angular
1238	-(OC)-O-	Deformação axial
1034	C-O	Deformação axial

4. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Este trabalho tinha como objetivos reunir os parâmetros de qualidade da pasta para o processamento químico, a caracterização da pasta CAIMA e para tal a implementação de alguns métodos de caracterização da pasta solúvel, nomeadamente a determinação do teor de pentosanas, o número de cobre e a reatividade. A avaliação da influência das condições processuais também era objetivo deste trabalho. Devido ao tempo disponível e à morosidade do procedimento (25h) não foi possível efetuar o cálculo da repetibilidade, da precisão intermédia e da incerteza do método. O que também foi analisado foi a qualidade da pasta CAIMA e compará-la com pastas da concorrência.

Os objetivos propostos foram alcançados. Posto isto, a precisão do método na determinação do teor de pentosanas teve uma média de repetibilidade de 3,10%, um desvio padrão de 0,103, um coeficiente de variação de 3,33% e um limite de repetibilidade de 9,21%. Em relação à precisão intermédia obteve-se uma média de 3,16%, um desvio padrão de 0,141, um coeficiente de variação de 4,16% e um limite de reprodutibilidade de 12,36%. A incerteza obtida foi de 0,11%.

A precisão do método na determinação do número de cobre teve uma média de repetibilidade de 4,63, um desvio padrão de 0,077, um coeficiente de variação de 1,67 e um limite de repetibilidade de 4,64%. Em relação à precisão intermédia obteve-se uma média de 4,62, um desvio padrão de 0,065, um coeficiente de variação de 1,40 e um limite de reprodutibilidade de 3,88 %. A incerteza obtida foi de 0,13%.

A reatividade obtida para uma pasta CAIMA com uma viscosidade de 540 mL/g foi de 63,0%, concluindo-se que a pasta CAIMA está dentro dos valores aceitáveis (60-75%).

Pela análise dos resultados obtidos para o N^o Cu (4,6), da reatividade e do teor de pentosanas conclui-se que a pasta CAIMA é uma pasta com características para produção de viscoso e celofane. Apesar dos valores do número de cobre serem um pouco elevados. O teor de pentosanas está dentro dos valores aceitáveis, visto que, deve estar abaixo dos 5%.

Em relação às pastas da concorrência a que contém melhores parâmetros de qualidade para produção de viscoso é a pasta concorrente 1. Analisando a relação entre viscosidade e reatividade conclui-se que quanto menor a viscosidade maior a reatividade.

Em relação à influência das condições processuais o que se sugere de modo a ter uma viscosidade (540 – 550 mL/g), que leva a uma reatividade elevada é uma percentagem de SO₂ verdadeiramente livre no licor de cozimento entre 2,4 a 2,7% e uma percentagem de óxido de magnésio no licor de cozimento entre 0,93 a 0,98, uma temperatura no estágio E_{op} entre 95 e 96°C, carga de peróxido neste estágio entre 14,5 e 16,0 Kg/Ton e uma carga de soda entre 63 a 65

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Kg/Ton. Em relação ao estágio E_p sugere-se carga de peróxido entre 14 a 16 Kg/Ton e temperatura entre 89 a 91°C. Levando também a um elevado R10, R18, μ K baixo e consequentemente Kappa baixo. O que vai levar a menores gastos em reagentes e a % de brancura ISO elevada (dentro dos 91%). Conseguindo-se pastas com qualidade aceitável para a produção de viscose.

Em relação à síntese do acetato de celulose pode-se concluir que a pasta CAIMA, apesar de não apresentar características como a viscosidade e o teor de celulose pura para a produção de acetatos de celulose, pode ser aplicada à produção destes pois contém características como o teor de contaminantes para a produção dos mesmos. Tendo-se obtido neste trabalho um acetato de celulose com grau de substituição de 2,96, que pode ser utilizado na produção de tecidos.

O que se sugere para trabalhos futuros é a determinação da repetibilidade, da precisão intermédia e da incerteza da reatividade. O que também pode ser feito é após a implementação do método de determinação do número de cobre estudar qual a influência das condições processuais neste número. E também estudar em mais detalhe a influência das condições de branqueamento na caracterização da pasta final.

5. Referências bibliográficas

1. Melo, J. S.; Moreno, M. J.; Burrows, H., Gil, M. *Química de Polímeros*; Imprensa da Universidade de Coimbra (2004).
2. Grupo Altri, *Acerca da Altri*, Entregue pela Investis, revisto em 23/11/2012, citado em Novembro de 2012, Disponível em URL: <http://www.altri.pt/acercadaaltri/>.
3. Lé J. *Valorização do montado na indústria papeleira*. Em Feira Internacional da Cortiça, Coruche, 25 de Maio de 2012, Indústria Papeleira, FICOR, Grupo Portucel Soporcel, 27 (2012).
4. Grupo Altri, *Caima*, Entregue pela Investis, revisto em 23/11/2012, citado em Novembro de 2012, Disponível em URL: <http://www.altri.pt/pastadepapel/Caima/>.
5. Magina, S.; Evtuguin, D.V; Prates A. Estágio redutor final para o melhoramento da alvura de celulose sulfito de Eucalipto em branqueamento TCF, *O Papel/Tecniceipa*: 32-39 (2007)
6. Roth; Daunderer; Kormann. *Eucalyptus globulus*, revisto em 29/3/2013, citado em Abril de 2013, Disponível em URL: http://pt.wikipedia.org/wiki/Eucalyptus_globulus
7. Sjöström, E. *Wood chemistry: fundamentals and applications*, 2ª ed.; Academic Press, San Diego, EUA (1993).
8. Sixta, H. *Introductin*, cap.1, *Dissolving grade pulp*, cap.11. Em *Handbook of pulp*; Vol. 1, 1ª ed., Weinheim, Alemanha, WILEY-VCH (2006).
9. Florida Pulp and Paper Association, Citado em Abril de 2013, Disponível em URL: <http://www.fppaea.org/static.php?contentid=10660>
10. Indexmundi, *Cotton – Daily Price – Commodity Prices – Price charts, Data and News*, revisto em Setembro de 2012, citado em Outubro de 2012, Disponível em URL: <http://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=cotton&months=360>,. Consulta em Outubro de 2012
11. Christov, L. *Biotechnology in dissolving pulp manufacture*, Em TAPPI Pulping Conference Proceedings, Orlando, EUA: 1 (1999)
12. Smook, G.A. *Handbook for pulp & paper technologists*; 3ª ed., Vancouver, Canada: Angus Wilde Publications: 28-177 (2002)
13. Honório, J. *O Papel de Portugal no Mundo é maior do que imagina!*, Em Congresso das Exportações- Indústria florestal, Grupo Portucel-Soporcel, Santa Maria da Feira, Portugal, (2011)

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

14. Mimms, A.K.; Michael J.; Pyatte, Jeff A.; Wright, Elizabeth E. *Kraft pulping: a compilation of notes*, Tappi Press, Atlanta, EUA, 55, 35-47 (1993)
15. Gentili, A. M. *Produção de celulose pelo processo de celulose*, Entregue por Joomla, revisto em 14 de Fevereiro de 2011, citado em Outubro de 2012, Disponível em URL: <http://www.sabernarede.com.br/producao-de-celulose-pelo-processo-sulfito>
16. Leithem, P. C.; McCleary, W. *Process for Acid Sulfite Digestion of Wood*, United States Patent, New York (1981).
17. Biermann, C.J. *Handbook of pulping and papermaking*. 2ª ed., Academic Press, San Diego, EUA (1996).
18. Ingruber, O. V.; Kocurek, M. J.; Wong, A. *Pulping and Paper Manufacture: Sulfite Science & Technology*; 3ª ed., Published by the Technical Section Canadian Pulp and Paper Association; Canada (1983).
19. Hocking, M. B. *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*, Academic Press, (1998).
20. Fengel, D.; Wegener, G. Derivatives of Cellulose, Cap.17 Em *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*, W. de Gruyter, Munique, Alemanha (1984)
21. Guillichsen, J.; Paulapuro, H. *Chemical Pulping in Papermaking Science and Technology*, TAPPI PRESS, USA (1999).
22. Martins, M.G.F. *Modelação da Circulação dos NPE's na Produção de Pastas Celulósicas* [Tese de Mestrado], em Departamento de Química, Universidade de Aveiro: Aveiro, Portugal, 20 (2008).
23. Miyawaki, S.; Kurosu, K.; Ochi, T. *Pulping Bleaching Process*; United States Patent Application Publication; US; No. Pub. 0246176 A1 (2007).
24. Suess, H.U. *Pulp bleaching today*, Hubert & Co, Göttingen, Alemanha, 2010; pág. 111-129
25. Gierer, J. Chemistry of delignification Part 2- Reactions of lignins during bleaching, *Wood Science and Technology* 20: 1-33 (1986)
26. Hon, D.N.S.S. *Wood and cellulosic chemistry*; 2ª ed, Nova Iorque, Estados Unidos da América, Marcel Dekker, 275- 901 (2001).
27. Costa, M. M.; Colodette, J.L.; Foelkel, C. E. B. Aspectos básicos da produção de polpa solúvel. O efeito dos extrativos da madeira – uma revisão, Artigo técnico, *O papel* (1998)
28. Woodings, C. *Regenerated cellulose fibres*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Reino Unido, 24-34 (2001)

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

29. TAPPI 235 cm-09, *Alkali solubility of pulp at 25°C*, TAPPI- Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, EUA (2009)
30. Mezzono, L. X. *Potencialidade de Eucalyptus Cloeziona S. Muell, E. Citriodora Hook, E.Urophylla St Blanke E. Urophylla X E. Grandis, cultivados na Bahia, para produção de celulose solúvel* [Dissertação de Mestrado], Santa Maria RS – Brasil (1996)
31. Germgard, U.; Muhammad, A.J. The reactivity of prehydrolyzed softwood Kraft pulps after prolonged cooking followed by chlorite delignification , *Bioresources* 6(3): 2582 – 2591 (2011).
32. Rodrigez, F. *Principles of polymer systems*; McGraw-Hill; segunda edição, Capítulo 7
33. Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W. *Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods*; Vol.1, Wiley-VCH, Weinheim (1998).
34. Klemm, D; Philipp, B.; Heinze, U.; Wagenknecht, W. *Comprehensive Cellulose Chemistry: Functionalization of Cellulose*; Vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim (1998)
35. Paiva, M.; *Espectroscopia de Infravermelho*, Universidade do Minho (2006)
36. Ostberg, L.; Hakansson, H.; Germgard, U. Some aspects of the reactivity of pulp intended for high – viscosity Viscose, *Bioresources* 7(1): 742 – 755 (2012).
37. TAPPI 223, *Pentosans in wood and pulp*, TAPPI- Technical Association of the Pulp and Paper Industry: Atlanta, Estados Unidos da América (2001).
38. ISO 5725 – 2, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*, ISO – International Organization for Standardization, Estados Unidos da América (1994).
39. ISO 5725 – 6, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 6: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method*, ISO – International Organization for Standardization, Estados Unidos da América (1994).
40. ISO 5725 – 3, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 3: Use in practice of accuracy values*, ISO – International Organization for Standardization, Estados Unidos da América (1994).
41. IPAC, *Guia para a quantificação de incerteza em ensaios químicos*, IPAC – Instituto Português de Acreditação, Ministério da Economia e do Emprego, Lisboa (2007).
42. TAPPI 430 cm-09, *Copper number of pulp, paper, and paperboard*, TAPPI- Technical Association of the Pulp and Paper Industry: Atlanta, Estados Unidos da América (2009).

