



**Universidade de
Aveiro
2019**

Departamento de Química

Mihaela Postoronca

**Controlo da reatividade da pasta solúvel no
processo de branqueamento**



**Mihaela Postoronca Controlo da reatividade da pasta solúvel no
processo de branqueamento**

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 Evtuyugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e do Engenheiro António Fernando dos Santos Prates, Responsável do Departamento de Produção da empresa CAIMA-Indústria de Celulose S.A.

o júri

presidente

Prof^a. Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Engenheiro António Fernando dos Santos Prates
Responsável do Departamento de Produção da Caima – Indústria de Celulose S.A.

Dr^a Paula Cristina de Oliveira Rodrigues Pinto
Investigadora – Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ)

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Engenheiro António Prates por toda a disponibilidade, dedicação e por todo o conhecimento partilhado que prontamente ofereceu no percurso da presente Dissertação de Mestrado. Quero ainda agradecer ao Professor Dmitry Evtugin por toda a simpatia, conselhos e conhecimento partilhado.

Não poderia deixar de agradecer à equipa do laboratório da Caima-Indústria de Celulose, S.A. e em especial ao Engenheiro Samuel Peres por toda a ajuda disponibilizada e apoio moral e técnico durante a execução do presente trabalho.

Por fim, aos meus pais, que desde sempre participaram na minha formação pessoal e profissional, deixo um agradecimento muito especial por toda a confiança, carinho, apoio, paciência e dedicação que prontamente ofereceram durante todo o meu percurso académico.

De um modo geral, obrigada a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, passaram pela minha vida durante esta minha estadia em Aveiro.

Palavras-chave

Pasta solúvel, lavagem ácida, reatividade, Método de *Fock*, branqueamento, Caima

Resumo

A Caima-Indústria de Celulose, S.A., fundada em 1888, dedica-se à produção de pasta solúvel a partir do cozimento ao sulfito da espécie *Eucalyptus globulus* exercendo uma sequência de branqueamento TCF (*Total Chlorine Free*) constituída pela sequência E-O-P. A pasta solúvel define-se por apresentar um elevado grau de pureza relativamente à quantidade de α -celulose, sendo que as hemiceluloses e a lenhina necessitam de ser removidas praticamente na sua totalidade.

Este tipo de pasta é procurado essencialmente para a produção de viscoso e outros derivados de celulose.

A reatividade é um dos parâmetros de controlo da qualidade da pasta solúvel, visando a sua acessibilidade aos reagentes químicos durante a produção de viscoso e poderá ser determinada através do Método de *Fock*. Com este trabalho pretende-se estudar essencialmente o comportamento da reatividade ao ser introduzida uma simulação laboratorial de um Estágio de Lavagem ácida A, após a etapa de oxigénio O e após a etapa de peróxido de hidrogénio P na sequência de branqueamento da Caima. Em cada uma das etapas foram testadas diferentes condições processuais, tais como o pH da suspensão fibrosa, temperatura de reação e tempo de residência. Durante o estudo laboratorial, a pasta solúvel obtida foi caracterizada para os diversos parâmetros de qualidade aplicados na Caima, nomeadamente a viscosidade intrínseca, teor de α -celulose e grau de brancura.

Na sequência E-O-A-P, conclui-se que a variável temperatura de reação representa o parâmetro de controlo, que face aos restantes, apresenta maior influência nos resultados da reatividade da pasta solúvel, atingindo para $T=90^{\circ}\text{C}$ um valor máximo de 68% de reatividade no estágio P. Para a sequência E-O-P-A, conclui-se que com a aplicação de uma etapa de lavagem ácida após o estágio P, para qualquer que seja a temperatura de reação aplicada, ocorre um aumento de reatividade da pasta solúvel atingindo um valor máximo de 67%. Contudo, para uma temperatura de reação de 90°C ocorre a redução do teor de α -celulose para 90,8% segundo o parâmetro de R10%, indicando a degradação da celulose pela ocorrência de reações de hidrólise ácida do polímero. Salienta-se ainda, a diminuição do grau de brancura para 90,8% indicando a formação de novos compostos cromóforos.

Em suma, comparando as duas sequências estudadas, conclui-se que face à semelhança dos resultados da reatividade da pasta solúvel, a posição da etapa de lavagem ácida na sequência de branqueamento não é um fator decisivo. Além disso, independentemente da posição do Estágio A, as condições processuais ótimas são : $T=70^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=2,0$ e $T_r=2\text{H}$, uma vez que se obtém um resultado de reatividade na mesma ordem de grandeza sem afetar os restantes parâmetros de qualidade.

Keywords

Dissolving pulp, Acid wash stage, reactivity, *Fock's Method* , bleaching sequence, Caima

Abstract

Caima-Indústria de Celulose, S.A. , founded in 1888, is dedicated to the production of dissolving pulp by an acid sulfite cooking process of *Eucalyptus globulus*, using a TCF (Total Chlorine Free) bleaching sequence with a E-O-P sequence. Dissolving Pulp is defined as having a high degree of purity relative to the amount of α -cellulose, with hemicelluloses and lignin needing to be removed almost entirely.

This type of pulp is mainly requested to produce viscose rayon and other cellulose derivatives.

Pulp Reactivity is one of the quality control parameters of dissolving pulp, aiming at its accessibility to chemical reagents during viscose production and can be determined by the *Fock's Method*.

The aim of this work is to study essentially the reactivity behavior by introducing a laboratory simulation of an Acid Wash Stage A, after an Oxygen O stage and after a Hydrogen peroxide P stage in the Caima bleaching sequence. In each step, different process conditions were tested, such as the pH of the fibrous suspension, reaction temperature and residence time. During the laboratory study, the dissolving pulp obtained was characterized for the various quality parameters applied in Caima, namely intrinsic viscosity, α -cellulose, brightness, kappa number, pentosan content, filterability and copper number.

In the E-O-A-P sequence, it is concluded that the reaction temperature variable represents the control parameter which, in relation to the others, has the greatest influence on the results of dissolving pulp reactivity, reaching a maximum value of 68% of reactivity at stage P for $T = 90^{\circ}\text{C}$. For the E-O-P-A sequence, it is concluded that with the application of an acid wash stage after the P stage, whatever the reaction temperature applied, dissolving pulp reactivity increases to a maximum of 67%. However, at a reaction temperature of 90°C the α -cellulose content is reduced to 90.8% according to the R10% parameter, indicating the degradation of the cellulose by the occurrence of acid hydrolysis reactions of the polymer. In addition, there is a decrease of pulp brightness, indicating the formation of new chromophore compounds.

In sum, comparing the two sequences studied, it can be concluded that given the similarity of the results of the reactivity of the dissolving pulp, the position of the acid wash step in the bleaching sequence is not a decisive factor. Besides that, regardless of the position of A stage, the optimal processual conditions are $T=70^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=2,0$ and $T_r=2\text{H}$, since a reactivity result of the same order of magnitude is obtained without affecting the remaining quality parameters.

Índice

Índice	xiii
Índice de Figuras	xvi
Índice de Tabelas	xviii
Nomenclatura.....	xix
Introdução	1
1. Revisão bibliográfica	5
1.1. Matéria-Prima: <i>Eucalyptus globulus</i>	5
1.1.1 Estrutura da espécie <i>Eucalyptus globulus</i>	5
1.1.2. Composição química <i>Eucalyptus globulus</i>	7
1.1.2.1 Celulose	7
1.1.2.2 Hemiceluloses.....	9
1.1.2.3 Lenhina	9
1.1.2.4 Extratáveis	10
1.2. Processo produtivo da pasta	11
1.2.1. Preparação da matéria-prima	11
1.2.2. Cozimento da madeira	12
1.2.2.1 Cozimento ao sulfito ácido	13
1.2.2.2. Preparação do ácido do cozimento	14
1.2.2.3 Descrição do processo de cozimento	14
1.2.2.4 Principais reações no cozimento ao sulfito	16
1.2.3. Lavagem e branqueamento	17
1.2.3.1. Extração alcalina (E)	18
1.2.3.2. Oxigénio (O).....	19
1.2.3.3. Peróxido de hidrogénio (P).....	19
1.2.4. Produção de viscosa	20
1.3. Métodos de análise da pasta	21
1.3.1. Reatividade da pasta solúvel.....	22
1.3.1.1. Reatividade pelo método de <i>Fock</i>	24
1.3.1.2. Filtrabilidade.....	24
2. Procedimento experimental	27
2.1 Viscosidade intrínseca	27
2.2. Teor de pentosanas	28
2.3. Índice kappa	29
2.4. Brancura	30
2.5. Número de cobre	30
2.6. R10/R18.....	31
2.7. Filtrabilidade	31

2.8	Reatividade pelo método de Fock	32
2.9.	Lavagem ácida.....	33
2.10.	Simulação laboratorial do estágio de branqueamento P	34
3.	Análise e discussão de resultados	35
3.1.	Caracterização do perfil da pasta	35
3.1.1	Perfil da reatividade pelo método de <i>Fock</i>	35
3.1.1.1.	Perfil da viscosidade intrínseca	36
3.1.1.2.	Perfil do teor de α -celulose	37
3.1.1.3.	Perfil de pentosanas	38
3.1.1.4.	Perfil do índice kappa	38
3.1.1.5.	Perfil do grau de brancura.....	39
3.2.	Sequência E-O-A-P	40
3.2.1.	Reatividade pelo método de <i>Fock</i>	40
3.2.2.	Viscosidade intrínseca	43
3.2.3.	Teor de α -celulose	45
3.2.4.	Grau de brancura	47
3.3.	Sequência E-O-P-A	48
3.3.1.	Reatividade pelo método de <i>Fock</i>	48
3.3.2.	Viscosidade intrínseca	50
3.3.3.	Teor de α -celulose	52
3.3.4.	Grau de brancura	54
	Conclusões e sugestões de trabalhos futuros.....	57
	Referências bibliográficas.....	59
	Apêndice A – Exemplos de Cálculo	63
A.1.	Lavagem ácida.....	63
A.2.	Etapa de branqueamento laboratorial	63
A.3.	Consistência da pasta.....	63
A.4.	Número de Cobre.....	64
A.5.	Viscosidade intrínseca	64
A.6.	Teor de Pentosanas	65
A.7.	Resistências alcalinas a 10% e a 18%	66
A.8.	Micro-Kappa.....	66
A.8.	Reatividade pelo Método de Fock	67
A.9.	Filtrabilidade.....	67
	Apêndice B – Apresentação de resultados intermédios	68
B.1.	Reatividade pelo Método de Fock	68
B.2.	Viscosidade intrínseca	69
B.3.	R10% e R18%	70
B.4.	Teor de Pentosanas	72

B.5. Número de Cobre.....	73
Apêndice C – Análise complementar ao estudo realizado	75

Índice de Figuras

Figura 1- Representação da produção global da pasta de papel em 2016, por região.	1
Figura 2-Produção global dos diversos tipos de pasta de papel.....	2
Figura 3-Estrutura macroscópica de uma espécie de madeira folhosa	6
Figura 4-Estrutura microscópica de uma célula: v-elementos de vaso; f-fibra; p-parênquima.....	6
Figura 5-Estrutura da parede celular de uma célula. ^[13]	7
Figura 6-Estrutura molecular da celulose e a respetiva fórmula estereoquímica.....	8
Figura 7- Fórmula geral de uma unidade derivada do fenilpropano e ligações prováveis entre unidades..	10
Figura 8- Etapas do processo produtivo da pasta solúvel na indústria Caima, S.A.	11
Figura 9-Representação esquemática do processo da preparação da matéria-prima.	12
Figura 10-Representação esquemática do processo das etapas de cozimento.	15
Figura 11-Reação de sulfonação/condensação da lenhina ^[14]	17
Figura 12- Fluxograma geral do processo de branqueamento na Caima, Indústria de Celulose S.A.	18
Figura 13- Redução, por quatro passos sucessivos, do oxigénio a OH- através da transferência de um elétron.	19
Figura 14- Processo de produção da viscosidade.	21
Figura 15-Estrutura de um agregado de fibrila de celulose.	23
Figura 16-Representação das unidades de celulose I, à esquerda e celulose II, à direita.	23
Figura 17- Perfil da reatividade da pasta solúvel pelo método de Fock utilizado na Caima S.A.	35
Figura 18-Perfil da viscosidade intrínseca dos estágios processuais na Caima S.A.	36
Figura 19 - Representação do perfil do teor de α -celulose nos estágios processuais da Caima S.A.	37
Figura 20 - Representação do perfil de pentosanas nos estágios processuais da Caima S.A.....	38
Figura 21- Perfil do índice kappa para os respetivos estágios processuais da Caima S.A.....	39
Figura 22-Representação do grau de brancura nos respetivos estágios processuais da Caima S.A.....	40
Figura 23-Representação do comportamento da reatividade influenciado pela temperatura de reação na sequência E-O-A-P.....	41
Figura 24- Representação do comportamento da reatividade influenciado pelo pH da reação na sequência E-O-A-P.	42
Figura 25-Representação do comportamento da reatividade face à variação do tempo de residência na sequência E-O-A-P.....	42
Figura 26-Representação do comportamento da viscosidade face à variação da temperatura na sequência E-O-A-P.	43
Figura 27-Representação do comportamento da viscosidade face à variação do pH na sequência E-O-A-P.	44
Figura 28-Representação do comportamento da viscosidade face à variação do tempo de residência na sequência E-O-A-P.....	44
Figura 29-Representação do comportamento do teor de α -celulose face à variação da temperatura na sequência E-O-A-P.....	45