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

43. Grant, J. *A Laboratory Handbook of Pulp and Paper Manufacture*, 2ª Edição, Edward Arnold (Publishers) LTD, London (1961).
44. Philip, P.; D'Almeida, M. *Celulose e Papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica*, Volume I, 2ª Ed., Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo (1988)
45. NF T 12 – 004, *Détermination de l'indice de cuivre*, NF – Norme Française, Homologuée par décision de l'afnor, (1987)
46. Christoffersson, K. E. *Dissolving Pulp – Multivariate Characterisation and Analysis of Reactivity and Spectroscopic Properties* [Tese de Doutorado], em Departamento de Química, Universidade de Umea, Umea (2005)
47. Gehmayr, V.; Sixta, H. Dissolving pulps from enzyme treated Kraft pulps for viscose application, *Lenzinger Berichte* 89: 152 – 160 (2011)
48. Germgard, U. Da celulose pura para CMC e viscose – alguns aspectos mecanísticos e de processo, *O papel*: 68 – 88 (2007)
49. Germgard, U.; Kvarnlof, N.; Jonsson, L. J.; Sorderlund, C.; Sorderlund, A. Optimization of the enzymatic activation of a dissolving pulp before viscose manufacture , *TAPPI Journal* 6(6): 14 – 19 (2007)
50. Köpcke, V.; Ibarra, I.; Per, P. T.; Ek, M. Optimization of treatment sequences for the production of dissolving pulp from birch kraft pulp, *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 25 (1): 31 – 38 (2010)

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

A. Apêndices

I – Determinação do teor de pentosanas

Na **Tabela I.1** encontram-se as massas pesadas dos dois copos, as massas das amostras antes de estas irem a estufa e as massas do copo e da amostra depois de ir à estufa da pasta do dia 28/2/2013.

Tabela I.1 – Massas pesadas dos dois copos, as massas das amostras antes de estas irem à estufa e as massas do copo e da amostra depois de ir à estufa e os erros associados à balança analítica.

Fardo 130190616; h=6:00; 28/2/2013		
	Pesa Filtro 1	Pesa Filtro 2
Antes de ir à estufa		
$m_{\text{pesa filtro}} (\pm 0,0001 \text{ g})$	149,4207	104,857
$m_{\text{pesa filtro + amostra}} (\pm 0,0001 \text{ g})$	159,8851	115,5235
$m_{\text{amostra inicial}} (\pm 0,0001 \text{ g})$	10,4644	10,6665
Depois de ir à estufa		
$m_{\text{pesa filtro + amostra}} (\pm 0,0001 \text{ g})$	159,1738	114,7814
$m_{\text{amostra final}} (\pm 0,0001 \text{ g})$	9,7531	9,9244
% humidade	6,80	6,96
% humidade media	6,88	
Teor seco	93,12	
Kw	0,9312	

O cálculo da % de humidade da pasta pela Equação 2.1 é o seguinte.

$$m_{\text{final da amostra pesa filtro 1}} = 32,3560 - 31,0926 = 1,2634 \text{ g}$$

$$\% \text{ de humidade}_{\text{pesa filtro 1}} = \frac{1,4029 - 1,2634}{1,4029} \cdot 100 = 9,94\%$$

$$m_{\text{final da amostra pesa filtro 2}} = 34,1152 - 32,9208 = 1,1944 \text{ g}$$

$$\% \text{ de humidade}_{\text{pesa filtro 2}} = \frac{1,3263 - 1,1944}{1,3263} \cdot 100 = 9,94\%$$

$$\% \text{ de humidade}_{\text{média}} = \frac{9,94 - 9,94}{2} = 9,94\%$$

$$K_w = 100 - 9,94 = 90,06 \cong 90,1\%$$

Na **Tabela I.2** encontram-se todos os resultados obtidos para o teor de pentosanas. Excepto os resultados para a pasta utilizada na implementação do método

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Tabela I.2 – Resultados obtidos na determinação do teor de pentosanas

Fardo	Ensaio	V _{Na2S2O3} (mL)	V _{Na2S2O3} (mL)	V _{Na2S2O3} (mL)	V _{medio} (mL)	Kw / 100	massa (g)	massa seca (g)	V _{branco} (mL)	% Fur.	% Pent.	%Pent Média
28/2/2013 6h	1	4,10	4,10	4,10	4,10	0,9312	0,1760	0,1639	4,73	1,85	2,82	2,86
	2	4,20	4,20	4,30	4,23		0,1370	0,1276		1,88	2,86	
	3	4,20	4,20	4,30	4,23		0,1366	0,1272		1,89	2,87	
	4	4,20	4,20	4,30	4,23		0,1359	0,1266		1,90	2,88	
1/3/2013 6h	1	4,30	4,20	4,30	4,27	0,9264	0,1153	0,1068	4,73	2,10	3,19	3,14
	2	4,20	4,20	4,30	4,23		0,1288	0,1193		2,01	3,06	
	3	4,20	4,20	4,20	4,20		0,1318	0,1221		2,10	3,19	
2/3/2013 6h	1	4,30	4,20	4,30	4,27	0,9236	0,1234	0,1140	4,77	2,11	3,20	3,21
	2	4,30	4,30	4,35	4,32		0,1118	0,1033		2,09	3,18	
	3	3,95	4,00	3,95	3,97		0,1939	0,1791		2,14	3,26	
3/3/2013 6h	1	4,35	4,40	4,35	4,37	0,9267	0,1102	0,1021	4,77	1,88	2,86	2,96
	2	4,40	4,30	4,30	4,33		0,1144	0,1060		1,96	2,98	
	3	4,40	4,40	4,30	4,37		0,1289	0,1194		4,87	2,01	
4/3/2013 6h	1	4,30	4,35	4,25	4,30	0,9263	0,1357	0,1257	4,87	2,16	3,29	3,31
	2	4,10	4,10	4,05	4,08		0,1863	0,1726		2,18	3,31	
	3	4,10	4,10	4,15	4,12		0,1773	0,1642		2,19	3,33	
5/3/2013 6h	1	4,20	4,20	4,30	4,23	0,9308	0,1260	0,1173	4,77	2,18	3,32	3,35
	2	3,90	4,00	3,90	3,93		0,1887	0,1756		2,28	3,46	
	3	4,00	4,00	4,10	4,03		0,1718	0,1599		2,20	3,35	
	4	4,10	4,20	4,10	4,13		0,1514	0,1409		2,16	3,28	
6/3/2013 6h	1	4,00	4,00	3,90	3,97	0,9172	0,1702	0,1561	4,77	2,46	3,74	3,50
	2	4,00	4,00	4,00	4,00		0,1743	0,1599		2,30	3,50	
	3	4,10	4,00	4,10	4,07		0,1649	0,1513		2,22	3,38	
	4	4,00	4,10	4,10	4,07		0,1612	0,1479		2,27	3,45	
	5	4,00	3,90	3,95	3,95		0,1905	0,1747		2,24	3,41	
8/3/2013 6h	1	4,25	4,10	4,25	4,20	0,9270	0,1683	0,1560	4,90	2,15	3,27	3,29
	2	4,20	4,20	4,10	4,17		0,1745	0,1618		2,18	3,31	
	3	4,30	4,20	4,25	4,25		0,1554	0,1441		2,17	3,29	
9/3/2013 6h	1	4,10	4,10	4,10	4,10	0,9177	0,1874	0,1720	4,90	2,23	3,39	3,37
	2	4,35	4,40	4,35	4,37		0,1263	0,1159		2,21	3,36	
	3	4,15	4,15	4,15	4,15		0,1776	0,1630		2,21	3,36	
10/3/2013 6h	1	4,35	4,35	4,35	4,35	0,9129	0,1386	0,1265	4,90	2,09	3,17	3,08
	2	4,40	4,35	4,40	4,38		0,1353	0,1235		2,01	3,05	
	3	4,35	4,40	4,40	4,38		0,1372	0,1252		1,98	3,01	
11/3/2013 6h	1	4,40	4,45	4,45	4,43	0,9215	0,1174	0,1082	4,90	2,07	3,15	3,09
	2	4,35	4,35	4,40	4,37		0,1372	0,1264		2,02	3,08	
	3	4,50	4,40	4,40	4,43		0,1218	0,1122		2,00	3,03	
12/3/2013 6h	1	4,65	4,45	4,15	4,42	0,9255	0,1348	0,1242	4,90	1,87	2,84	2,84
	2	4,25	4,25	4,25	4,25		0,1792	0,1651		1,89	2,87	
	3	4,25	4,25	4,15	4,22		0,1922	0,1771		1,85	2,82	

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

O exemplo de cálculo que se segue é para o primeiro ensaio efetuado da pasta do dia 28/2/2013 e é para o teor de pentosanas.

$$\%Fur. = \frac{(V_b - V_a) \cdot 100 \cdot 0,0012}{25 \cdot m} \cdot 100\% = \frac{(4,73 - 4,10) \cdot 100 \cdot 0,0012}{25 \cdot 0,1639} \cdot 100\% = 1,95\%$$

$$\%Pent. = \%Fur. \times 1,52 = 1,95 \times 1,52$$

Na **Tabela I.3** encontram-se os resultados obtidos para o teor de pentosanas da pasta do dia 7/3/2013 para o cálculo da repetibilidade, e as datas em que foram efetuados os ensaios.

Tabela I.3 – Resultados obtidos na determinação do teor de pentosanas para o cálculo da repetibilidade

Data	11-03-13			12-03-13			13-03-13			
Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% Pent.	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,3	3,1	3,0	3,2

Na **Tabela I.4** encontram-se os resultados obtidos para o teor de pentosanas da mesma pasta para o cálculo da precisão intermédia, assim como, as datas em que foram efetuados os ensaios.

Tabela I.4 – Resultados obtidos na determinação do teor de pentosanas para o cálculo da precisão intermédia

Data	Ensaio	% Pent.
08-03-13	1	3,4
	2	3,1
	3	3,1
	4	3,1
11-03-13	5	3,3
	6	3,1
	7	3,1
	8	3,1
12-03-13	9	3,1
	10	3,3
	11	3,1
	12	3,0
13-03-13	13	3,1
	14	3,4
	15	3,4
	16	3,3
15-03-13	17	3,2
	18	3,0
	19	3,3
	20	3,0
18-03-13	21	3,1

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

II – Abordagem “Passo a passo” na determinação da incerteza do método do teor de pentosanas

Ensaio: Teor de Pentosanas

Procedimento/Técnica: TAPPI 223

Amostra: 130209120; 6h

$$\%F = \frac{(V_b - V_a) \cdot 100 \cdot 0,0012}{25 \cdot m} \times 100\%$$

INCERTEZA ASSOCIADA À DETERMINAÇÃO DO TEOR DE PENTOSANAS

Teor de Pentosanas
Data: 28-5-2013

3,1	± 0,00 %	± 0,11 %
-----	----------	----------

$$\%P = \%F \times 1,52$$

		u(xi)
Teor seco, %	91,45%	± 0,02 %
Incerteza do Teor Seco	± 2,11 %	Incerteza do ensaio do teor seca 2010
Massa tal qual, g (m)	0,1771 g	
Massa seca, g (Kw)	0,1620 g	
Incerteza da balança	0,0001 g	7,07107E-05 $m_{\text{massa tal qual}} = (2 \cdot (U_{\text{e balança}}/2)^2)^{1/2}$

INCERTEZA ASSOCIADA À AFERIÇÃO DO TIOSSULFATO DE SÓDIO 0,05

M

Conc. de Tiosulfato, N (N ₀)	0,05	
Vol. de Tiosulfato, (mL) (V ₁)	40	Volume de titulante usado na titulação da aferição
Conc. de Tiosulfato, (mL) (N)	0,05	
Incerteza da bureta de 25 mL	0,04	
Incerteza	1,08253E-05	

INCERTEZA ASSOCIADA À TITULAÇÃO DO BRANCO

Volume de Furfural + HCl, mL	25ml	
Incerteza da pipeta de 25 mL	± 0,030 %	
Vol. A Titular (amostra), mL	110ml	
Vol. De Tiosulfato, (mL) (V)	4,7ml	
Conc. de Tiosulfato, N (N)	0,05 N	
Incerteza da Bureta	0,03 ml	0,009 ml (menor divisão/2/Raizq3)
Incerteza da conc. de Tiosulfato	9,1546E-05	

INCERTEZA ASSOCIADA À TITULAÇÃO DA AMOSTRA

Volume de Furfural + HCl, mL	25ml	
Incerteza da pipeta de 25 mL	± 0,030 %	
Vol. A Titular (amostra), mL	110ml	
Vol. De Tiosulfato, (mL) (V)	4,05ml	
Conc. de Tiosulfato, N (N)	0,05 N	
Incerteza da Bureta	0,03 ml	0,009 ml (menor divisão/2/Raizq3)
Incerteza da conc. de Tiosulfato	0,000106917	
Teor de Pentosanas	3,06	
Incerteza do cálculo do Teor de Pentosanas		0,044 %

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

ESTIMATIVA DA INCERTEZA ASSOCIADA À VARIABILIDADE DO MÉTODO

Média=	3,2	
desvio padrão=	0,141 %	
N.º ENSAIOS=	21	
Inc. variab.metodo=	± 0,031 %	1,0 (Em termos de %)

CÁLCULO DA INCERTEZA:

componente	tipo de incert.	$u(xi)$	ci	$u^2i(y)$	GL	$u4i(y)/GL$
Cálculo do teor de pentosanas	N	0,04404	1,0	1,94E-03	50	7,52E-08
Variabilidade (Precis.Interm.)	N	0,03075	1,0	9,46E-04	19	4,71E-08
			$u^2(y) =$	2,89E-03	soma dos $u4i(y)/GL =$	1,22E-07
			$u(y) =$	0,0537 %		
			k =	2,037	GLef =	68,06387
			$U(y) =$	0,11 %		

III – Determinação do Teor de Cinzas

Tabela III.1 – Determinação do teor de cinzas para a pasta do dia 28/2/2013

Fardo 130190616; h=6:00; 28/2/2013	
Cadinho 1	
Antes de ir à mufla	
$m_{\text{cadinho}} (\pm 0,0001 \text{ g})$	50,2186
$m_{\text{cadinho+amostra}} (\pm 0,0001 \text{ g})$	56,5025
$m_{\text{amostra inicial}} (\pm 0,0001 \text{ g})$	6,2839
$m_{\text{amostra seca}} (\pm 0,0001 \text{ g})$	5,7909
Depois de ir à mufla	
$m_{\text{cadinho+amostra}} (\pm 0,0001 \text{ g})$	50,2207
$m_{\text{cinzas}} (\pm 0,0001 \text{ g})$	0,0021
Teor de cinzas	0,03626
Teor de pasta sem cinzas	99,96
Kc	0,9996

Exemplo de cálculo:

$$\%C = \frac{0,0021}{5,7909} \times 100 = 0,036\%$$

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

IV – Número de cobre

Este exemplo de cálculo é para o primeiro ensaio da pasta do dia 5/4/2013 e é segundo a TAPPI.

$$N^{\circ}Cu = \frac{6,36 \cdot (V-B) \cdot C}{m} = \frac{6,36 \cdot (4,5-0) \cdot 0,048}{1,0274} = 1,3$$

O exemplo que se segue é o exemplo de cálculo segundo a NFT para o primeiro ensaio da pasta do dia 5/4/2013.

$$N^{\circ}Cu = \frac{100 \cdot 0,0025 \cdot V}{m \cdot K_w} = \frac{0,25 \cdot 3,4}{0,2227} = 3,8$$

Na **Tabela IV.1** encontram-se todos os resultados obtidos segundo a NFT excepto os resultados obtidos para a pasta utilizada para a implementação do método.

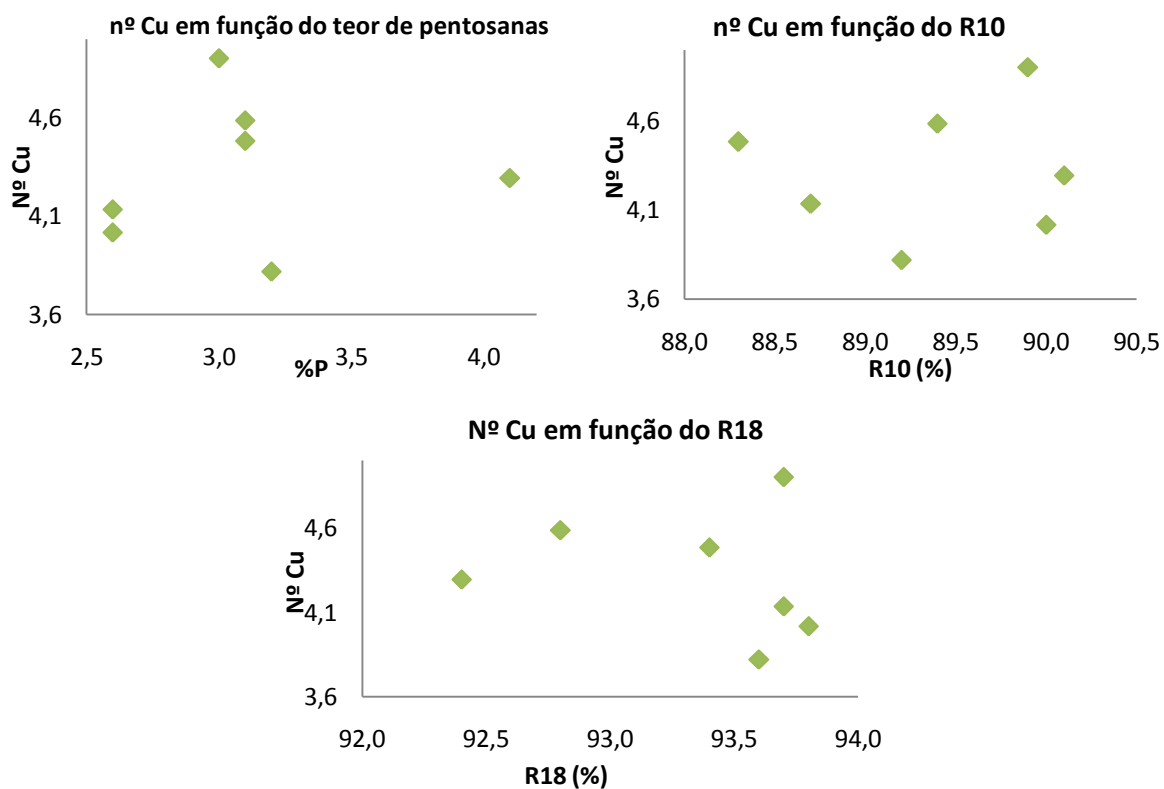
Tabela IV.1 – Resultados obtidos na determinação N° Cu pela NFT

Fardo		1º Ensaio	2º Ensaio	Nº Cu _{médio}	S	CV	Nº Cu _{inter}	delta
5-04-2013 6h	m _{amostra} (g)	0,242	0,292	3,8	0,005	0,136	3,9	0,088
	m _{amostra seca} (g)	0,223	0,269					
	V _{gasto} (mL)	3,40	4,10					
	Nº Cu	3,8	3,8					
6-04-2013 6h	m _{amostra} (g)	0,2228	0,2606	5,6	0,144	2,585	5,7	0,139
	m _{amostra seca} (g)	0,2075	0,2427					
	V _{gasto} (mL)	4,70	5,30					
	Nº Cu	5,7	5,5					
7-04-2013 6h	m _{amostra} (g)	0,2641	0,2454	5,6	0,064	1,151	5,8	0,211
	m _{amostra seca} (g)	0,2435	0,2263					
	V _{gasto} (mL)	5,40	5,10					
	Nº Cu	5,5	5,6					
19-04-2013 6h	m _{amostra} (g)	0,2637	0,2643	4,0	0,030	0,740	4,1	0,065
	m _{amostra seca} (g)	0,2429	0,2435					
	V _{gasto} (mL)	3,90	3,95					
	Nº Cu	4,0	4,1					
21-04-2013 6h	m _{amostra} (g)	0,2683	0,2752	4,3	0,077	1,795	4,4	0,110
	m _{amostra seca} (g)	0,2475	0,2538					
	V _{gasto} (mL)	4,30	4,30					
	Nº Cu	4,3	4,2					
22-04-2013 6h	m _{amostra} (g)	0,2798	0,2503	4,9	0,097	1,982	5	0,098
	m _{amostra seca} (g)	0,2586	0,2314					
	V _{gasto} (mL)	5	4,6					
	Nº Cu	4,8	5,0					

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Na **Figura IV.1** encontra-se representa-se o número de cobre em função do teor de pentosanas, do R10 e do R18.