Figura 30- Representação do comportamento do teor de α -celulose face à variação o pH na sequência E-O-A-P.	46
Figura 31-Representação do comportamento do teor de α -celulose face à variação do tempo de residência na sequência E-O-A-P.	47
Figura 32- Representação do comportamento da temperatura face à variação da temperatura de reação na sequência E-O-A-P.	47
Figura 33-Representação do comportamento da reatividade face à variação da temperatura na sequência E-O-P-A.	49
Figura 34-Representação do comportamento da reatividade face à variação do pH na sequência E-O-P-A.	49
Figura 35-Representação do comportamento da reatividade face à variação do tempo de residência na sequência E-O-P-A.	50
Figura 36- Representação do comportamento da viscosidade intrínseca face à variação da temperatura na sequência E-O-P-A.	51
Figura 37 - Representação do comportamento do grau de brancura face à variação da temperatura da reação na sequência E-O-P-A.	55
Figura 38 - Representação do valor de micro-kappa com a influência da temperatura na sequência E-O-A-P.	76
Figura 39 - Representação do valor de micro-kappa com a influência do pH na sequência E-O-A-P.	76
Figura 40 - Representação do valor de micro-kappa com a influência do tempo de residência na sequência E-O-A-P.	77
Figura 41 - Representação do efeito da temperatura no teor de pentosanas na sequência E-O-A-P.	77
Figura 42 - Representação do efeito do pH da reação no teor de pentosanas na sequência E-O-A-P.	78
Figura 43 - Representação do efeito do tempo de residência no teor de pentosanas na sequência E-O-A-P.	78

Índice de Tabelas

Tabela 1- Tipos de processos relativos ao cozimento da madeira, pH, bases alternativas e reagentes ativos.	13
Tabela 2- Respetivos agentes de branqueamento relativos ao branqueamento de uma pasta.....	18
Tabela 4- Condições estabelecidas para a realização da lavagem ácida da pasta do estágio O e P.....	27
Tabela 5 - Procedimento de um exemplo de lavagem ácida para uma base de massa seca de 50g.....	63
Tabela 6 - Procedimento da etapa de branqueamento laboratorial para uma base seca de 70g.....	63
Tabela 7- Valores da viscosidade relativa em função da razão de viscosidade previamente calculada para cada amostra.....	65
Tabela 8- Fator de correção d em função do consumo de permanganato de potássio (%).	67
Tabela 9- Dados necessários ao cálculo da reatividade no perfil processual da pasta.....	68
Tabela 10- Dados necessários ao cálculo da reatividade na sequência E-O-A-P.....	68
Tabela 11- Dados necessários ao cálculo da reatividade na sequência E-O-P-A.....	68
Tabela 12 - Dados necessários ao cálculo da viscosidade intrínseca no perfil processual da pasta.	69
Tabela 13 - Dados necessários ao cálculo da viscosidade intrínseca na sequência E-O-P-A.....	69
Tabela 14 - Dados necessários ao cálculo da viscosidade intrínseca na sequência E-O-A-P.....	70
Tabela 15 - Dados necessários ao cálculo da resistência alcalina a 10% no perfil processual da pasta.	70
Tabela 16 - Dados necessários ao cálculo da resistência alcalina a 18%, R18%, no perfil processual da pasta.....	71
Tabela 17 - Dados necessários ao cálculo do R10% na sequência E-O-A-P.....	71
Tabela 18 - Dados necessários ao cálculo do R18% na sequência E-O-A-P.....	71
Tabela 19 - Dados necessários ao cálculo do R10% na sequência E-O-P-A.....	72
Tabela 20 - Dados necessários ao cálculo do R18% na sequência E-O-P-A.....	72
Tabela 21 - Dados necessários ao cálculo do teor de pentosanas nos estágios processuais da Caima.	72
Tabela 22 - Dados necessários ao cálculo do teor de pentosanas na sequência E-O-A-P.....	73
Tabela 23 - Dados necessários ao cálculo do teor de pentosanas na sequência E-O-P-A.....	73
Tabela 24 - Dados necessários ao cálculo do número de cobre nos estágios processuais da Caima.	73
Tabela 25 - Dados necessários ao cálculo do número de cobre na sequência E-O-A-P.....	74
Tabela 26 - Dados necessários ao cálculo do número de cobre na sequência E-O-P-A.....	74
Tabela 27 - Resultados obtidos referentes à filtrabilidade e número de cobre nos estágios processuais da pasta solúvel.....	75
Tabela 28 - Dados relativos à filtrabilidade, brancura e número de cobre na sequência E-O-A-P.....	79
Tabela 29 - Dados relativos à filtrabilidade, nº de cobre, brancura, índice kappa e pentosanas na sequência E-O-P-A.....	79

Nomenclatura

A	Peso da xilana (mg)
$C_{K_2Cr_2O_7}$	Concentração de dicromato (N)
$C_{Na_2S_2O_3}$	Concentração de tiosulfato de sódio (N)
C_{SFA}	Concentração de sulfato ferroso amoniacal (N)
d	Fator de correção de consumo de $KMnO_4$
<i>Filtrabilidade</i>	Filtrabilidade da amostra (s)
h	Constante do viscosímetro
IK	Índice Kappa
$m_{amostra}$	Massa da amostra (g)
$m_{amostra_seca}$	Massa da amostra seca (g)
$m_{cel\ regenerada}$	Massa de celulose regenerada (g)
m_{filtro}	Massa do filtro (g)
$M_{celulose}$	Massa molecular da celulose ($g \cdot mol^{-1}$)
$N^{\circ}\ Cobre$	Número de cobre
$N_{Na_2S_2O_3}$	Número de moles de dicromato que reagiram com a celulose (mol)
<i>Pentosanas</i>	Teor de pentosanas (%)
R_{Fock}	Reatividade pelo método de Fock (%)
$R10$	Resistência alcalina a uma solução de NaOH a 10%
$S10$	Solubilidade a uma solução de NaOH a 10%
$S18$	Solubilidade a uma solução de NaOH a 18%
$R18$	Resistência alcalina a uma solução de NaOH a 18%
T	Fator de correção de temperatura
t_{med}	Média de tempos (s)
TMS	Teor de matéria seca (%)
$V_{Na_2S_2O_3}$	Volume de tiosulfato de sódio (mL)
$V_{Na_2S_2O_3\ branco}$	Volume de tiosulfato de sódio gasto no ensaio do branco (mL)
$V_{K_2Cr_2O_7}$	Volume de dicromato (mL)
V_{KMnO_4}	Volume de permanganato de potássio (mL)
$V_{SFA,\ branco}$	Volume de sulfato ferroso amoniacal gasto no ensaio do branco (mL)
$V_{SFA,\ ensaio}$	Volume de sulfato ferroso amoniacal gasto no ensaio (mL)

$\eta_{razão}$	Razão de viscosidades
$\eta_{relativa}$	Viscosidade relativa
η	Viscosidade intrínseca ($mL \cdot g^{-1}$)
μK	Micro Kappa
ρ	Densidade da amostra ($g \cdot m^{-3}$)

Introdução

Em Portugal, o negócio da produção de pasta celulósica foi inicialmente justificado de forma a diminuir as importações do país e assegurar o abastecimento do mercado nacional de papel. Contudo, face ao aumento da qualidade da pasta celulósica nacional, a aceitação por parte dos mercados externos foi maior do que o expectável, destacando o setor da pasta e papel como uma das mais importantes da indústria portuguesa. O setor das pastas branqueadas ocupa um lugar de destaque na história, pois através da espécie *Eucalyptus globulus*, obteve-se uma pasta branqueada de alta qualidade colocando assim o eucalipto em destaque na floresta portuguesa^[1].

Em 1998, Portugal foi o 16º produtor mundial de pasta celulósica ocupando ainda o 7º lugar nos maiores produtores europeus. A nível mundial, a indústria de pasta e papel encontra-se entre as dez principais indústrias, representando 2,5% da produção industrial e mais de 3% do comércio mundial. Segundo dados de 2016, os principais produtores de pasta de papel são os Estados Unidos da América, Canadá, Brasil e China. A produção global da pasta de papel por região encontra-se representada na Figura 1.^[2]

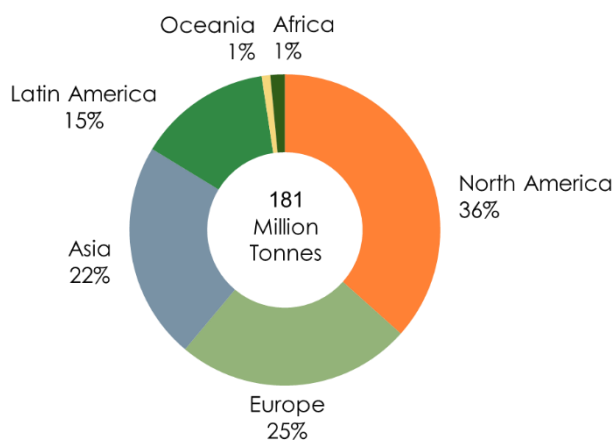


Figura 1- Representação da produção global da pasta de papel em 2016, por região.

As pastas celulósicas são normalmente agrupadas de acordo com o processo de transformação aplicado, nomeadamente pastas químicas, semi-químicas, químico-mecânicas e mecânicas, sendo que Portugal é o terceiro maior produtor europeu de pastas químicas, com 9,2% da produção deste tipo de pasta celulósica^[3]. Na Figura 2 está representado a produção global dos diversos tipos de pastas celulósicas, destacando em particular a preferência pela indústria da pasta química que representa 76% da produção mundial^[4].

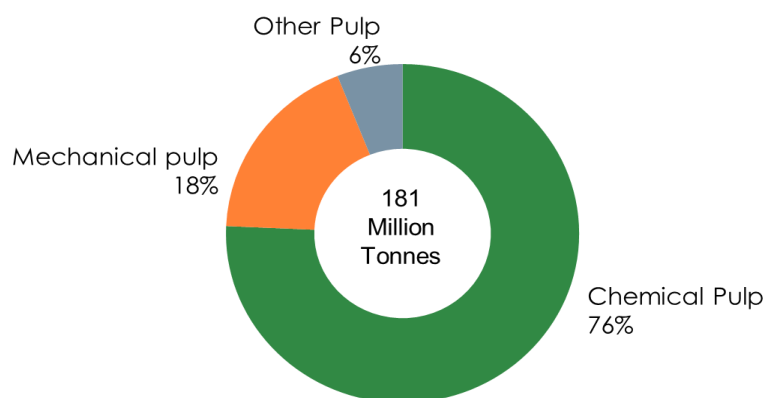


Figura 2-Produção global dos diversos tipos de pasta de papel.

O grupo Altri é um produtor europeu de referência no sector de pasta celulósica, sendo um dos mais eficientes produtores da Europa de pasta de eucalipto branqueada. Atualmente, o grupo é constituído por três fábricas de pasta de celulose com uma capacidade anual nominal superior a 1 milhão de toneladas. A gestão florestal é uma atividade central da Altri, que gere em Portugal cerca de 84 mil hectares de floresta certificada, apresentando uma auto-suficiência florestal na ordem dos 20 %. Em paralelo, a empresa produz energia elétrica através da cogeração industrial de base renovável^[5].

Uma das empresas que integra o grupo Altri é a Caima- Indústria de Celulose, S.A., fundada em maio de 1888, encontrando-se na altura instalada em Albergaria-a-Velha. Atualmente a fábrica tem sede em Constância, distrito de Santarém, dedicando-se à produção de pasta química a partir do cozimento ao sulfito da espécie *E. globulus*. Desde 2014, iniciou o processo de reconversão para a produção de pasta solúvel, sendo que a partir de julho de 2015 se dedica exclusivamente à produção de pasta solúvel *Total Chlorine Free (TCF)*^[6].

Sendo assim, a Caima é a única empresa do setor nacional que produz pasta de celulose a partir do cozimento ao sulfito, aplicando uma sequência TCF no seu branqueamento.

A pasta solúvel define-se por apresentar um elevado grau de pureza no que diz respeito ao teor de α -celulose, ou seja, os restantes biopolímeros, como as hemiceluloses e a lenhina são indesejados e por isso removidos ao longo do processo. Este tipo de pasta é muito procurado por mercados de têxteis, nomeadamente para a produção de viscoses e acetatos de celulose, especialmente para produtores de têxteis de rayon (viscose) localizados na Europa e na China^[7].

Para os produtores de viscoses, a reatividade da pasta solúvel representa um dos parâmetros de qualidade fundamentais para a rentabilidade do processo de produção, uma

vez que esta reflete a acessibilidade dos químicos às cadeias de celulose, resultando em última instância numa otimização das etapas de mercerização/xantogenação.

A motivação desta Dissertação de Mestrado baseia-se na influência da aplicação de uma etapa de lavagem ácida na sequência de branqueamento da Caima, Indústria de Celulose, S.A., e no seu efeito nos parâmetros de controlo de qualidade, focando-se particularmente na reatividade da pasta solúvel. De salientar que, uma vez que a etapa de lavagem ácida poderá ser aplicada em duas fases da sequência, nomeadamente E-O-A-P ou E-O-P-A a presente Dissertação estuda ainda a influência da posição do Estágio A nos diversos parâmetros de qualidade aplicados à pasta solúvel da Caima – Indústria de Celulose, S.A.

1. Revisão bibliográfica

Esta secção encontra-se dividida em três secções, focando inicialmente a estrutura microscópica e macroscópica, composição química e respetivos componentes celulares da matéria-prima *Eucalyptus globulus*. Posteriormente, será descrito e ilustrado o processo genérico de produção da pasta solúvel aplicado na Caima-Indústria de Celulose, S.A, nomeadamente desde a preparação da madeira até à formação da folha para embalagem. Por último, serão apresentados os parâmetros de qualidade a controlar na produção da pasta solúvel na Caima, destacando em particular para a presente dissertação a reatividade pelo *Método de Fock*.

1.1 Matéria-Prima: *Eucalyptus globulus*

A espécie *Eucalyptus globulus* é uma espécie com origem no Sul da Austrália e que surgiu na Europa em meados do século XIX. Caracteriza-se por ser uma espécie de crescimento rápido, com uma excelente rigidez e com uma ótima resistência à humidade, além disso, é conhecida por ser uma espécie fixadora do dióxido de carbono, sendo eficiente no combate ao efeito de estufa^[8]. Por estes motivos, o *E. globulus* tornou-se numa espécie de grande interesse florestal ocupando a maior quota do terreno nacional^[9].