Figura IV.1 – Representação do nº Cu em função do teor de pentosanas, R10 e R18



Na **Tabela IV.2** encontram-se os resultados obtidos para o número de cobre segundo a NFT da pasta do dia 23/4/2013 para o cálculo da repetibilidade, e as datas em que foram efetuados os ensaios.

Tabela IV.2 – Resultados obtidos na determinação do Nº Cu para o cálculo da repetibilidade

Data	04-06-13						05-06-13			
Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nº Cu	4,61	4,64	4,54	4,65	4,71	4,55	4,66	4,78	4,59	4,54

Na **Tabela IV.3** encontram-se os resultados obtidos para o número de cobre da mesma pasta para o cálculo da precisão intermédia, assim como, as datas em que foram efetuados os ensaios.

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Tabela IV.3 – Resultados obtidos do Nº Cu para o cálculo da precisão intermédia

Data	Ensaio	Nº Cu
28-05-13	1	4,5
	2	4,6
31-05-13	3	4,6
	4	4,7
	5	4,6
	6	4,6
04-06-13	7	4,6
	8	4,6
	9	4,5
	10	4,7
	11	4,7
	12	4,5
05-06-13	13	4,7
	14	4,8
	15	4,6
	16	4,5

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

V – Abordagem “Passo a passo” na determinação da incerteza do método do número de cobre

Ensaio: Número de cobre

Procedimento/Técnica: NF T 12-004

Amostra: 130320912; 6h

INCERTEZA ASSOCIADA À DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE COBRE

$$\text{Número de cobre} = \frac{100 * 0,0025 * V}{m * K_w}$$

Número de cobre
Data: 28-5-2013

4,6	± 0,01 %	± 0,13 %
-----	----------	----------

		u(xi)
Teor seco, %	92,94%	± 0,02 %
Incerteza do Teor Seco	± 2,11 %	Incerteza do ensaio do teor seca 2010
Massa tal qual, g (m)	0,2267 g	
Massa seca, g (Kw)	0,2107 g	
Incerteza da balança	0,0001 g	7,07107E-05

$m_{\text{massa talqual}} = (2 * (U_{\text{balança}}/2)^2)^{1/2}$

INCERTEZA ASSOCIADA À AFERIÇÃO DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO 0,04N

Conc. de KMnO ₄ , N (N _D)	0,04 N	
Vol. de KMnO ₄ , (mL) (V _D)	20 ml	Volume de titulado usado na titulação
Incerteza da pipeta de 20 mL	± 0,03 mL	
Vol. de Tiosulfato, (mL) (V ₁)	7,9 mL	Volume de titulante usado na titulação da aferição
Conc. de Tiosulfato, (mL) (N)	0,100 N	
Incerteza da bureta de 25 mL	± 0,04 mL	
Incerteza	1,73205E-05	

INCERTEZA ASSOCIADA À PESAGEM DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO 0,04N

Conc. de KMnO ₄ , N (N _D)	0,04 N	± 0,00289 N
Incerteza	± 0,005 N	
massa pesada	1,2501 g	Volume de titulado usado na titulação
Incerteza da balança	0,0001 g	
Incerteza		

INCERTEZA ASSOCIADA À TITULAÇÃO DA AMOSTRA

Volume de Ácido molibdofosfórico	25ml	
Vol. Filtrado (amostra), mL	700ml	
Vol. de KMnO ₄ , (mL) (V)	3,9ml	
Conc. de KMnO ₄ , N (N)	0,04 N	
Incerteza da Bureta	0,03 ml	(menor 0,009 ml divisão/2/Raizq3)
Incerteza da conc. de KMnO ₄	8,66025E-05	
Número de cobre	4,63	
Incerteza do cálculo do numero de cobre		0,060 %

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

ESTIMATIVA DA INCERTEZA ASSOCIADA À VARIABILIDADE DO MÉTODO

Média=	4,6		
desvio padrão=	0,065 %		
N.º ENSAIOS=	16		
Inc. variab.metodo=	± 0,016 %	0,4	(Em termos de %)

CÁLCULO DA INCERTEZA:

componente	tipo de incert.	u(xi)	ci	u ² i(y)	GL	u ⁴ i(y)/G L
Cálculo do número de cobre	N	0,06046	1,0	3,66E-03	50	2,67E-07
Variabilidade (Precis.Interm.)	N	0,01621	1,0	2,63E-04	19	3,63E-09
			u ² (y) =	3,92E-03	soma dos u ⁴ i(y)/GL =	2,71E-07
			u(y) =	0,0626 %		
			k =	2,046	GLef =	56,67261
			U(y) =	0,13 %		

VI – Reatividade de Fock

Este exemplo de cálculo é para a pasta CAIMA. Para determinar a reatividade de Fock numa primeira fase determina-se a quantidade de dicromato que reagiu com a celulose (D).

$$D = V_1 \cdot C_1 - (V_2 \cdot C_2 \cdot a) \cdot 1/6 = 0,01 \cdot 0,167 - 0,0225 \cdot 0,098 \cdot \frac{100}{40} = 0,000748 \text{ mol}$$

Posteriormente, com a quantidade de dicromato que reagiu e com a massa molar da unidade de glucose determina-se a celulose oxidada (B).

$$B = D \cdot (M \cdot 1/4) = 0,000748 \cdot 180,156 \cdot \frac{1}{4} = 0,0337 \text{ g}$$

Posteriormente, calcula-se o teor de celulose que reagiu com o dissulfureto de carbono (% celulose que reagiu).

$$\% \text{ celulose que reagiu} = \frac{100 \cdot b}{y} \cdot B = \frac{100 \cdot (102,35/10,64)}{0,5415} \cdot 0,0337 = 62,98\%$$

Na **Tabela VI.1** encontram-se os resultados obtidos para a reatividade de Fock.

Tabela VI.1 – Resultados obtidos na reatividade de Fock

Pasta	Quantidade de dicromato que reagiu (mol)			Celulose oxidada		% celulose que reagiu				
	V ₂ (mL)	C ₂ (mol/L)	D	M (g/mol)	B	K _w	massa (g)	massa seca (g)	b	Reatividade (%)
CAIMA	22,5	0,1	0,00075	180,156	0,0337	0,9251	0,5561	0,5145	9,62	63,0
Concorrente 1	20,5	0,1	0,00083	180,156	0,0374	0,9379	0,5351	0,5019	9,74	72,5
Concorrente 2	23,5	0,1	0,00071	180,156	0,0318	0,9397	0,5483	0,5152	9,81	60,7
Concorrente 3	24,0	0,1	0,00069	180,156	0,0309	0,9330	0,5261	0,4909	9,81	61,8

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

VII – Parâmetros de qualidade da pasta CAIMA em função das condições de cozimento e de branqueamento

Na **Tabela VII.1** encontra-se a caracterização da pasta CAIMA para cada mês de 2012 e 2013. Na **Tabela VII.2** encontra-se as correspondentes condições de cozimento e branqueamento.

Tabela VII.1 – Caracterização da pasta CAIMA para cada mês do ano de 2012 e 2013.

Data	Caraterização da pasta CAIMA											
	η (mL/g)	α -Celulose (%)	Ca (ppm)	cinzas (%)	Extratos de acetona (%)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Si (ppm)	% P	R10 (%)	R18 (%)	μ K
Janeiro 12	561	91,0	50	0,05	0,27	1,8	0,32	1,61	3,0	90,1	94,0	0,8
Fevereiro 12	556	91,0	54	0,05	0,27	2,3	0,42	1,53	2,8	89,5	93,8	0,8
Março 12	572	91,2	58	0,05	0,28	2,2	0,74	1,15	3,2	90,1	93,9	0,9
Abril 12	566	91,1	64	0,06	0,26	1,8	0,22	1,03	2,8	90,5	94,1	0,8
Mai 12	561	90,8	62	0,07	0,25	1,9	0,27	1,09	2,8	90,0	94,1	0,9
Junho 12	542	91,0	64	0,08	0,25	2,5	0,41	1,47	2,5	89,7	94,0	0,9
Julho 12	559	91,0	57	0,09	0,25	2,6	0,50	2,29	2,8	89,9	94,0	1,0
Agosto 12	567	90,5	71	0,10	0,24	2,2	0,35	1,75	3,1	89,3	93,6	0,9
Setembro 12	556	90,6	54	0,09	0,21	1,5	0,33	1,34	3,0	89,4	93,6	0,8
Outubro 12	547	90,6	65	0,08	0,24	2,0	0,29	1,47	3,0	89,1	93,6	0,8
Novembro 12	547	90,8	65	0,08	0,24	1,9	0,30	1,06	3,0	89,0	93,7	0,7
Dezembro 12	549	90,8	61	0,08	0,25	1,4	0,38	1,05	3,0	89,0	93,5	0,8
Janeiro 13	554	90,9	48	0,08	0,24	1,7	0,26	1,06	3,1	89,2	93,5	0,8
Fevereiro 13	560	90,9	64	0,08	0,24	1,6	0,28	1,05	3,2	89,1	93,7	0,7
Março 13	556	91,2	49	0,07	0,26	1,6	0,29	1,02	3,1	89,1	93,6	0,8
Abril 13	547	91,2	58	0,08	0,22	1,5	0,44	0,99	3,1	89,5	93,7	0,8
Mai 13	545	91,2	42	0,08	0,19	1,0	0,19	0,99	2,6	89,5	93,9	0,8

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Tabela VII.2 – Condições de cozimento e branqueamento para cada mês no ano 2012 e 2013

Data	Cozimento				Branqueamento					
	T (°C)	SO ₂ (%)	MgO (%)	Kappa	Torre EOP			Torre EP		
					NaOH (Kg/ton)	H ₂ O ₂ (Kg/ton)	T (°C)	NaOH (Kg/ton)	H ₂ O ₂ (Kg/ton)	T (°C)
Janeiro 12	142,0	2,04	1,00	9,3	74,22	20,38	94,76	15,79	12,36	86,12
Fevereiro 12	142,8	2,23	1,00	7,8	74,97	20,18	95,79	16,77	13,03	87,22
Março 12	142,4	2,11	0,98	7,5	76,87	20,33	96,85	16,70	12,47	87,96
Abril 12	142,9	2,39	1,01	7,5	78,37	20,34	96,59	16,02	12,05	87,92
Mai 12	143,2	2,06	0,99	6,5	78,65	20,38	96,55	16,09	14,24	89,85
Junho 12	142,5	2,58	0,98	7,1	76,48	17,73	95,28	16,12	14,21	89,14
Julho 12	143,2	2,57	1,01	5,8	77,64	19,48	95,94	16,06	16,02	87,61
Agosto 12	143,1	2,50	1,00	5,9	71,50	19,85	95,43	15,82	17,39	84,25
Setembro 12	143,1	2,34	0,96	5,3	68,81	20,12	94,86	15,75	15,90	83,81
Outubro 12	143,1	2,40	0,93	5,1	63,87	22,39	93,41	16,42	17,42	82,90
Novembro 12	143,2	2,55	0,97	6,1	64,23	20,48	96,40	16,20	15,32	87,28
Dezembro 12	142,4	2,67	0,97	7,1	72,80	19,80	96,00	16,72	16,06	87,85
Janeiro 13	143,2	2,69	0,99	5,8	71,53	20,68	96,89	16,45	17,89	87,98
Fevereiro 13	143,2	2,52	1,00	5,6	63,10	19,05	96,41	15,68	17,21	88,41
Março 13	143,2	2,50	0,96	5,8	63,51	15,76	96,25	15,85	17,61	89,63
Abril 13	141,6	2,41	0,93	5,9	65,04	15,61	91,02	16,77	17,30	85,08
Mai 13	143,2	2,67	0,96	5,8	65,11	14,77	95,03	15,85	15,30	85,92

Na **Figura VII.1** pode-se analisar os valores de viscosidade ao longo dos anos de 2012 e 2013, concluindo-se que a viscosidade foi baixando ao longo do tempo. Posteriormente, foi então analisada a viscosidade em função dos parâmetros de cozimento e branqueamento.



Figura VII.1 – Viscosidade ao longo do ano de 2012 e 2013

Na **Figura VII.2** corresponde à viscosidade em função da temperatura do licor de cozimento e a **Figura VII.3** corresponde à viscosidade em função do Kappa após o cozimento.

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

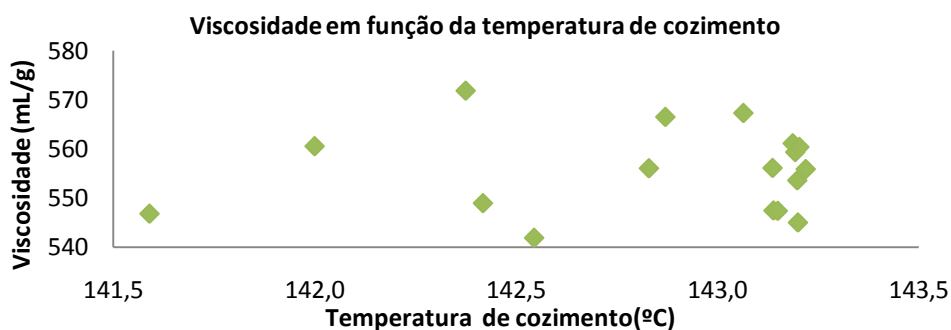


Figura VII.2 – Viscosidade em função da temperatura do licor de cozimento

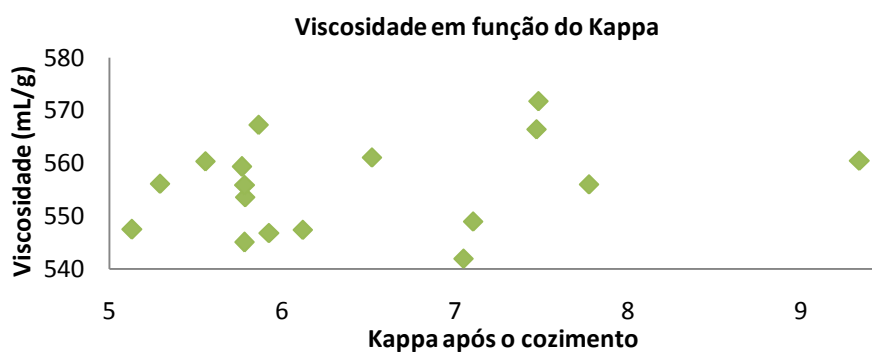


Figura VII.3 – Viscosidade em função do Kappa após o cozimento

Na **Figura VII.4** encontra-se o R10 em função da temperatura do licor de cozimento.

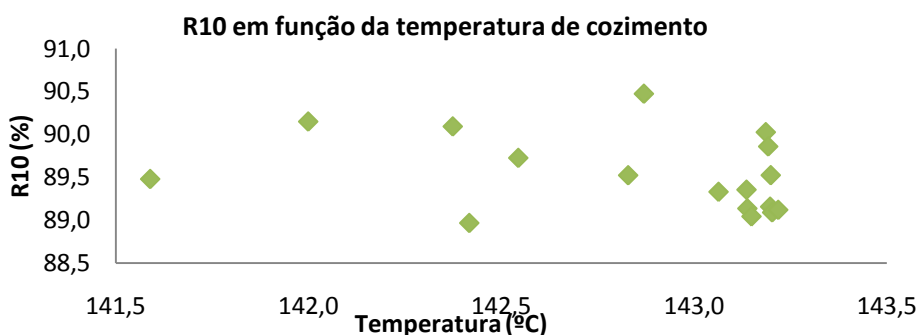
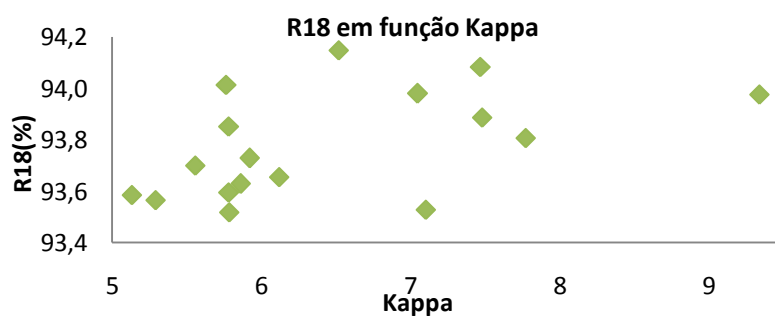
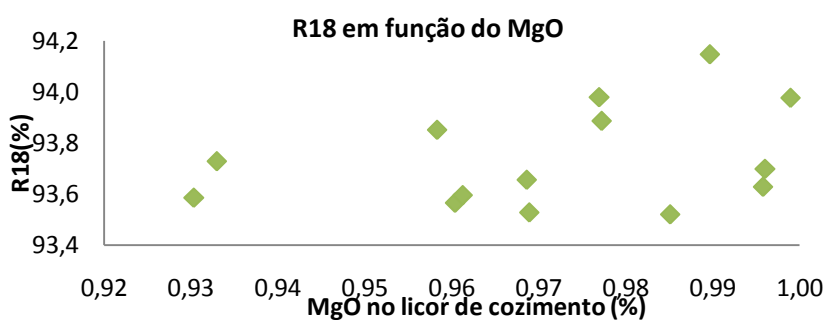
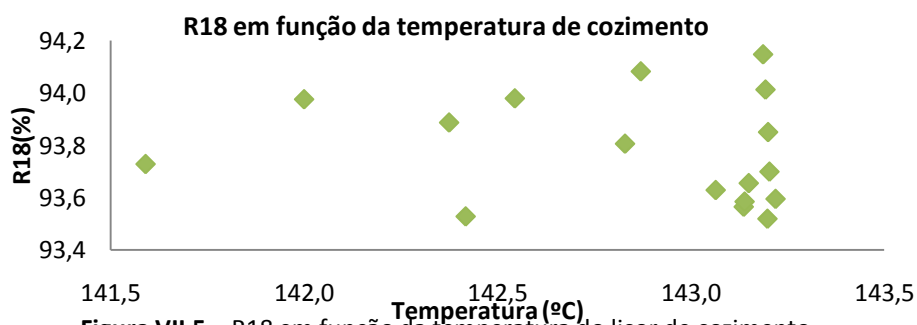


Figura VII.4 – R10 em função da temperatura do licor de cozimento

Na **Figura VII.5** encontra-se o R18 em função da temperatura do licor de cozimento, **Figura VII.6** encontra-se o R18 em função do óxido de magnésio no licor de cozimento e na **Figura VII.7** encontra-se o R18 em função do Kappa após o cozimento.

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico



Na **Figura VII.8**, **Figura VII.9**, **Figura VII.10** e **Figura VII.11** encontram-se as condições de cozimento para o teor de α -celulose, ou seja, na **Figura VII.8** encontra-se o teor de α -celulose em função da temperatura do licor cozimento, na **Figura VII.9** encontra-se o teor de α -celulose em função do SO_2 verdadeiramente livre no licor de cozimento, na **Figura VII.10** encontra-se o teor de α -celulose em função do óxido de magnésio no licor de cozimento e na **Figura VII.11** encontra-se o teor de α -celulose em função do Kappa da pasta após o cozimento.