Na produção de pasta celulósica, o destaque do *E. globulus* como matéria-prima reside essencialmente na sua composição química, nomeadamente por apresentar uma elevada percentagem de celulose favorecendo os baixos consumos de químicos nos processos de cozimento e branqueamento.^[10]

1.1.1. Estrutura da espécie *Eucalyptus globulus*

A espécie *E. globulus* é constituída a nível macroscópico pela casca, câmbio, xilema e medula, como se verifica na Figura 3. É possível ainda observar através da Figura 3, que a casca é constituída pelo ritidoma e pelo floema e ainda que o xilema é composto pelo borne e cerne.

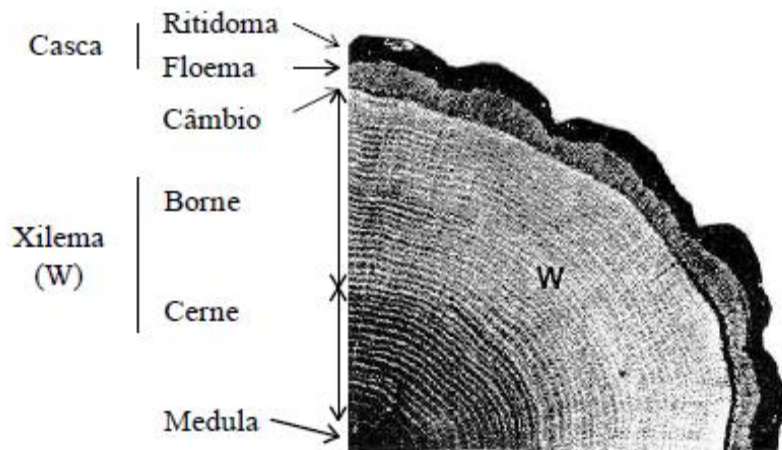


Figura 3-Estrutura macroscópica de uma espécie de madeira folhosa

A nível microscópico, é no xilema que se identificam três tipos de células que se diferenciam pelas diferentes funções que desempenham, nomeadamente as fibras de suporte mecânico, os elementos de vaso e a parênquima. As fibras caracterizam-se por serem células de suporte, robustas, alongadas e pontiagudas. Os elementos de vaso são células específicas para o transporte de fluidos, largas, ocas e que permitem a comunicação entre as diversas células. A parênquima é constituída por células de transporte, fundamentais no armazenamento de nutrientes, pequenas e finas, tal é ilustrado na Figura 4^[11].

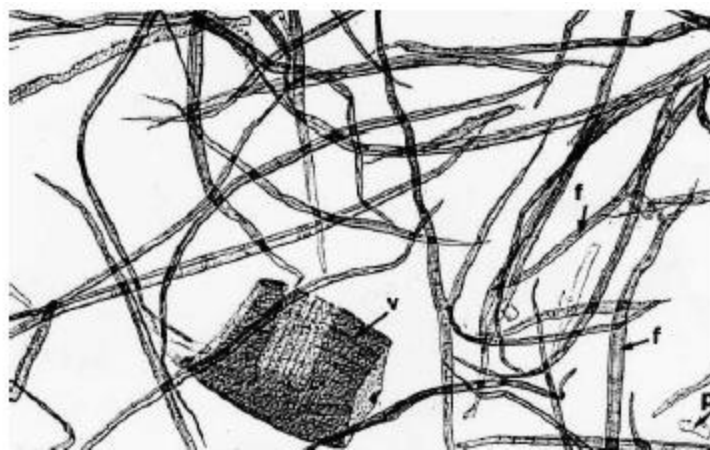


Figura 4-Estrutura microscópica de uma célula: v-elementos de vaso; f-fibra; p-parênquima.

A nível celular, a parede celular está dividida em duas camadas: a camada primária (P) e a camada secundária (S). A camada primária é uma camada fina constituída essencialmente por polissacarídeos (celulose, hemicelulose e pectinas) e lenhina. A camada secundária apresenta uma grossura maior, sendo constituída essencialmente por

celulose e hemicelulose, dividindo-se em duas subcamadas finas (S1 e S3) e uma subcamada mais grossa (S2). A lamela média (LM) localiza-se no espaço intercelular fazendo a ligação entre células. Na Figura 5 está representado a estrutura de uma célula da madeira^[12].

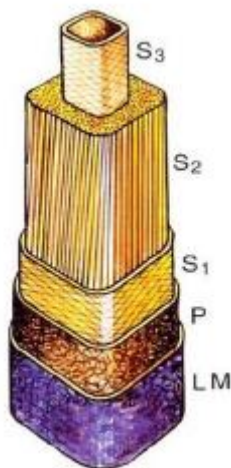


Figura 5-Estrutura da parede celular de uma célula. ^[13]

1.1.2. Composição química *Eucalyptus globulus*

A madeira é constituída em média por 49 % de carbono, 44 % de oxigénio, 6 % de hidrogénio e aproximadamente 1 % de nitrogénio, junto com compostos inorgânicos, como o sódio, o potássio e o cálcio, sendo essenciais para o metabolismo das células vivas durante a formação e o crescimento da madeira. A nível molecular, os principais constituintes da madeira dividem-se em substâncias macromoleculares como a celulose, hemicelulose e lenhina e, em menor escala, por substâncias de baixo peso molecular como os extratáveis e matéria inorgânica, mais especificamente, cinzas. No caso da *E. globulus*, esta é constituída aproximadamente por 51,3 % de celulose, 21,9 de % lenhina, 19,9 % de glucoxilana, 1,4 % de glucomanana, 2,8 % e 1,8 % de outros polissacarídeos e extratáveis respetivamente^[14].

1.1.2.1. Celulose

A celulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$, é o principal biopolímero constituinte da madeira com um grau de polimerização médio (n) que varia entre 3000-10000 unidades, sendo este um parâmetro essencial de controlo nas pastas químicas da produção de pasta solúvel. Este polímero é formado por unidades de anidro D-glicopirranose, apresentando ligações

glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$. Devido ao tipo de ligação, a unidade estrutural que se repete ao longo da cadeia polimérica é um dissacarídeo chamado celobiose, como está representado na Figura 6^[15].

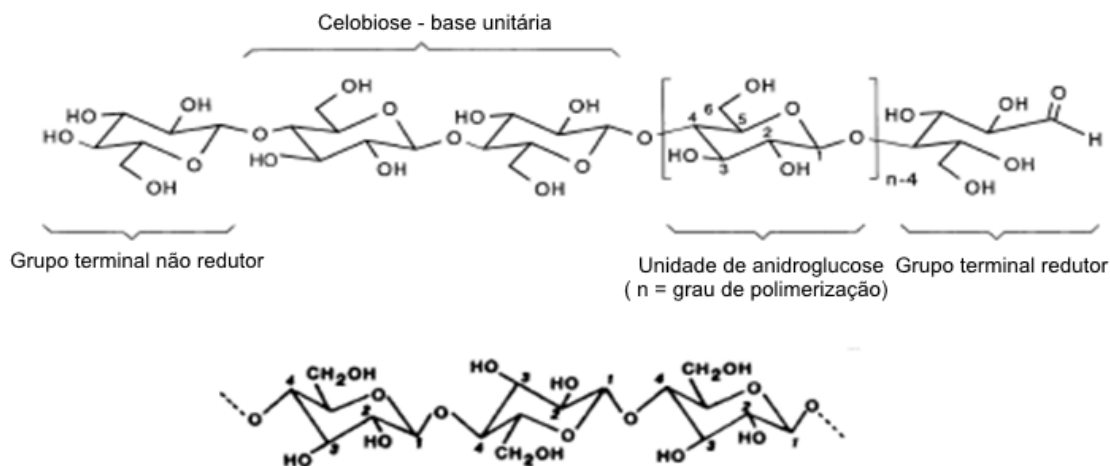


Figura 6-Estrutura molecular da celulose e a respetiva fórmula estereoquímica.

A celulose é formada por dois grupos terminais que diferem na sua reatividade química: um contém uma estrutura de hemiacetal cíclico, sendo designado por grupo terminal redutor e o outro inclui um grupo hidroxilo secundário adicional, sendo designado por grupo terminal não redutor.

Numa estrutura tridimensional, os grupos hidroxilos estão orientados equatorialmente e os átomos de hidrogénio estão orientados axialmente. Assim, são estabelecidas ligações quer intramoleculares, que são de grande relevância quanto à rigidez e conformação da cadeia, quer ligações intermoleculares que permitem a formação de estruturas cristalinas.

Diferentes associações intermoleculares, mais especificamente, diferentes ligações de pontes de hidrogénio podem resultar em uma organização muito complexa, que por sua vez, é responsável pelas suas propriedades. A estrutura supramolecular da celulose pode ser descrita com base em categorias hierárquicas, sendo que a forma nativa da celulose ocorre sob a forma de celulose I. Pode existir a transformação da celulose I em celulose II, representada essencialmente por uma alteração estrutural. A celulose II é considerado uma estrutura mais estável, sendo as ligações de hidrogénio estabelecidas mais complexas comparativamente à da celulose I.

As associações entre várias moléculas de celulose dão origem a microfibrilas onde zonas cristalinas alternam com zonas amorfas. As zonas cristalinas apresentam cadeias de celulose perfeitamente ordenadas e paralelas entre si, ao contrário das zonas amorfas^[14].

O grau de cristalinidade influencia as propriedades químicas e físicas das fibras que, por sua vez, influenciam diretamente as propriedades da pasta celulósica. Quanto maior a cristalinidade, maior será a densidade, rigidez e resistência à tração das fibras e menor será a reatividade química e absorção dos solventes. Para o *E.globulus* nacional, o grau de cristalinidade ronda os 60%^{[11],[12]}.

1.1.2.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses são polissacarídeos não celulósicos, frequentemente denominados por heteropolissacarídeos, sendo constituídas por mais do que um monossacarídeo, e que se diferenciam da celulose por apresentarem uma estrutura amorfa, cadeias mais curtas, ramificadas e um grau de polimerização baixo, rondando entre os 50 a 200 unidades. São constituídas por várias unidades de açúcar, como hexoses e pentoses ou ácidos urónicos, denominando-se os respetivos polímeros por hexosanas e pentosanas. A cadeia principal das hemiceluloses pode consistir em apenas uma unidade, homopolímero (xilana), ou em duas ou mais unidades, heteropolímeros (glucomanana) e apresentam ligações glicosídicas maioritariamente do tipo $\beta(1\rightarrow4)$. A xilana, hemicelulose em maior percentagem no *E.globulus*, possui uma cadeia linear de $\beta(1\rightarrow4)$ -D-xilopiranoose e ramificações de metilglucurónico e grupos acetilo. O grau de polimerização das glucuronoxilanas na *E.globulus* ronda as 160 unidades^[14].

1.1.2.3 Lenhina

A lenhina é considerada um dos componentes mais importantes da madeira, variando entre os 20% a 30% da composição química da *E.globulus* e, é considerada uma substância química que confere rigidez à parede celular, hidrofobicidade e mantém uma agregação das células. Embora ainda existam alguns aspetos a esclarecer relativos ao conhecimento da química da lenhina, até à atualidade afirma-se como um polímero fenólico, altamente ramificado e cujas unidades primárias são provenientes do fenilpropano.

No caso das resinosas, a lenhina é essencialmente do tipo guaiacilo (G) pois possui núcleos aromáticos com um grupo metoxilo (-OCH₃), enquanto que nas folhosas, a

lenhina possui frações do tipo seringilo/guaiacilo (S/G) em que a sua razão varia consoante a espécie. No caso específico das plantas gramíneas, a lenhina é constituída por lenhina tipo *p*-hidroxifenilo (H) e, de um modo geral, qualquer um dos tipos de lenhina (G/S/H) poderá encontrar-se em variados rácios. A variação na reatividade química da lenhina baseia-se na proporção destes três tipos de unidades (G/H/S), sendo que a facilidade de deslenhificação da *E.globulus* tem sido atribuída ao maior valor da razão S/G, o que afeta positivamente o cozimento da madeira, implicando menor carga de reagentes químicos^[11].

As ligações que as diferentes unidades precursoras podem estabelecer são do tipo alquilo-alquilo ou alquilo-arilo dando origem a ligações éter, tais como β -O-4 e α -O-4 e ligações carbono-carbono tais como β - β , β -5, β -1 ou ainda do tipo arilo-arilo como as ligações 4-O-5 e 5-5^[16]. As ligações predominantes são as ligações β -O-4 e α -O-4 (40-60%), sendo ligações mais fáceis de quebrar.

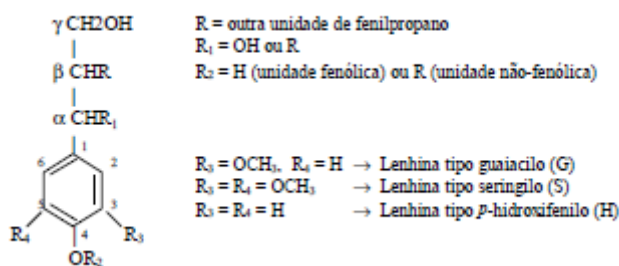


Figura 7- Fórmula geral de uma unidade derivada do fenilpropano e ligações prováveis entre unidades.

Por consequência da heterogeneidade das ligações que são estabelecidas entre as unidades precursoras e das ligações com polissacarídeos, a lenhina apresenta uma estrutura tridimensional e amorfa e, em média, isotrópica. Ao contrário da celulose e das hemiceluloses, esta apresenta um caráter hidrofóbico, o que dificulta assim a sua remoção e mais especificamente a refinação das pastas, impedindo a absorção de água e o intumescimento das fibras.

Durante o desenvolvimento das células, a lenhina é o último componente estrutural a ser incorporado na parede celular, servindo assim de material agregador das fibrilas e das próprias fibras, o que confere rigidez, coesão à parede celular e resistência à compressão da madeira^{[14], [16], [17]}.