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

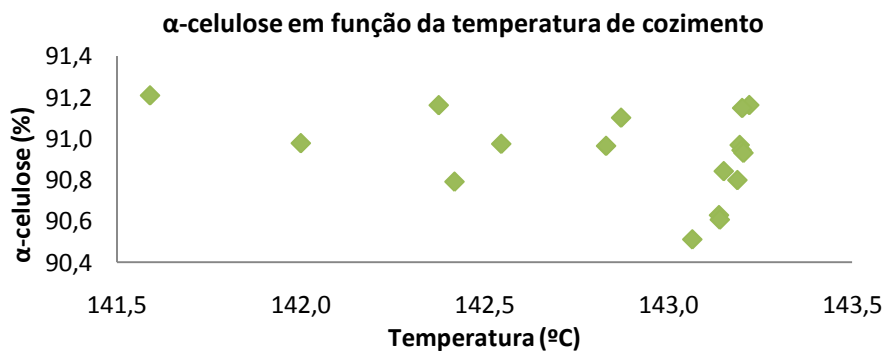


Figura VII.8 – α-celulose em função temperatura do licor de cozimento

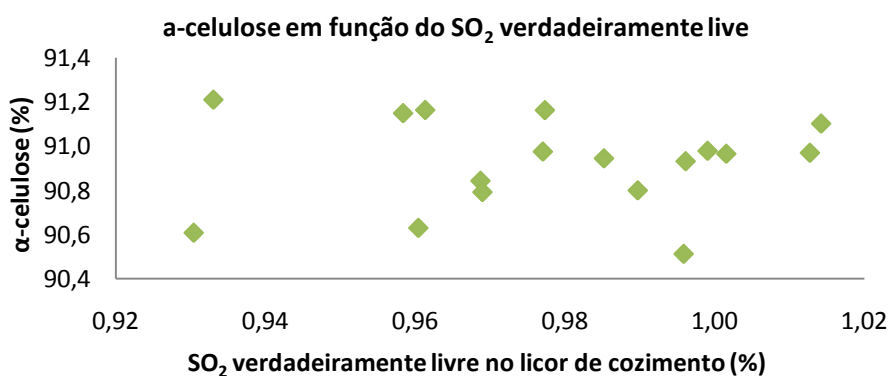


Figura VII.9 – α-celulose em função do SO₂ verdadeiramente livre no licor de cozimento

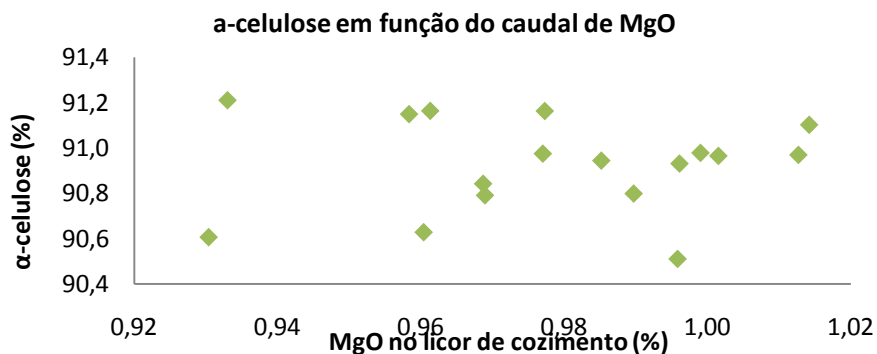


Figura VII.10 – α-celulose em função do óxido de magnésio no licor de cozimento

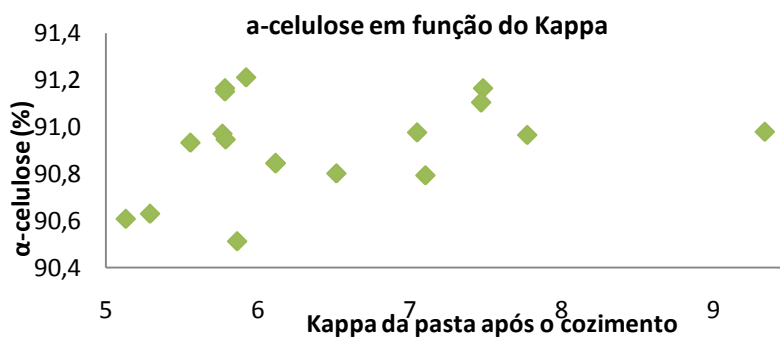


Figura VII.11 – α-celulose em função do Kappa da pasta após o cozimento

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

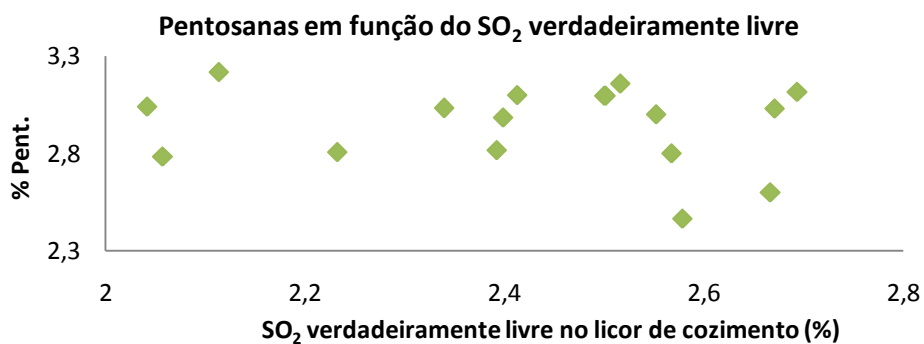


Figura VII.15 – Teor de pentosanas em função do SO₂ verdadeiramente livre no licor de cozimento

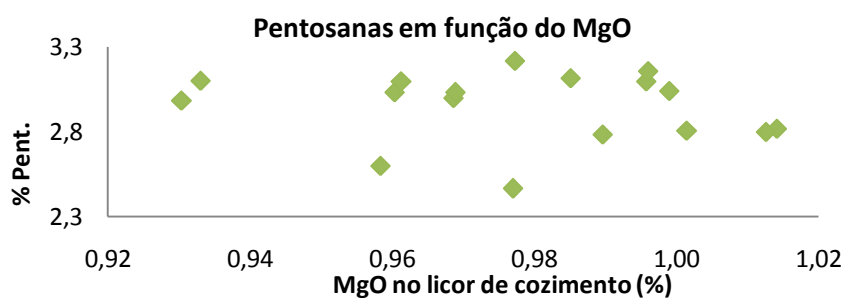


Figura VII.16 – Teor de pentosanas em função do óxido de magnésio no licor de cozimento



Figura VI.17 – Teor de pentosanas em função do Kappa após o cozimento

Na **Figura VII.18** encontra-se a viscosidade em função da carga de peróxido no estágio E_p e na **Figura VII.19** encontra-se a viscosidade em função da carga de soda no estágio E_p.

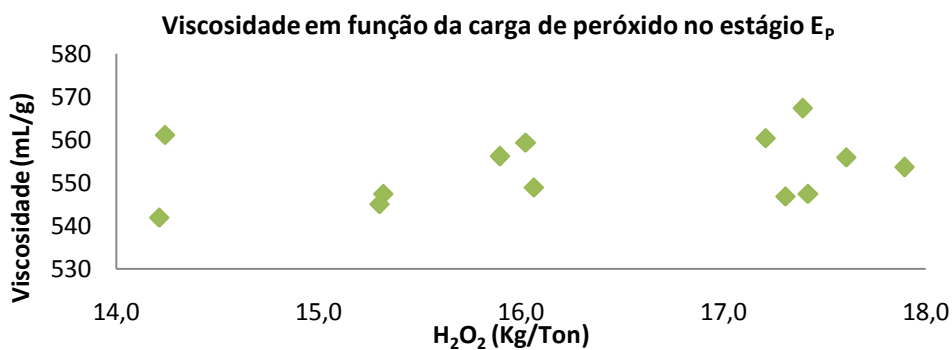


Figura VII.18 – Viscosidade em função da carga de H₂O₂ no estágio E_p

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

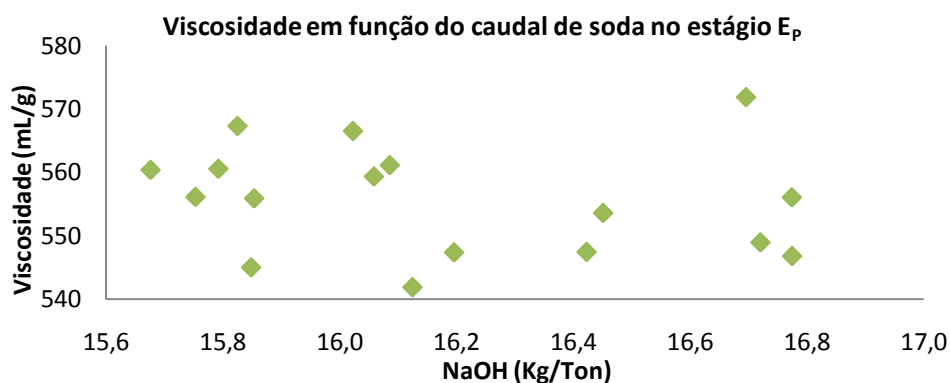


Figura VII.19 – Viscosidade em função da carga de NaOH no estágio E_p

Na **Figura VII.20** encontra-se representado o R18 em função da temperatura no estágio E_{OP}, **Figura VII.21** encontra-se o R18 em função da carga de peróxido no estágio E_{OP} e na **Figura VII.22** encontra-se o R18 em função da carga de soda no estágio E_p.

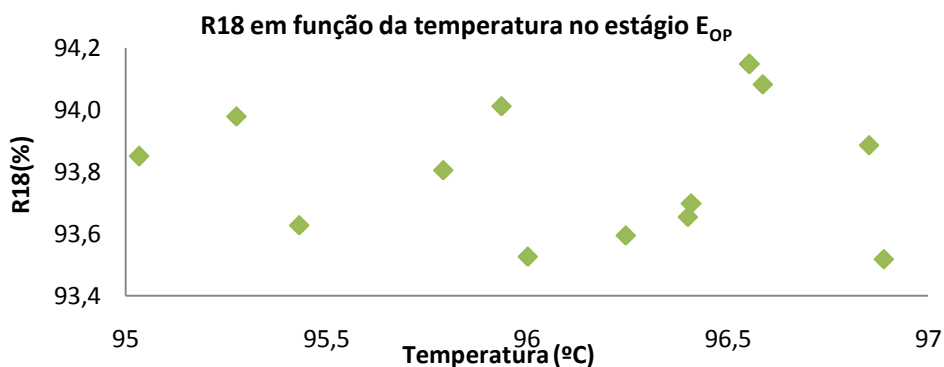


Figura VII.20 – R18 em função da temperatura no estágio E_{OP}

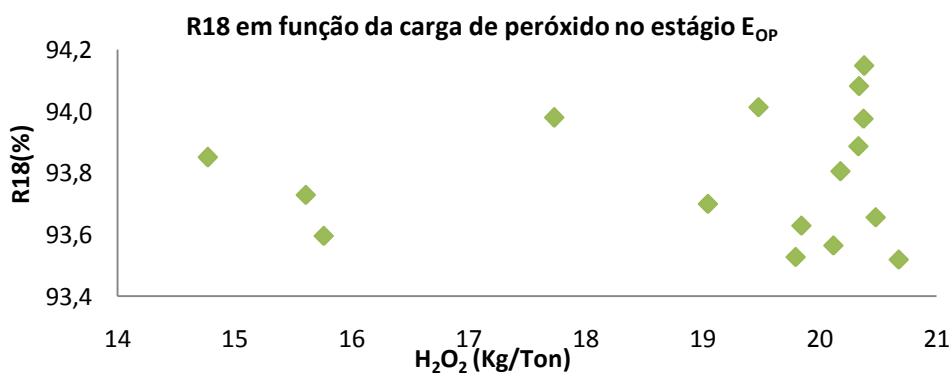


Figura VII.21 – R18 em função da carga de H₂O₂ no estágio E_{OP}

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

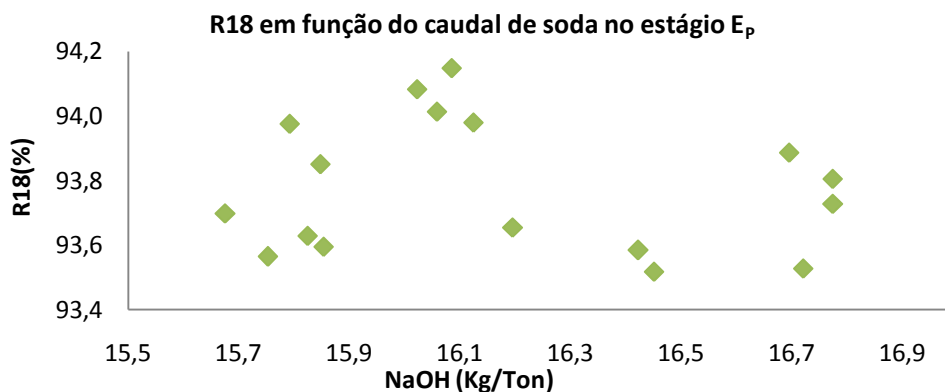


Figura VII.22 – R18 em função da carga de NaOH no estágio E_p

Na **Figura VII.23** encontra-se o teor de α -celulose em função da carga de soda no estágio E_{OP}, na **Figura VII.24** encontra-se o teor de α -celulose em função da temperatura no estágio E_p, na **Figura VII.25** encontra-se o teor de α -celulose em função da carga de peróxido no estágio E_p e na **Figura VII.26** encontra-se o teor de α -celulose em função da carga de soda no estágio E_p. Na **Figura VII.27** encontra-se representado o teor de α -celulose em função da temperatura no estágio E_{OP} e na **Figura VII.28** encontra-se o teor de α -celulose em função da carga de peróxido no estágio E_{OP}.

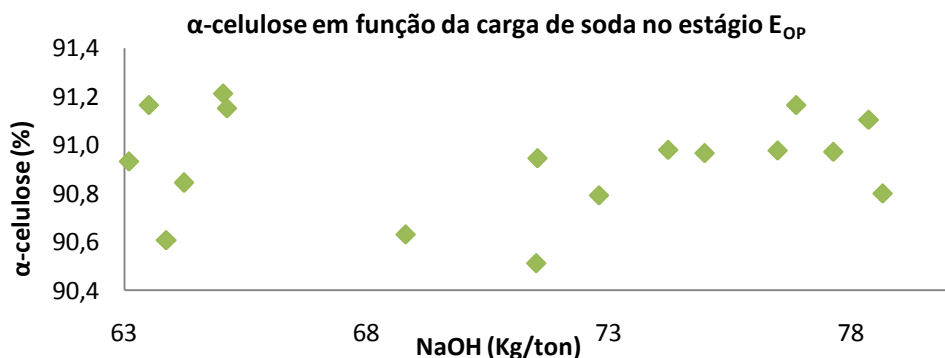


Figura VII.23 – α -celulose em função da carga de NaOH no estágio E_{OP}

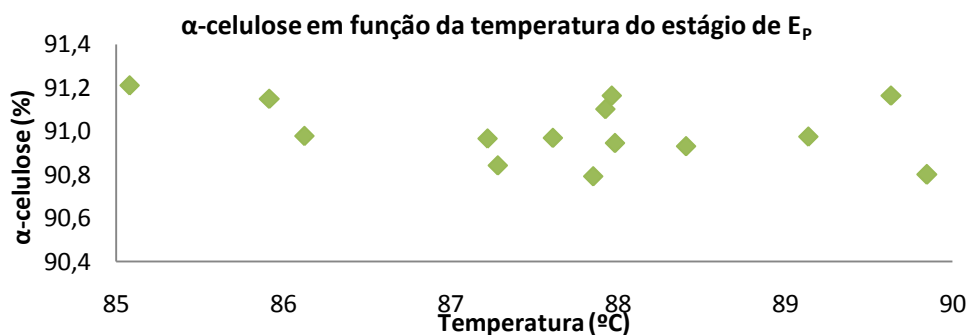


Figura VII.24 – α -celulose em função da temperatura no estágio E_p

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

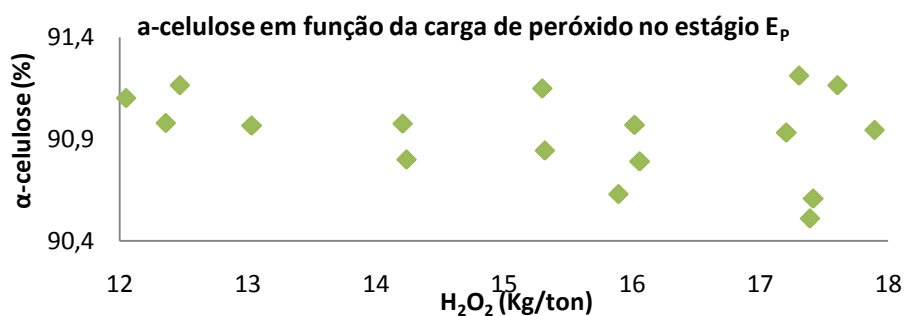


Figura VII.25 – α-celulose em função da carga de H₂O₂ no estágio E_p

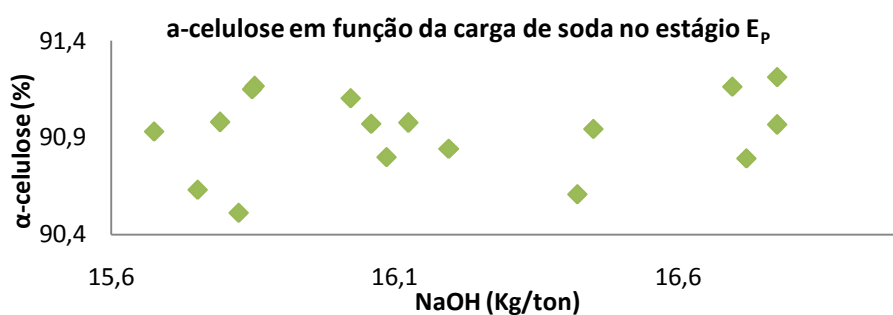


Figura VII.26 – α-celulose em função da carga de NaOH no estágio E_p

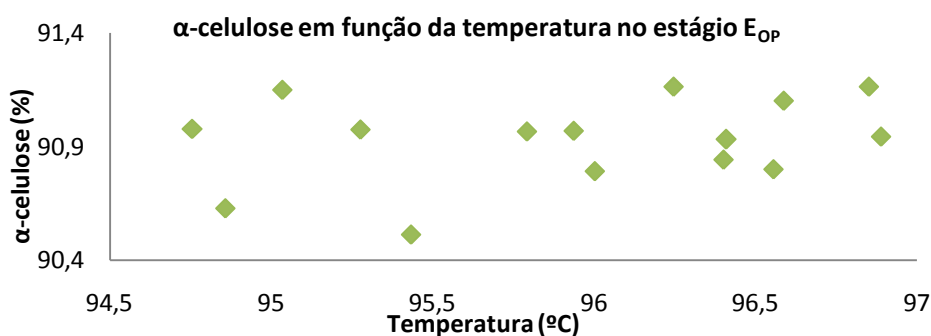


Figura VII.27 – α-celulose em função da temperatura no estágio E_{Op}

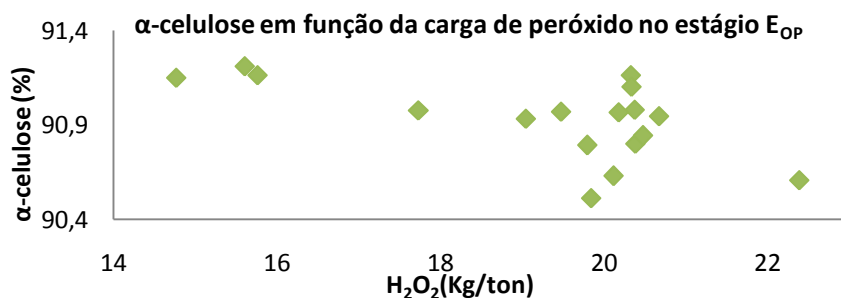


Figura VII.28 – α-celulose em função da carga de H₂O₂ no estágio E_{Op}

Na **Figura VII.29** encontra-se representado o μK em função da temperatura no estágio E_{Op}, na **Figura VII.30** encontra-se o μK em função da temperatura no estágio E_p, na **Figura VII.31** encontra-

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

se o μK em função da carga de peróxido no estágio E_p e na **Figura VII.32** encontra-se o μK em função da carga de soda no estágio E_p .