1.1.2.4 Extratáveis

Os extratáveis representam uma pequena percentagem da constituição da madeira, apresentando-se principalmente como ácidos resinosos/gordos e constituem aproximadamente 1,3 % da composição da *E. globulus*. Estes podem ser extraídos com solventes orgânicos (terpenóides, ácidos gordos e ceras) ou água quente (sais inorgânicos, amido e pectinas). Em alguns casos, para além da sua importância devido às propriedades fungicidas e reparadoras, ainda podem ser classificados como metabolitos secundários que desempenham um papel não intrínseco nos processos fisiológicos. Dependendo da quantidade e da classe dos compostos, os extratáveis afetam as propriedades químicas, biológicas e óticas da madeira, originando em muitos casos problemas de deposições (sujidade) nos processos de produção de pasta celulósica^{[14], [16]}.

1.2. Processo produtivo da pasta

No processo produtivo da pasta celulósica, a madeira é exposta a diversas etapas de transformação de diferentes naturezas. Começa por um processo físico de transformação dos troncos das árvores em pequenas aparas de tamanhos desejados, passando pelo cozimento, lavagem, branqueamento e secagem, tal como está representado esquematicamente na Figura 8. Nesta secção irá ser descrito o processo de transformação da madeira até à obtenção do produto desejado.



Figura 8- Etapas do processo produtivo da pasta solúvel na indústria Caima, S.A.

1.2.1. Preparação da matéria-prima

A madeira usada no processo de produção de pasta de celulose é recolhida na floresta e transportada para o parque de madeiras da fábrica, onde será preparada para a primeira etapa de transformação, o cozimento. No parque de madeiras da Caima, o toro com um comprimento compreendido entre 2,0 a 2,5m e um diâmetro entre 0,05 a 0,45 m medidos sob a casca, irá ser transformado em aparas de pequena dimensão.

A preparação da madeira divide-se em duas linhas, uma destinada à madeira com casca que chega ao parque e que necessita de ser descascada, e outra linha para a madeira

sem casca. A casca é separada e encaminhada para um destroçador para ser queimada numa caldeira de biomassa fornecendo energia ao processo de fabrico. De seguida, os troncos ou toros seguem para o destroçador onde são reduzidos a aparas com um tamanho uniforme, sendo que o corte e a qualidade das aparas devem ser o mais homogénea possível de forma a que o cozimento e o branqueamento sejam mais eficientes. As aparas de menor dimensão implicam uma degradação maior das fibras de celulose, menor duração das lâminas e menor capacidade do destroçador, enquanto as aparas de maior dimensão implicam um aumento do número de incozidos na etapa de cozimento, causada pela dificuldade da impregnação dos agentes químicos.

Posteriormente, a madeira é destrocada e crivada, separando as aparas de dimensões aceitáveis dos finos e das aparas de maiores dimensões. As aparas de maior dimensão retornam ao destroçador, e as aparas mais finas são enviados para o silo de serradura para serem valorizadas posteriormente. A representação desta etapa encontra-se na Figura 9.

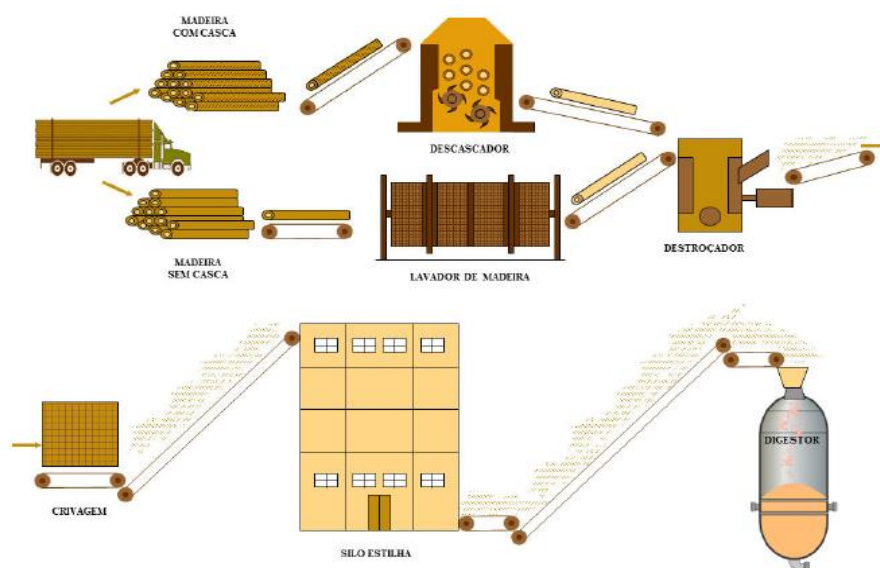


Figura 9-Representação esquemática do processo da preparação da matéria-prima.

1.2.2. Cozimento da madeira

Os dois métodos de cozimento da madeira mais implementados no setor da pasta celulósica são o cozimento ao sulfato (kraft) e o cozimento ao sulfito. O cozimento kraft é o processo mais implementado para a produção de pastas químicas destacando-se pelos reagentes utilizados, hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na₂S), baixos

tempos de cozimento, pela obtenção de pastas mais robustas e por apresentar um sistema de regeneração de produtos químicos bastante eficiente. No entanto, o cozimento kraft dá origem a pastas relativamente mais escuras, o que requer um maior consumo de agentes de branqueamento.

Na etapa de cozimento ao sulfito, primeira etapa de transformação química na linha de fibra da Caima, as aparas são submetidas a um processo de cozimento com o bissulfito de magnésio, a elevadas temperaturas e pressões. Durante o cozimento são removidos grande parte dos componentes indesejáveis à produção de pasta solúvel, nomeadamente as hemiceluloses e a lenhina.

1.2.2.1. Cozimento ao sulfito ácido

A primeira patente conhecida sobre trabalhos relacionados com o cozimento de sulfito foi concedida a Julius Roth em 1857. Mais tarde, Benjamin Tilghman começa a trabalhar no processo de cozimento à base de sulfito surgindo assim uma patente norte-americana em 1867. No entanto, ainda existiam várias dificuldades, principalmente de impurezas de ácido sulfúrico que levavam à perda da resistência da madeira e escurecimento da pasta final. A primeira fábrica a usar este método situava-se na Suécia, no ano de 1874 e utilizou o magnésio como a base do seu processo^[18].

Em comparação ao processo mais utilizado neste momento, processo kraft, o processo ao sulfito apresenta vantagens como a produção de pastas celulósicas mais claras, tornando assim o branqueamento das mesmas mais simples, mais rápido e com menor consumo de químicos de branqueamento^{[14], [19]}.

Neste processo é possível utilizar diferentes bases que dependem do pH do meio. Em meio ácido, o sulfito é denominado de sulfito ácido ou bissulfito ácido. Em meio neutro, o cozimento é denominado de sulfito neutro e em meio alcalino, sulfito alcalino. Na Tabela 1, estão apresentados os diferentes tipos de processos, pH, bases alternativas e reagentes ativos.

Tabela 1- Tipos de processos relativos ao cozimento da madeira, pH, bases alternativas e reagentes ativos.

Processo	pH inicial a 25 °C	Bases Alternativas	Reagentes ativos
Sulfito ácido	1-2	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	H ⁺ , HSO ₃ ⁻
Bissulfito	3-5	Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	H ⁺ , HSO ₃ ⁻
Sulfito neutro	6-9	Na ⁺ , NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻
Sulfito alcalino	10-13,5	Na ⁺	SO ₃ ²⁻ , OH ⁻

1.2.2.2. Preparação do ácido do cozimento

O ácido utilizado no processo de cozimento nos digestores da Caima é o bissulfito de magnésio ($\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$) e é preparado na secção de *Preparação de Ácido*. Nesta secção, o ácido proveniente do sistema de recuperação de químicos será clarificado, arrefecido e posteriormente fortificado com dióxido de enxofre (SO_2) em duas colunas de absorção gás/líquido. Na Caima, o dióxido de enxofre poderá ser obtido através da combustão de enxofre ou por doseamento direto de dióxido de enxofre.

Na secção de *Preparação de Ácido*, também o óxido de magnésio é hidrolisado e enviado para o sistema de recuperação de químicos, onde irá ser utilizado para captar o dióxido de enxofre proveniente dos gases da queima do licor forte na caldeira de recuperação, formando o ácido quadrático que posteriormente será enviado para a *secção de preparação de ácido*.

O enxofre líquido é submetido a um processo de combustão a uma temperatura de cerca de 1300°C dando origem ao dióxido de enxofre (SO_2). O caudal de oxigénio alimentado à combustão deve ser controlado de forma a minimizar a formação de trióxido de enxofre (subproduto) por reação do dióxido de enxofre com o oxigénio. A temperatura do gás é também uma variável processual de grande importância, uma vez que para minimizar a formação de trióxido de enxofre, o gás resultante da queima (1300°C) necessita de ser arrefecido rapidamente através de contacto direto com água até uma temperatura entre os 30 e 35°C . O gás rico em dióxido de enxofre é alimentando às colunas de absorção para a fortificação do bissulfito de magnésio.

1.2.2.3. Descrição do processo de cozimento

A etapa de cozimento consiste numa reação termoquímica a elevadas pressões, realizada em seis digestores descontínuos, onde a finalidade é quebrar a cadeia polimérica da celulose, dissolver a lenhina existente na madeira e remover parte das hemiceluloses. A Figura 10 retrata uma representação do processo de cozimento utilizado na Caima.

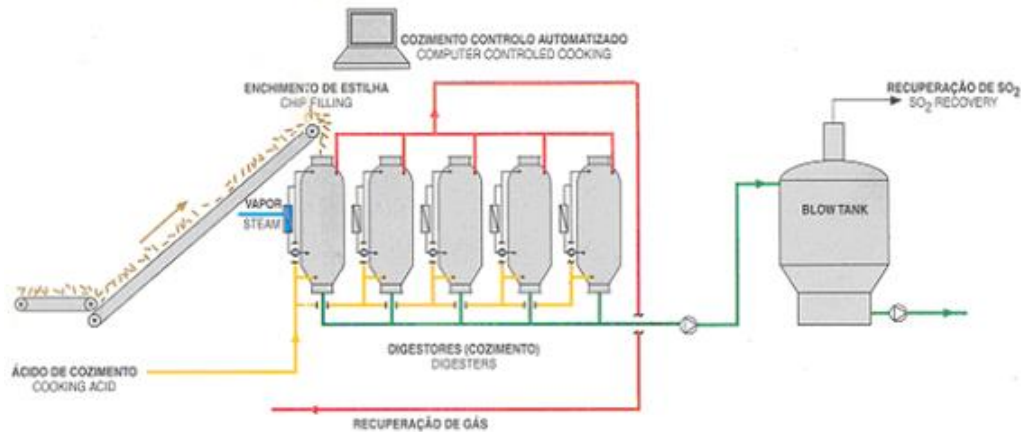


Figura 10-Representação esquemática do processo das etapas de cozimento.

Uma vez que se trata de um processo descontínuo, os digestores estão encadeados em diferentes fases da sequência de cozimento por forma a aproximá-lo de um processo contínuo.

A sequência do cozimento começa com o *enchimento das aparas* ao digester, controlado através de um sensor de nível. De seguida, de forma a garantir que todo o ar presente dentro do digester seja removido, o *enchimento de ácido* é realizado na totalidade do mesmo até se garantir uma recirculação superior. A presença de ar dentro do digester iria ter um impacto negativo na fase de impregnação das aparas criando uma barreira de acesso dos químicos de cozimento às mesmas. Posteriormente dá-se o *aquecimento*, onde através de uma bomba de circulação o ácido é bombeado e aquecido num permutador externo ao digester com vapor de baixa pressão. É nesta fase que as aparas são submetidas a um processo de impregnação através do aumento da pressão do digester para 9 bar e da aplicação de uma rampa de aquecimento entre 90-115°C. No processo ao sulfito um rácio controlado de elevação de temperatura é fundamental para a correta impregnação das aparas. Terminada a impregnação dá-se o *side relief*, ou seja, extrai-se um determinado volume de ácido para acerto da razão líquido/madeira. Finalizado este processo, dá-se início ao *aquecimento rápido* através da aplicação de vapor de média pressão de forma a se atingir a temperatura e a pressão de cozimento no menor tempo possível. O processo de cozimento é controlado através de um parâmetro denominado por Fator H, onde é contabilizado a extensão de cozimento através da integração da temperatura, tempo e pressão do sistema. Desta forma, variações na temperatura/pressão são amortizadas pela variação do tempo de cozimento. Após se atingir o valor de *setpoint* do Fator H dá-se início á *Desgaseificação de Alta Pressão* e *Desgaseificação de Baixa Pressão* de forma a reduzir a pressão do Digester para a etapa

da *Descarga de Cozimento*, onde a pasta é descarregada para o *Blow-Tank* (tanque de expansão). Desta operação obtém-se dois produtos, na fase sólida a pasta de celulose e na fase líquida o lignosulfonato, resultante da reação do ácido com a lenhina e os polissacarídeos da madeira.

1.2.2.4. Principais reações no cozimento ao sulfito

Durante o cozimento da madeira ocorrem várias reações no que diz respeito à lenhina, celulose e às hemiceluloses presentes na matéria-prima, nomeadamente as reações de hidrólise dos polissacarídeos que favorecem a produção de pasta solúvel e as reações de sulfonação da lenhina.

No cozimento ao sulfito, as reações entre o bissulfito e a lenhina são altamente dependentes do pH do meio, isto é, por um lado o pH determina as espécies reativas e as suas nucleofilicidades e por outro, a formação de compostos intermediários que reagem com a lenhina.

A pH baixo, podem ocorrer reações de sulfonação, que se sucedem maioritariamente com a lenhina e ainda, em menor extensão, com os carboidratos e com os produtos de degradação de baixo peso molecular. A reação de sulfonação é responsável por tornar as moléculas de lenhina suficientemente hidrofílicas para serem dissolvidas no licor de cozimento.

Ainda durante o processo de cozimento, ocorrem em pequena escala reações de condensação, principalmente entre unidades de lenhina, intermediários derivados da lenhina e extrativos. De salientar que competem constantemente com as reações de sulfonação e contrariam o processo de deslenhificação com a formação de novas ligações C-C entre as moléculas de lenhina. As novas ligações C-C causam um aumento do peso molecular e uma diminuição do carácter hidrofílico do polímero podendo originar em casos extremos a precipitação da lenhina na fibra.