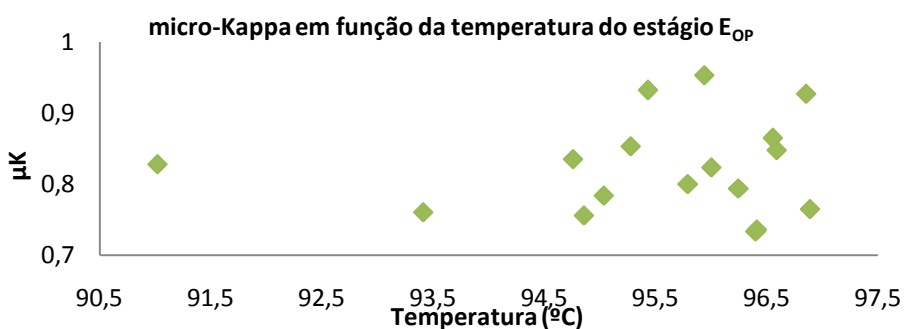


Figura VII.29 – μK em função da temperatura no estágio E_{OP}

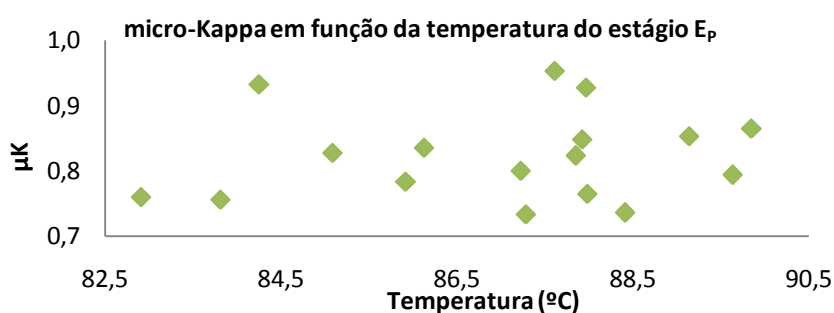


Figura VII.30 – μK em função da temperatura no estágio E_p

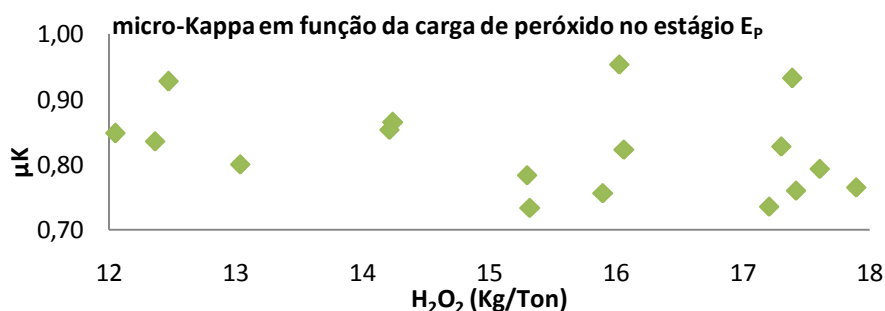


Figura VII.31 – μK em função da carga de H_2O_2 no estágio E_p

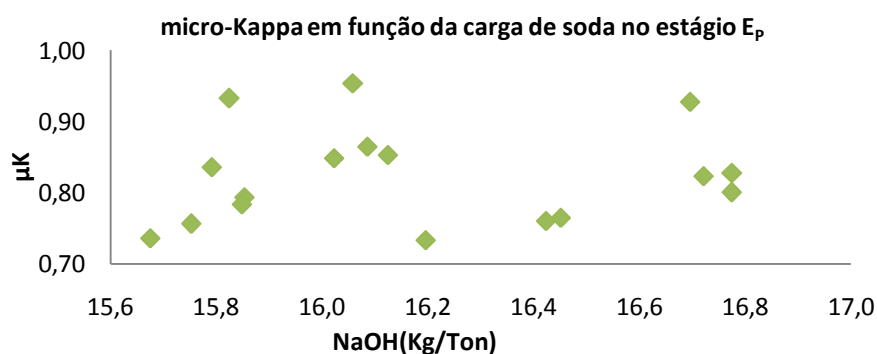


Figura VII.32 – μK em função da carga de NaOH no estágio E_p

Na **Figura VII.33** encontra-se o teor de pentosanas em função da carga de soda no estágio E_{OP} , na **Figura VII.34** encontra-se o teor de pentosanas em função da temperatura no estágio E_p , na

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

Figura VII.35 encontra-se o teor de pentosanas em função da carga de soda no estágio E_p , **Figura VII.36** encontra-se o teor de pentosanas em função da temperatura no estágio E_{OP} e na **Figura VII.37** encontra-se o teor de pentosanas em função da carga de H_2O_2 no estágio E_{OP} .

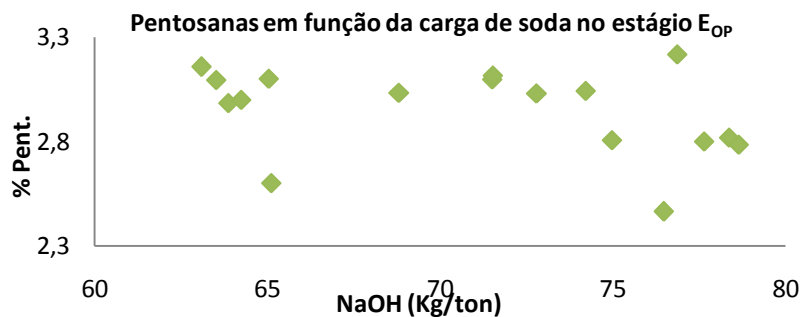


Figura VII.33 – Teor de pentosanas em função da carga de NaOH no estágio E_{OP}

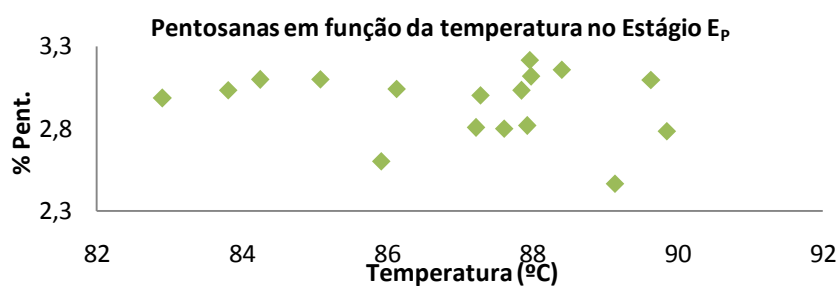


Figura VII.34 – Teor de pentosanas em função da temperatura no estágio E_p

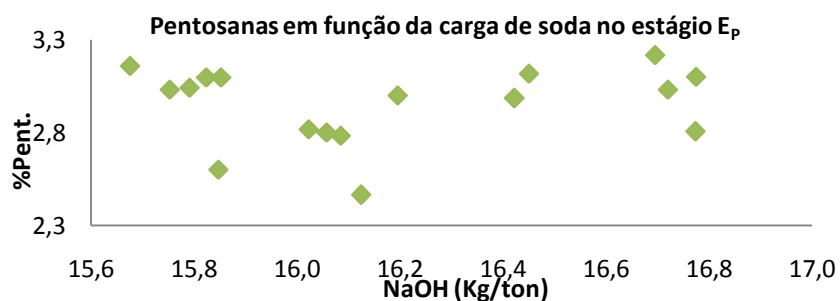


Figura VII.35 – Teor de pentosanas em função da carga de NaOH no estágio E_p

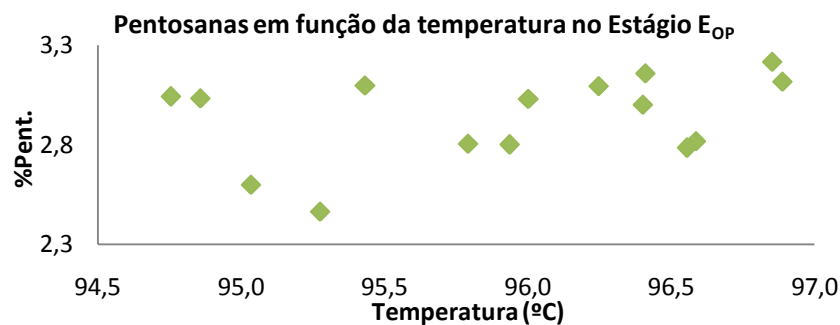


Figura VII.36 – Teor de pentosanas em função da temperatura no estágio E_{OP}

Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico

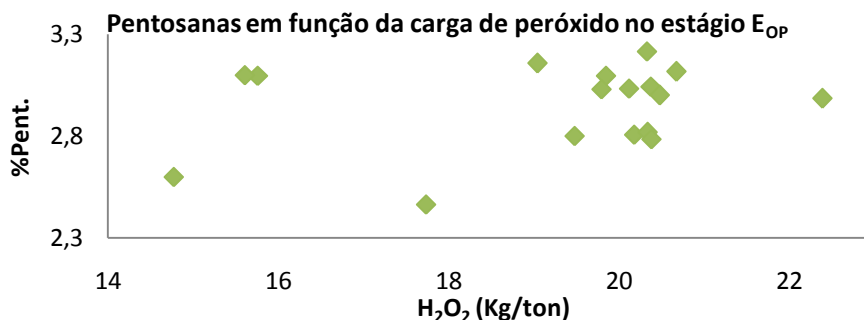


Figura VII.37 – Teor de pentosanas em função da carga de H₂O₂ no estágio E_{OP}

VIII – Determinação do grau de substituição do Acetato de Celulose

Sei que,

$$DS_{máx} = 3 \rightarrow CH_3COO^- = 3 * \frac{M(CH_3COO^-)}{M(acetatodecelulose)} * 100\% = 3 * \frac{59}{288} * 100 = 61,5\%$$

Então para o primeiro ensaio a massa molar de triacetatos determina-se da seguinte forma,

$$M(triacetatos) = \frac{288 * 155,7938}{177,7778} = 252g/mol$$

E o grau de substituição esperado determina-se da seguinte forma,

$$61,5\% = DS * \frac{59}{252} * 100 \Leftrightarrow DS = 2,63$$

Posteriormente, com os resultados obtidos experimentalmente consegue-se determinar o grau de substituição do acetato de celulose obtido no primeiro ensaio da seguinte forma,

$$M(triacetatos) = \frac{288 * 165,844}{177,7778} \cong 269g/mol$$

E o grau de substituição esperado determina-se da seguinte forma:

$$61,5\% = DS * \frac{59}{269} * 100 \Leftrightarrow DS = 2,80$$

Também para o primeiro ensaio foi determinado o DS obtido experimentalmente da seguinte forma,

$$\%CH_3COO^- = \frac{(V_1 - V_2) * F * 0,0295 * 100}{m} = \frac{(24,30 - 16,00) * 0,996 * 100}{0,4219} = 57,80\%$$

$$57,80\% = DS * \frac{59}{269} * 100 \Leftrightarrow DS = 2,82$$