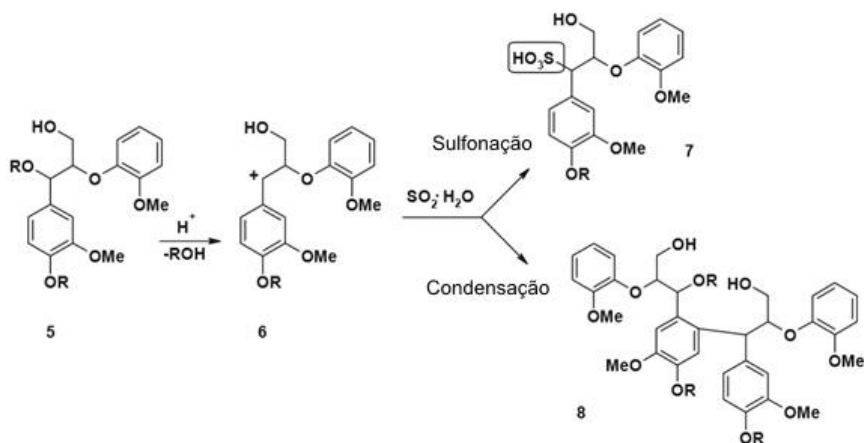


Figura 11-Reação de sulfonação/condensação da lenhina^[14].

As hemiceluloses são os polissacarídeos que se degradam com maior facilidade na medida em que possuem baixo grau de polimerização e são amorfas. Ambas as espécies do tipo folhosas e resinosas apresentam hemiceluloses maioritariamente degradadas^[12].

1.2.3. Lavagem e branqueamento

Após a etapa de cozimento, os compostos da madeira que foram dissolvidos necessitam de ser separados da celulose e removidos através de um processo de lavagem. Quanto menor for a presença destes compostos orgânicos na etapa final de lavagem, menor será o consumo de químicos de branqueamento. Para além disso, a retenção dos inorgânicos na etapa de lavagem é fundamental para uma recuperação eficiente dos químicos de cozimento. Após a lavagem, a pasta é armazenada numa torre de pasta crua de média consistência para ser alimentada ao branqueamento.

O processo de branqueamento é uma etapa essencial para a produção da pasta solúvel, pois será aqui que todos os parâmetros de qualidade serão refinados para atingir as especificações desejadas.

O processo de branqueamento da pasta é realizado em diferentes estágios, utilizando agentes de branqueamento distintos, tal como está representado na Tabela 2^[14]. Inicialmente, o branqueamento era efetuado com cloro elementar e hipoclorito, contudo devido a questões ambientais, estes compostos deixaram de ser utilizados, surgindo as sequências *Elemental Chlorine Free* (ECF) e *Total Chlorine Free* (TCF).^[6]

Tabela 2- Respetivos agentes de branqueamento relativos ao branqueamento de uma pasta.

Agentes de branqueamento	Estágio de branqueamento	Fórmula química
Cloro	C	Cl ₂
Dióxido de Cloro	D	ClO ₂
Hipoclorito de sódio	H	NaClO
Oxigênio	O	O ₂
Peróxido de hidrogênio	P	H ₂ O ₂
Ozono	Z	O ₃
Ácido peracético	Paa	CH ₃ COOOH

Na Caima, a sequência de branqueamento é totalmente livre de cloro (TCF) e é constituída por três processos reacionais distintos, nomeadamente E-O-P (Extração com NaOH-Deslenhificação com O₂-Branqueamento com H₂O₂), Figura 12.

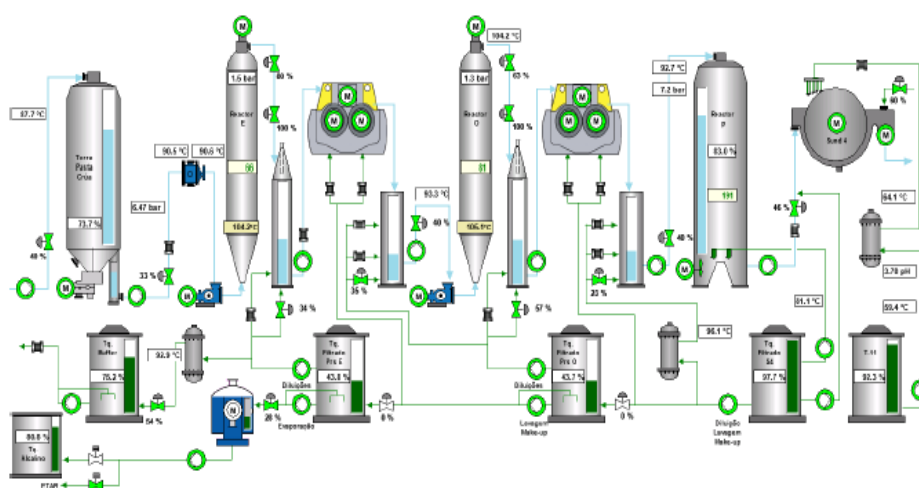


Figura 12- Fluxograma geral do processo de branqueamento na Caima, Indústria de Celulose S.A.

1.2.3.1. Extração alcalina (E)

O primeiro estágio de branqueamento após o processo de cozimento é o estágio de extração alcalina, estágio E. O objetivo nesta etapa é a purificação da celulose através da remoção de hemiceluloses/compostos extratáveis e lenhina através da neutralização dos grupos ácidos e dos grupos carbonilo presentes na pasta. A presença de hidróxido de sódio possibilita a dissolução da lenhina e das hemiceluloses, sendo assim o principal químico de extração.

Esta etapa é uma etapa alcalina a quente, a uma consistência aproximada de 11%, com a aplicação de soda cáustica a 105 °C e um tempo de retenção igual a 1 hora.

1.2.3.2. Oxigénio (O)

O segundo estágio no processo de branqueamento é o estágio com oxigénio, usado como alternativa a estágios com cloro. O agente de branqueamento pode ser obtido a partir da separação criogénica do ar ou separação por adsorção.

A deslenhificação com o oxigénio é um sistema com reação trifásica, que consiste numa fase aquosa, em fibras da pasta em suspensão e uma fase gasosa de oxigénio. Como primeiro passo, o oxigénio dissolve-se na fase aquosa, sendo posteriormente transportado através de um líquido para a interface com as fibras da pasta. O oxigénio já dissolvido, difunde-se na parede da fibra reagindo assim com a madeira, preferencialmente com as estruturas residuais de lenhina.

O objetivo nesta etapa é a remoção da lenhina residual através da deslenhificação com oxigénio, a pH alcalino 11, com uma temperatura 102°C a 11% de consistência e com uma 1 hora de tempo de retenção.

Durante este estágio, o oxigénio é reduzido a OH⁻ através da transferência de elétrons em quatro passos sucessivos, como está representado na Figura 9. Ao longo da realização destes passos, resultam produtos intermediários, como radicais peróxido (HOO·), radicais hidroxilo (HO·) e peróxido de hidrogénio (H₂O₂). A formação destes compostos durante a deslenhificação está relacionado com o pH, em que no caso de pH elevado, ocorre a ionização dos produtos intermediários^{[20],[14]}.

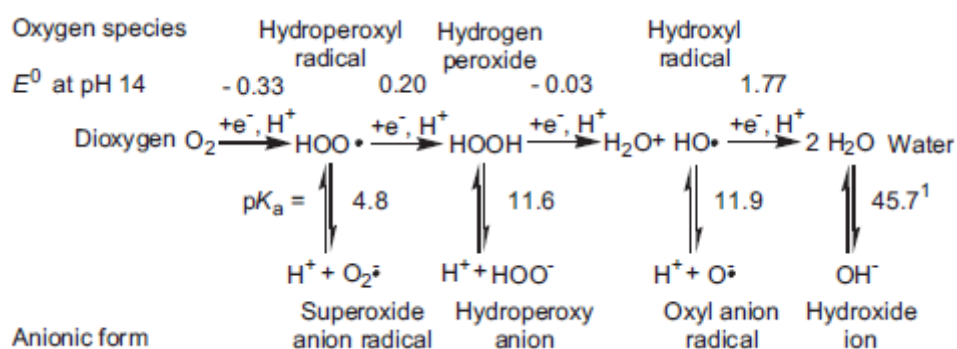


Figura 13- Redução, por quatro passos sucessivos, do oxigénio a OH⁻ através da transferência de um elétron.

1.2.3.3. Peróxido de hidrogénio (P)

Na última etapa do branqueamento, o peróxido de hidrogénio (H₂O₂) é utilizado a pH alcalino a 11, com uma temperatura de 90°C, a uma consistência de 11% e com duas

horas e meia de tempo de retenção. As condições processuais aplicadas têm como finalidade a obtenção de um grau de branqueamento entre 92-93% e ainda controlar a dimensão da cadeia polimérica da celulose através da degradação da celulose.

O peróxido de hidrogénio não é identificado como um agente deslenhificador, mas sim, como agente de branqueamento, ou seja, remove a coloração dos elementos cromóforos ainda presentes na pasta celulósica.

Após o branqueamento, estando alcançados os parâmetros de qualidade pretendidos, a pasta celulósica é submetida a um processo físico de remoção de água. Este processo inicia-se com a formação da folha, prensagem e posteriormente, com recurso a ar quente numa secaria, remove-se a restante quantidade de água atingindo-se um teor de humidade de 9,5%. Por fim, a folha de pasta segue para a cortadora onde são formados os fardos de 200 kg e para a linha de embalagem, onde o sistema de gestão da produção os irá contabilizar.

1.2.4. Produção de viscosa

Pastas solúveis com o teor de α -celulose superior a 91 %, geralmente são utilizadas na produção de celulose regenerada ou viscosa. O interesse na produção de viscosa através da pasta solúvel tem sido cada vez mais relevante no mercado internacional.

Charles Cross e Edward Bevan, em 1892, produziram pela primeira vez viscosa a partir da pasta solúvel, no entanto o seu processo começou a ser industrialmente viável em 1905^[21].

Numa primeira etapa deste processo, mais especificamente na mercerização, faz-se reagir a celulose com hidróxido de sódio, obtendo a alcali-celulose, em que através do intumescimento das fibras se elimina as zonas amorfas presentes. De seguida, existe uma etapa de pré-amadurecimento para que ocorra a diminuição do grau de polimerização. Na fase de xantogenação, é adicionado dissulfureto de carbono, CS₂, que reage com a alcali-celulose formada e gera o xantato de celulose. Posteriormente este é dissolvido pelo hidróxido de sódio, NaOH, na presença de água e forma-se uma substância denominada de viscosa. Após a sua obtenção, a viscosa é filtrada e segue para a fase de amadurecimento antes de ocorrer a eliminação dos grupos xantatos das cadeias celulósicas. Nesta última fase, os grupos xantatos estão uniformemente distribuídos ao longo da cadeia de celulose, sendo posteriormente removidos num banho de ácido com

sulfatos durante a regeneração da celulose. Na Figura 14, estão representadas as reações envolvidos no processo de viscose.

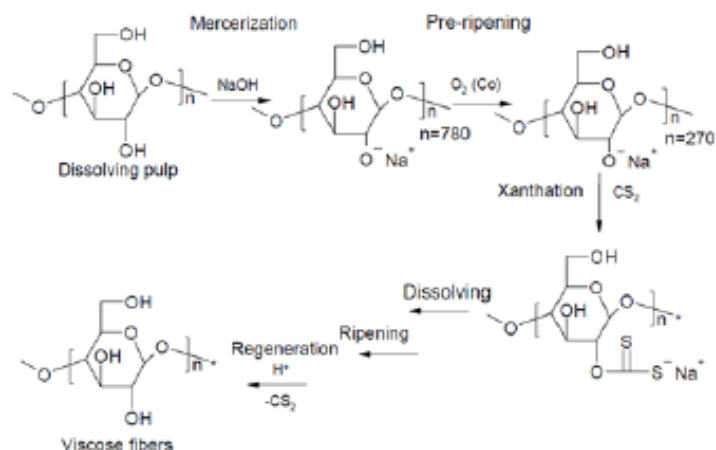


Figura 14- Processo de produção da viscose.

1.3. Métodos de análise da pasta

A pasta solúvel deve respeitar especificações de qualidade estabelecidas pelo cliente ou pela própria fábrica e baseiam-se na análise orgânica e inorgânica da pasta celulósica. Parâmetros como a reatividade, o grau de brancura, viscosidade intrínseca, índice kappa, filtrabilidade, resistências alcalinas a 10 e a 18 % de NaOH, teor de pentosanas e número de cobre são exemplos de parâmetros de classificação da qualidade da pasta solúvel da Caima-Indústria de Celulose,S.A.

A viscosidade visa dar uma estimativa sobre a extensão da cadeia polimérica, ou seja, do grau médio de polimerização das cadeias de fibra de celulose. Assim, é possível conhecer a degradação relativa da celulose durante o processo de cozimento ou branqueamento. Os valores ideais para a produção de pasta solúvel situam-se entre os 450-550 mL·g⁻¹[22].

As resistências alcalinas a 10% e a 18% de NaOH são determinadas recorrendo às equações 1 e 2, onde dependem do valor da solubilidade. A solubilidade a 10% permite quantificar o teor de hemiceluloses e de frações solúveis de celulose de maior peso molecular, enquanto a solubilidade a 18% permite quantificar o teor de hemicelulose de massa molecular reduzida^{[14],[23]}.

$$S_{10} = 100 - R_{10} \quad (1)$$

$$S_{18} = 100 - R_{18} \quad (2)$$

Através do valor de solubilidade, é possível conhecer o teor máximo de celulose solubilizada, representado pelo valor de S_{10} , e o valor total de hemiceluloses degradadas durante o processo de cozimento e branqueamento, representado pelo valor de S_{18} ^[23].

O teor de pentosanas classifica a pasta quanto à percentagem de hemiceluloses ricas em pentoses presentes na pasta celulósica, indicando o grau de pureza da celulose na pasta solúvel.^[24]

Por sua vez, o índice kappa indica a extensão da deslenhificação da pasta solúvel através da determinação da quantidade de permanganato de potássio, $KMnO_4$ 0.1N, consumido por uma grama de pasta seca. Quanto maior for o volume de reagente consumido, maior será a quantidade de lenhina ainda presente na pasta celulósica^{[14],[25]}.

O grau de brancura é expresso em percentagem e reflete o número de compostos cromóforos presentes na pasta solúvel.^[26]

Por fim, o número de cobre dá a conhecer a quantidade de grupos carbonilo presentes na pasta, visto que durante o processo de cozimento/branqueamento é possível dar-se a formação de grupos carbonilo, responsáveis pela possível deterioração da pasta. Deste modo, é preferível com que o número de cobre se mantenha baixo^{[14],[27]}.

1.3.1. Reatividade da pasta solúvel

A acessibilidade da celulose para diferentes solventes e reagentes é normalmente muito limitada, sendo que apenas as moléculas da superfície das fibrilas ou agregados de fibrilas são acessíveis. Durante os diferentes estágios no processo de produção de pasta, devido à degradação dos diferentes componentes da celulose, as estruturas restantes agregam-se umas às outras, deixando a estrutura menos acessível ainda. Esta limitação de acessibilidade pode levar à falta de homogeneidade na fabricação de derivados de celulose.

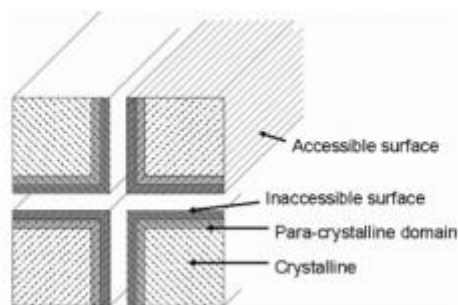


Figura 15-Estrutura de um agregado de fibrila de celulose.

A estrutura e a morfologia da fibra determinam assim a reatividade da pasta solúvel, a qual se relaciona com a maior ou menor acessibilidade dos químicos ao polímero. A unidade monomérica de celulose é constituída por três grupos hidroxilo, sendo que ao longo de vários anos, foram executadas diversas tentativas em correlacionar a reatividade do grupo hidroxilo com a microestrutura da celulose^{[14],[28],[29]}.

Em termos químicos, a reatividade refere-se à capacidade de os reagentes acederem aos grupos hidroxilo livres da cadeia de celulose e formar respetivas ligações covalentes. Uma hipótese que tem vindo a ser estudada é a transformação da celulose I em celulose II, representadas na Figura 16. Devido ao tipo de ligações estabelecidas, a fibra de celulose II é termodinamicamente mais estável tornando-se assim menos reativa pois se encontra mais compactada, ao que a sua acessibilidade se torna menor^[30].

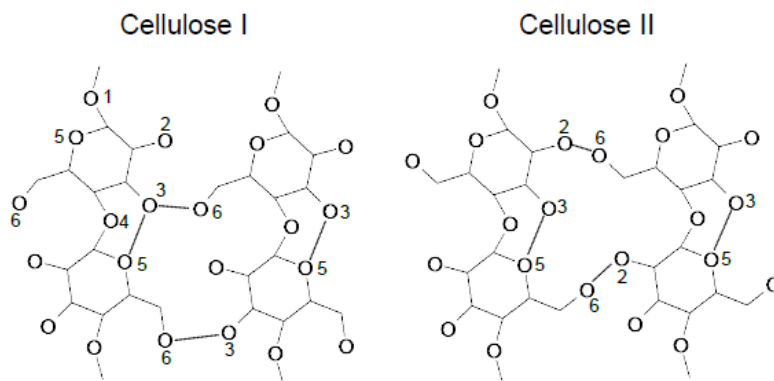


Figura 16-Representação das unidades de celulose I, à esquerda e celulose II, à direita.

Dois dos métodos mais conhecidos para o estudo da reatividade são o método de Fock e o método da filtrabilidade da viscosa^[28]. O método de Fock, desenvolvido em 1959, tornou-se um método mais acessível de executar sob condições de laboratório convencional^[31]. Estudos recentes procuram a obtenção de pastas solúveis com grau de reactividade superiores, uma vez que o seu aumento representará uma diminuição da

utilização de dissulfureto de carbono, que é caracterizado por ser um produto bastante tóxico e de elevado valor comercial na indústria química^[31].

É de realçar ainda a investigação que tem sido efetuada ao longo dos anos de modo a aumentar a viabilidade do método de determinação do valor da filtrabilidade da viscosa, tendo sido desenvolvido um sistema em escala piloto. As principais características deste sistema incidem no facto de requerer pequenas quantidades de amostra de pasta, elevada precisão e uma capacidade de avaliar a filtrabilidade da viscosa num curto período.

1.3.1.1. Reatividade pelo método de Fock

O método de *Fock* baseia-se em dissolver uma pequena amostra de celulose em hidróxido de sódio, NaOH, em conjunto com dissulfureto de carbono, CS₂^[32]. A amostra obtida reage com o dissulfureto de carbono, após o qual através da ação do ácido sulfúrico, o excesso de dissulfureto de carbono, CS₂, é removido e conseqüentemente a celulose é regenerada. O método é realizado com uma concentração de hidróxido de sódio de 9%.

A reatividade representa a percentagem de celulose que se dissolveu durante o processo de viscosa. A sua determinação baseia-se em termos práticos na quantidade de crómio, Cr⁶⁺, não reduzido que permanece após a reação de oxidação entre o dicromato de potássio e a celulose regenerada.

1.3.1.2. Filtrabilidade

O método de filtrabilidade ainda se encontra numa fase de desenvolvimento e investigação, uma vez que se trata de um método de difícil realização num laboratório convencional. A metodologia consiste em simular o processo de produção de viscosa, filtrando o produto formado. A eficiência de filtração é quantificada pela variável tempo de escoamento e que representa o grau de dissolução da celulose.

Ao ser comparado com o método de Fock, uma das principais conclusões tiradas é a fraca dependência que o método tem relativamente às condições processuais utilizadas^[30]. Por isso, torna-se difícil estabelecer qualquer comparação entre pastas produzidas por processos diferentes com base neste teste. A implementação de filtrabilidade pode se realizar como um método interno de cada empresa, onde se pretenda tirar conclusões acerca do comportamento da sua própria pasta. Nestes casos, é estabelecido a quantidade de sulfureto de carbono a utilizar de acordo com as

características da pasta e adapta-se o método às condições do próprio laboratório ou local de trabalho^{[32],[33]}.

Análises realizadas pelo instituto *More Research* demonstraram que o tamanho da amostra de pasta a utilizar, importa no resultado de filtrabilidade da pasta. Os estudos realizados indicam a relação entre a dissolução de partículas e a reatividade da pasta, relacionando assim o método com o grau de polimerização da celulose. Atualmente o método de filtrabilidade ainda representa um grande enigma para a investigação & desenvolvimento, uma vez que ainda são desconhecidos muitos dos fatores que influenciam a repetibilidade do método^{[32],[33]}.

2. Procedimento experimental

Numa primeira fase, foi estudado o perfil dos parâmetros de qualidade mencionados nesta dissertação, para cada uma das pastas recolhidas nos diversos estágios processuais. Durante a realização experimental, executou-se as lavagens ácidas nas duas fases de sequência propostas, E-O-A-P e E-O-P-A. É de salientar que na sequência E-O-A-P, a pasta obtida a partir do estágio de lavagem ácida foi ainda submetida a uma etapa laboratorial de branqueamento com peróxido de hidrogénio, H₂O₂. As lavagens ácidas foram realizadas a diferentes condições processuais, nomeadamente, variando a temperatura de reação, pH e tempo de residência, estando os valores definidos na Tabela 4.

Tabela 3- Condições estabelecidas para a realização da lavagem ácida da pasta do estágio O e P.

Temperaturas (°C)	pH	Tempos de residência (h)
50	1,5	1
70	2,0	1,5
90	3,0	2

De seguida serão apresentados os métodos para os procedimentos na determinação dos seguintes parâmetros de qualidade: reatividade pelo Método de *Fock* viscosidade, resistência alcalina a 10% e 18%, teor de pentosanas, índice kappa, grau de brancura, número de cobre e filtrabilidade.

É de salientar que a determinação do Teor de Matéria Seca foi realizada para cada um dos ensaios efetuados, pois foi necessário como dado auxiliar aos cálculos para cada um dos parâmetros de qualidade determinados.

2.1 Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca é determinada através da técnica de análise TA 52-01.09, a qual tem por base a norma ISO 5351:2010 e de acordo com a qual este parâmetro pode ser determinado através da dissolução de pastas celulósicas em CED (Cuprietilnodiamina).

O primeiro passo começa com a preparação da pasta através da desintegração da amostra e da formação de uma suspensão fibrosa com a adição de água. Por fim, filtra-se num funil de buckner deixando-a secar.

Após o tratamento inicial da pasta pesa-se cerca de 0,3 g da amostra preparada e coloca-se num frasco adicionando 25 mL de água destilada, ficando a agitar 15 minutos num agitador de braços. Finalizado o tempo, adiciona-se 25 mL de CED ao frasco e torna-se a agitar 15 minutos. Por fim, mergulha-se a solução num banho termostático a 25°C durante aproximadamente 30 minutos.

De seguida, com o auxílio de uma seringa introduz-se uma fração da solução no viscosímetro deixando-a escoar livremente, sendo que, quando o menisco atinge a marca superior, coloca-se o cronómetro em funcionamento e contabiliza-se o tempo que a solução atinge a marca inferior. É de referir que o ensaio é realizado em duplicado, resultando na média das medições de viscosidade efetuadas.

A viscosidade intrínseca é determinada a partir da equação (3), onde a viscosidade relativa é expressa por $\eta_{relativa}$ e ρ diz respeito à massa presente no volume de 1 mL de solução que passou pelos dois traços do viscosímetro. A viscosidade relativa, $\eta_{relativa}$, corresponde ao produto entre o índice de viscosidade limite $[\eta]$ e a massa da pasta utilizada, ρ , e é retirada da Tabela 7, presente no Apêndice A.5. tendo calculado o valor da razão de viscosidades calculado pela Equação 4 (onde h corresponde à constante do viscosímetro obtida pela calibração do aparelho).

$$\eta = \frac{\eta_{relativa}}{\rho} \quad (3)$$

$$\eta_{razão} = t_{med} \times h \quad (4)$$

2.2. Teor de pentosanas

O teor de pentosanas é determinado através da técnica de análise TA 52-01.24, com base na norma TAPPI T223 cm-1.

Começasse por pesar aproximadamente 1,5 g de pasta, introduzindo-a de seguida num balão de destilação juntamente com 20g de cloreto de sódio (NaCl), 100 mL de ácido clorídrico (HCl) e algumas esferas de vidro. Prepara-se a instalação ligando o balão ao aparato de destilação e adiciona-se 250 mL de HCl no funil de decantação.

Inicia-se o aquecimento da solução e destila-se o ácido a uma velocidade uniforme, recolhendo o destilado num balão volumétrico.

Durante a destilação é importante manter no balão o volume de 100 mL, doseando faseadamente através do funil de decantação 25 mL de HCl de 10 em 10 minutos até recolher aproximadamente 225 mL de destilado. Após o arrefecimento do destilado, adiciona-se HCl até perfazer os 250 mL do erlenmeyer e agita-se. Pipeta-se 5 mL do destilado para um balão volumétrico de 50 mL e adiciona-se de seguida 25 mL do reagente de orcinol, mistura-se e coloca-se num banho termostático a 25°C durante 60 minutos.

Perfazendo os 60 minutos, adiciona-se o etanol até à marca de 50 mL, agita-se e coloca-se novamente no banho termostático durante o mesmo período. Após os 60 minutos, recolhe-se as amostras e mede-se a densidade ótica da solução a 630 nm.

O teor de pentosanas é calculado através da equação (5):

$$Pentosanas, \% = \frac{A}{10 \times m_{amostra}} \quad (5)$$

Onde, A é o peso da xilana expresso em miligramas que se obtém através de uma reta de calibração e $m_{amostra}$ é o peso da amostra original expressa em gramas.

2.3. Índice kappa

O índice kappa (IK) é determinado de acordo com a técnica de análise TA 52-01.01 da Caima-Indústria de Celulose S.A., baseada na norma ISO 302:2015.

Começa-se por pesar aproximadamente 10g de pasta, ao qual se adiciona água destilada, para posterior desintegração e filtração. Após a secagem da amostra, determina-se a consistência da pasta e coloca-se a quantidade calculada num copo juntamente com 400 mL de água destilada. De seguida, coloca-se o copo no titulador automático, tendo apenas em atenção que os eléctrodos, sensor de temperatura e tubos das buretas ficam corretamente mergulhados na solução, liga-se o equipamento e deixa-se agitar com o programa do índice kappa. Após realizada a titulação, regista-se o valor do índice kappa, calculado pelo próprio programa do titulador.

É de destacar o facto de esta técnica ser apenas viável para pastas não branqueadas e, portanto, para índices kappa inferiores a 1,0 e pastas branqueadas utiliza-se a técnica do micro-kappa.

O índice kappa é determinado pela equação (6):

$$IK = \frac{V_{KMnO_4} \times d}{m_{amostra_seca}} \times T \quad (6)$$

Onde T , é o fator de correção de temperatura, que se calcula através da equação (7), e d é o fator de correção para o consumo percentual de $KMnO_4$, presentes na Tabela 8 do apêndice A.7. O fator de correção d é ainda dependente do volume de permanganato de potássio, o qual é determinado através da Equação (8).

$$fator\ T = 1 + 0,013 \times (25 - T) \quad (7)$$

$$V_{KMnO_4} = \frac{(V_{Na_2S_2O_3\ branco} - V_{Na_2S_2O_3}) \times N_{Na_2S_2O_3}}{N_{KMnO_4}} \quad (8)$$

2.4. Brancura

O procedimento seguido para a determinação da brancura está exemplificado em detalhe na técnica de análise TA 52-01.21, com base na norma ISO 2470-1:2009.

2.5. Número de cobre

O método do número de cobre está explícito na técnica adaptada da SCAN-C 22:66.

Começa-se por desintegrar e pesar uma amostra de 1,0g de pasta para um copo de 100 mL. De seguida, adiciona-se 20 mL da solução Fehling A e 20 mL de solução Fehling B e aquece-se a mistura até à ebulição, mantendo no estado de ebulição durante 3 minutos.

Filtra-se a mistura sob vácuo através de um cadinho filtrante e lava-se o resíduo com 500 mL de água a ferver e com 250 mL de água fria.

Dissolve-se o resíduo com 25 mL de solução férrica, filtra-se e adiciona-se novamente 25 mL da solução anterior, esperando 5 minutos. Ao fim dos 5 minutos, aplica-se vácuo novamente e lava-se com 500 mL de água fria.

Por fim, titula-se o filtrado com permanganato de potássio até a solução transitar de uma coloração verde para cor-de-rosa pálido.

O cálculo do número de cobre é dado pela equação (9):

$$N^{\circ} \text{ Cobre} = \frac{0.0635 \times V_{KMnO_4}}{m_{amostra}} \quad (9)$$

Onde, V é o volume da solução de permanganato de potássio utilizado na titulação em mL.

2.6. R10/R18

As resistências alcalinas a 10% e a 18 % foram determinadas através da norma ISO 692:1982.

Começa-se por pesar numa balança analítica 1,5g de amostra de pasta e coloca-se as respetivas amostras em copos de vidro. Adiciona-se 100 mL de solução a 10 % e a 18 % de hidróxido de sódio previamente conservadas a 25°C, em cada copo respetivamente. É de realçar a adição gradual de cada uma das soluções, dada a importância da desintegração das pastas. Deixa-se as soluções a repousar durante 60 minutos, após os quais se procede à filtração das mesmas a vácuo. Posteriormente, num erlenmeyer, adiciona-se 10 mL de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), 10 mL dos filtrados recolhidos e 30 mL de ácido sulfúrico concentrado, deixando a reação de oxidação ocorrer durante 15 minutos. Finalizado este período, adiciona-se 50 mL de água destilada ao erlenmeyer e deixa-se arrefecer até à temperatura ambiente.

Por último, titula-se a solução com sulfato ferroso amoniacal até se verificar a viragem de cor de laranja para um tom mais avermelhado. O resultado do R10 e R18 é calculado pela equação (10).

$$R_{10/18} = 100 - \frac{6,85 \times (V_{SFA,branco} - V_{SFA,ensaio}) \times C_{SFA}}{m_{amostra} \times TMS} \quad (10)$$

2.7. Filtrabilidade

É de realçar que a técnica da filtrabilidade foi desenvolvida por técnicos da empresa Caima-Indústria de celulose, S.A., não existindo nenhuma técnica normalizada.

Começa-se por pesar cerca de 14,40 g de pasta seca, sendo que, caso a pasta esteja sob a forma de folhas, necessita de ser separada em camadas desintegrando à mão em pequenos pedaços. Coloca-se a pasta num frasco de âmbar com volume de 500 ml e adiciona-se 361 mL de hidróxido de sódio a 13,7 % (m/m). De seguida, leva-se a mistura

a agitar durante 5 minutos a 3000 rpm no agitador de hélice e posteriormente adiciona-se 13 mL de dissulfureto de carbono, isolando bem o frasco. Coloca-se no agitador horizontal durante 15 minutos a 800 rpm e ao terminar o tempo de agitação, coloca-se a amostra no agitador rotativo durante 4 horas a 15 rpm. Findo o tempo de mistura, filtra-se a viscosa produzida através de um tubo de inox com um filtro de aço, colocando-se uma proveta por baixo de modo a receber o resíduo.

Regista-se o tempo que demora a filtrar até aos 25,50,75,100,125 e 150 mL, sendo que para o cálculo da filtrabilidade é necessário obter apenas dois intervalos de tempo, como está exemplificado nas equações (11) e (12):

$$\Delta t_1 = t_{50} - t_{25} \quad (11)$$

$$\Delta t_2 = t_{150} - t_{125} \quad (12)$$

Por fim, a filtrabilidade é obtida através da equação (13):

$$\text{Filtrabilidade (s)} = \Delta t_2 - \Delta t_1 \quad (13)$$

2.8 Reatividade pelo método de Fock

A reatividade da pasta é determinada segundo a técnica de análise Nr. 52/01.24, na qual é importante realçar a determinação do teor de matéria seca em paralelo.

Deve-se começar por separar em camadas e desintegrar à mão em pequenos pedaços cerca de 0,5 g de amostra, sem recurso a instrumentos mecânicos. Após a pesagem, transfere-se a amostra para um erlenmeyer de 150 mL e adiciona-se 50 mL de hidróxido de sódio a 9 %, deixando reagir com a pasta durante 15 minutos sob agitação constante.

De seguida, adiciona-se 1 mL de dissulfureto de carbono aplicando agitação constante durante 3 horas.

Findo o tempo de agitação, adiciona-se 45 mL de água destilada perfazendo uma massa de cerca de 100 g e regista-se o peso como P_1 . Após ligeira agitação da amostra, recolhe-se 40 mL da mistura centrifugando-a a 5000 rpm durante 10 minutos.

Retira-se 10 mL do clarificado, pesa-se como P_2 e transfere-se para um balão de fundo redondo de 250 mL. Neutraliza-se com 3 mL de ácido sulfúrico a 20 % e deixa-se

reagir entre a 15 a 20 horas a uma temperatura aproximadamente de 25 °C. Neste tempo a celulose é regenerada.

Após o término do período de regeneração da celulose adiciona-se ao balão 20 mL de ácido sulfúrico a 68 % e agita-se a mistura durante 60 minutos, ao fim da qual se adiciona 10 mL de dicromato de potássio (1/6 M) levando a refluxo durante 60 minutos. Arrefece-se a mistura até à temperatura ambiente e transfere-se para um balão volumétrico de 100 mL, perfazendo com água destilada.

Recolhe-se 20 mL da solução, adicionando 5 mL de iodeto de potássio a 10 % para de seguida se titular com tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) a 0,1 M, utilizando como indicador o amido até viragem da cor para verde pálido.

A reatividade pode ser calculada pela equação (16), em que os cálculos estão exemplificados no Apêndice A.8.

$$n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} - (V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times \frac{100}{20}) \times \frac{1}{6} \quad (14)$$

Em que, $\frac{100}{20}$ representa a utilização de 20 mL da amostra a partir da diluição no balão volumétrico de 100 mL.

$$m_{\text{cel regenerada}} = n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times (M_{\text{celulose}} \times \frac{1}{4}) \quad (15)$$

$$R_{\text{Fock}}(\%) = \frac{100 \times \frac{P_1}{P_2}}{m_{\text{amostra seca}}} \times m_{\text{cel regenerada}} \quad (16)$$

2.9. Lavagem ácida

O procedimento da lavagem ácida é um procedimento interno da Caima-Indústria de Celulose,S.A, sendo que para a presente dissertação foram estabelecidas variáveis de controlo, nomeadamente o pH da reação, o tempo de residência e temperatura.

Começa-se por determinar a consistência da pasta a analisar, através do qual se obtém a massa a pesar, equivalente a 100g de pasta seca.

De seguida, a consistência da pasta é acertada para 3%, com água desmineralizada acidificada. O pH desejado para o ensaio é acertado através da adição de ácido sulfúrico concentrado.

A suspensão fibrosa é aquecida à temperatura desejada para o ensaio, sendo submetida a uma agitação lenta durante o tempo de retenção pretendido.

Finalizado o tempo, filtra-se a amostra de pasta e deixa-se em vácuo durante 5 minutos de forma a remover todo o filtrado da amostra. Por fim, lava-se a amostra com 1L de água desmineralizada ajustada ao pH pretendido e filtra-se novamente durante 5 minutos.

2.10. Simulação laboratorial do estágio de branqueamento P

Na sequência E-O-A-P foi necessário realizar uma simulação laboratorial do estágio de branqueamento P. Para isso, determina-se a consistência da pasta a utilizar para este ensaio, através do qual se obtém a quantidade de pasta a pesar equivalente à massa seca pretendida.

De seguida, adiciona-se o volume de água de modo a diluir a pasta para 8% de consistência e posteriormente adiciona-se o volume de hidróxido de sódio, NaOH, e peróxido de hidrogénio, H₂O₂, necessário para se dar a reação.

Por fim, a suspensão fibrosa passa por um processo de agitação antes de ser colocada num banho termostático, a uma temperatura de 90°C durante duas horas de reação. Finalizado o tempo, filtra-se o conteúdo e deixa-se secar estando a pasta pronta para ser analisada.

3. Análise e discussão de resultados

Durante a fase experimental deste trabalho, foi recolhida pasta no final do cozimento (após a prensa DPA-928) e após cada estágio de branqueamento, respeitando os tempos de residência de cada fase processual.

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente focando na reatividade pelo método de *Fock*, viscosidade intrínseca, teor de α -celulose e grau de brancura, estando os restantes resultados obtidos apresentados no Apêndice C. Em primeiro lugar, os resultados apresentados abrangem o perfil obtido dos parâmetros de qualidade que foram analisados ao longo das etapas processuais estudadas (cozimento, branqueamento e folha). Posteriormente, são apresentados e discutidos os resultados obtidos através dos ensaios laboratoriais efetuados.

3.1. Caracterização do perfil da pasta

3.1.1 Perfil da reatividade pelo método de *Fock*

A reatividade da pasta solúvel traduz a acessibilidade dos químicos à própria celulose, sendo o perfil geral da pasta representado na Figura 17 e os resultados intermédios para a sua obtenção na tabela do Apêndice B.1.

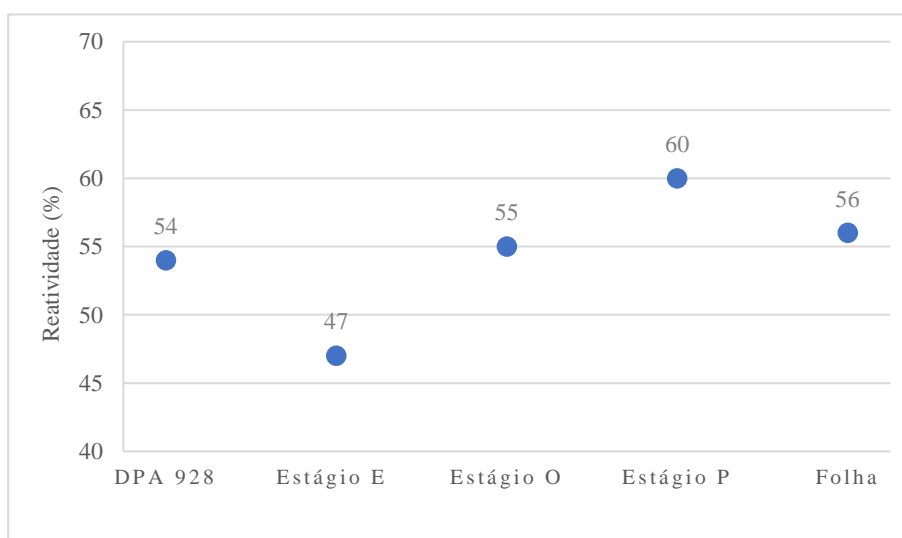


Figura 17- Perfil da reatividade da pasta solúvel pelo método de Fock utilizado na Caima S.A.

Observando a Figura 17, salienta-se uma diminuição do valor de reatividade no Estágio E face ao valor registado na prensa DPA 928. Este decréscimo poderá estar relacionado com o processo de purificação de celulose que existe neste estágio, nomeadamente com a remoção de hemiceluloses e compostos extrativos. Os estágios

seguintes, nomeadamente o estágio O e P caracterizam-se por serem de natureza oxidativa, sendo por isso capazes de degradar o polímero de celulose tornando-o mais acessível, originando assim o aumento da reatividade observado durante os respetivos estágios. É de notar uma ligeira descida do valor de reatividade na folha final obtida, com uma percentagem de 56%. Esta redução acontece devido à hornificação da fibra, motivada pela aplicação do ácido sulfuroso para redução de pH juntamente com o processo de secagem da folha, originando assim uma agregação das células dificultando o processo de dissolução da celulose.

3.1.1. Perfil da viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca indica o grau médio de polimerização das cadeias de celulose, estando o perfil geral deste parâmetro de qualidade representado na Figura 18. Os dados intermédios para a obtenção dos seguintes resultados estão apresentados no Apêndice B.2.

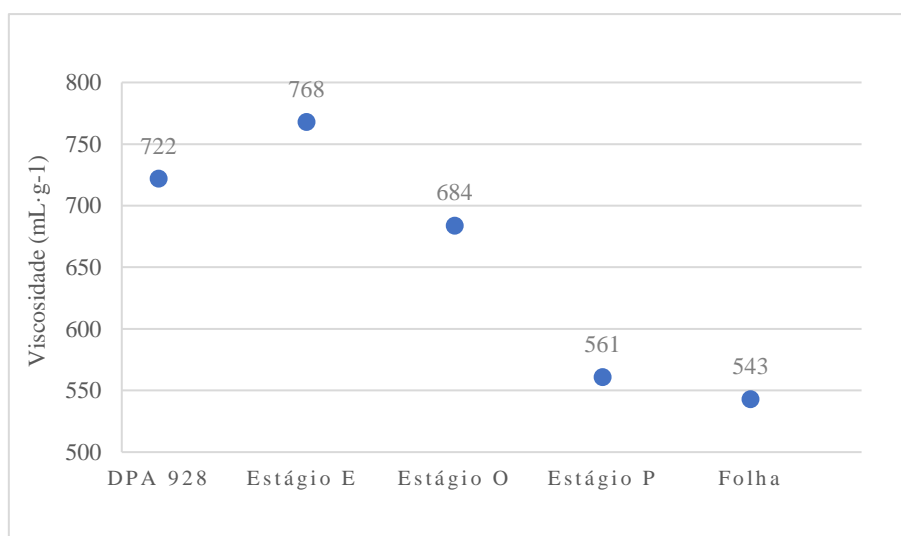


Figura 18-Perfil da viscosidade intrínseca dos estágios processuais na Caima S.A.

Observando o perfil de viscosidade, destaca-se numa primeira fase o aumento do seu valor entre a prensa DPA 928 e o estágio de extração alcalina E. Este aumento deve-se à remoção das cadeias de menor grau de polimerização, nomeadamente as hemiceluloses. Com a purificação da celulose, a análise de viscosidade transparece uma leitura mais aproximada do grau médio de polimerização da celulose, originando assim o devido aumento. Posteriormente salienta-se o decréscimo acentuado no valor de viscosidade até ao estágio P, obtendo-se aqui o valor de 561 mL·g⁻¹. Nesta fase dá-se

essencialmente a degradação das ligações glicosídicas do polímero de celulose, dando origem a cadeias poliméricas de menor dimensão e conseqüentemente com um menor grau médio de polimerização.

3.1.2. Perfil do teor de α -celulose

O teor de α -celulose fornece a informação acerca da quantidade de celulose não degradada e com maior grau de polimerização presente na pasta, servindo como indicador da eficácia da remoção das hemiceluloses. Este parâmetro de qualidade foi calculado com base na média dos valores obtidos para o R10% e R18%, estando os respectivos dados apresentados no Apêndice B.3. Na Figura 19 está representado a caracterização do perfil geral do teor de α -celulose calculada.

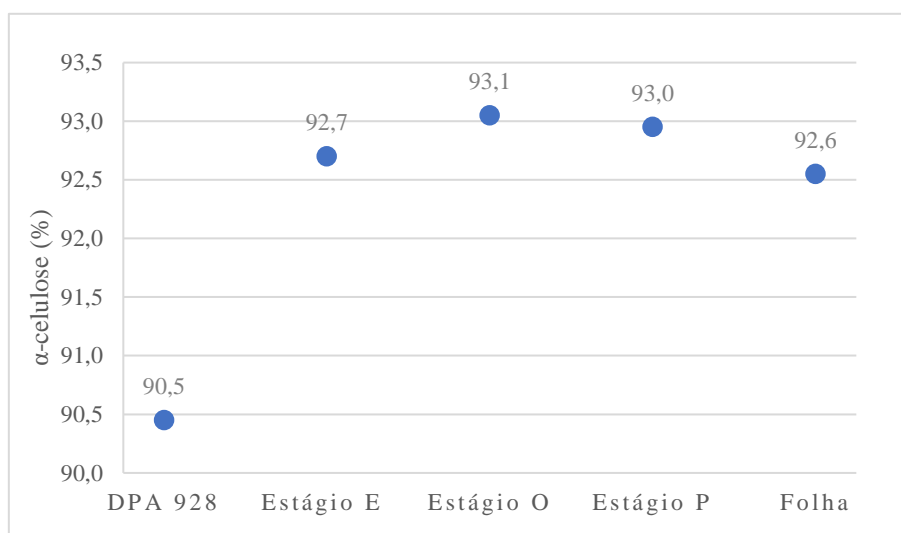


Figura 19 - Representação do perfil do teor de α -celulose nos estágios processuais da Caima S.A.

Observando o perfil do teor de α -celulose, destaca-se um aumento de aproximadamente 3% no estágio de extração alcalina (E). Este aumento deve-se à remoção das substâncias de peso molecular pequenos e das hemiceluloses remanescentes da etapa de cozimento, nomeadamente com o incremento das resistências alcalinas a 10% e a 18% como poderá ser verificado na Tabela 15 e 16. De salientar que no estágio P ocorre a despolimerização da cadeia polimérica de celulose, produzindo frações de celulose degradada que originará um decréscimo do valor de R10% e conseqüentemente a uma eventual redução do teor de α -celulose.

3.1.3. Perfil de pentosanas

O teor de pentosanas indica a conservação ou perda de hemiceluloses, constituídas essencialmente por pentoses, durante o processo de cozimento e branqueamento da pasta solúvel. De salientar que, na espécie *E. globulus* a hemicelulose com maior presença é a pentosana denominada por glucuronoxilana. O perfil está representado na Figura 20 e os valores intermédios para a sua determinação encontram-se disponíveis no Apêndice B.4.

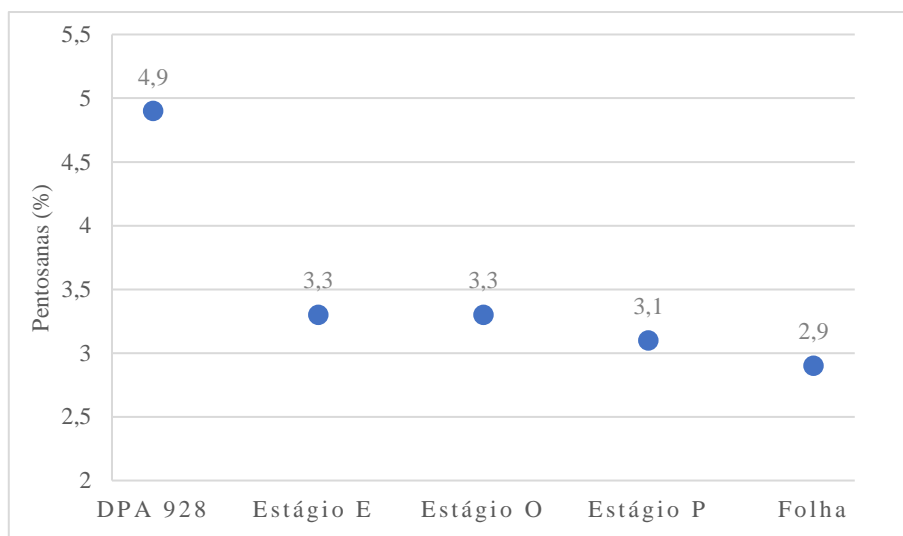


Figura 20 - Representação do perfil de pentosanas nos estágios processuais da Caima S.A.

Na análise deste parâmetro de qualidade, verifica-se uma descida gradual ao longo dos estágios processuais, sendo que a descida mais acentuada se denota no estágio de extração E, confirmando assim a teoria apresentada anteriormente em relação à remoção de hemiceluloses. A folha final apresenta um valor de 2,9 %, estando dentro das especificações de pastas solúveis.

3.1.4. Perfil do índice kappa

O valor de índice kappa indica a extensão de deslenhificação da pasta de celulose, representando o teor residual de lenhina presente na pasta celulósica, estando apresentado os seus resultados na Figura 21.

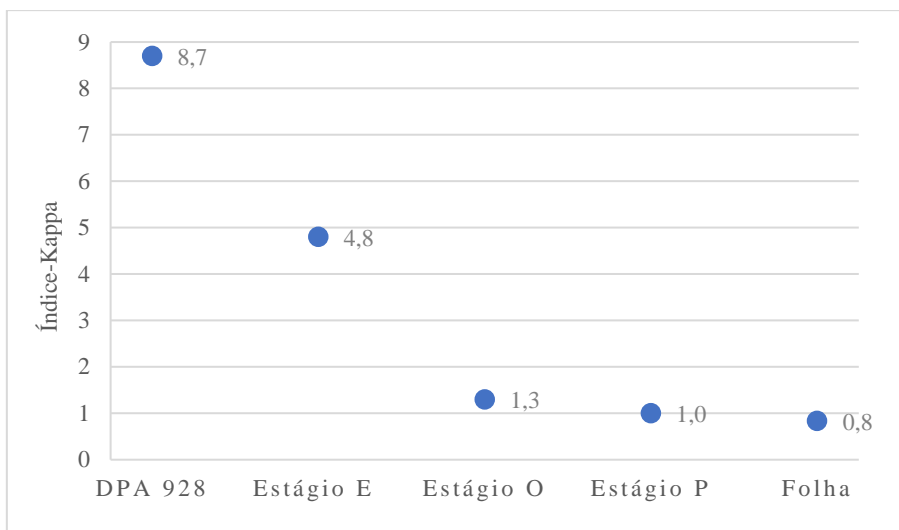


Figura 21- Perfil do índice kappa para os respectivos estágios processuais da Caima S.A.

Através da análise da Figura 21, observa-se uma descida gradual dos valores apresentados até se atingir um valor de 0,8 na folha final.

É de salientar que os estágios processuais com maior percentagem de redução do índice kappa são os estágios de extração E e de oxigénio O, pois apresentam uma capacidade de deslenhificação cerca de 50% face ao valor inicial. As elevadas cargas de soda aplicadas no estágio E, traduzem-se não somente na capacidade de remoção de hemiceluloses, mas também na capacidade de solubilizar a lenhina presente na pasta celulósica. Durante o processo de branqueamento, a função do estágio de oxigénio é apenas a deslenhificação da pasta celulósica. Trata-se de um processo oxidativo, em que nas condições de pH elevado, são formados os radicais peróxido (HOO^\cdot), hidroxilo (HO^\cdot) e peróxido de hidrogénio (H_2O_2), responsáveis pela quebra das ligações da lenhina com grupos fenólicos formando ácidos dicarboxílicos insaturados.

3.1.5. Perfil do grau de brancura

O grau de brancura da pasta representa a eficácia de remoção dos compostos cromóforos na pasta celulósica. Deste modo, na Figura 22 estão representados os respetivos resultados obtidos durante a realização dos ensaios laboratoriais efetuados.

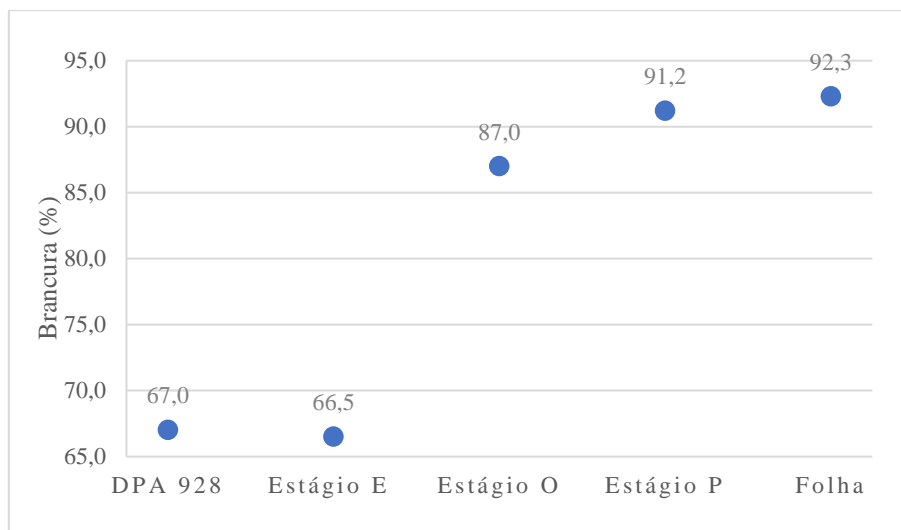


Figura 22-Representação do grau de brancura nos respectivos estágios processuais da Caima S.A.

Pela análise da Figura 22, observa-se um aumento gradual do grau de brancura da pasta solúvel em cada um dos estágios de branqueamento, destacando principalmente o aumento de cerca de 20% do valor de brancura no estágio de deslenhificação O, motivada pela degradação e remoção da lenhina residual presente na pasta solúvel. Posteriormente, através da ação de um agente de branqueamento, os compostos cromóforos ainda presentes na pasta serão branqueados conferindo assim um maior grau de brancura, atingindo-se um valor de 91,2% no Estágio P. Após o Estágio P é realizado um acerto de pH com ácido sulfuroso que irá oxidar os compostos cromóforos remanescentes, atingindo-se um valor de 92,3% na folha final. Quanto maior o grau de brancura da pasta, melhor será a qualidade da mesma.

3.2. Sequência E-O-A-P

Neste subcapítulo irão ser apresentados os resultados obtidos relativamente à introdução da etapa de lavagem ácida após o estágio de oxigênio com diferentes condições de operação.

3.2.1. Reatividade pelo método de *Fock*

Na Figura 23 estão apresentados os resultados obtidos da reatividade pelo método de *Fock*, ao variar a temperatura de reação, mantendo constante o tempo de residência, $T_r=2h$ e o $pH=2,0$. Após a lavagem ácida da pasta proveniente do estágio de oxigênio O, simulou-se laboratorialmente o estágio de branqueamento P, de modo a prever as características da pasta final.

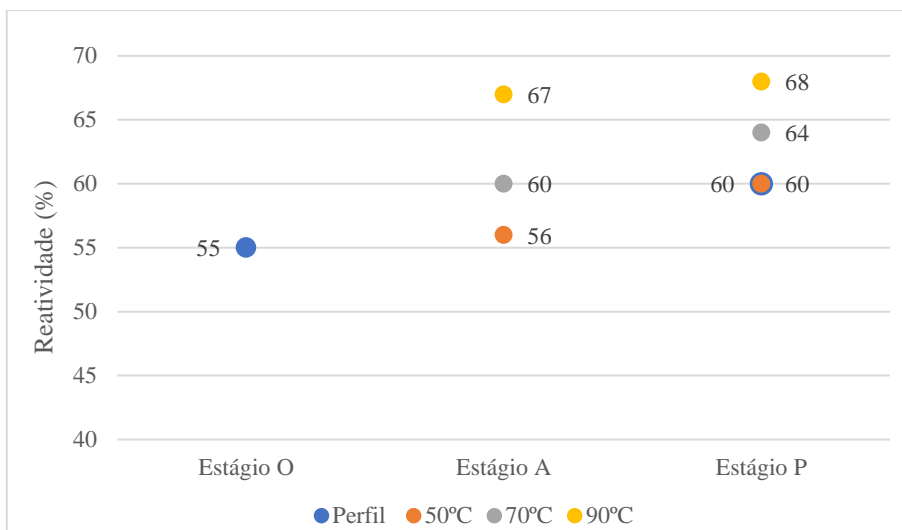


Figura 23-Representação do comportamento da reatividade influenciado pela temperatura de reação na sequência E-O-A-P.

Conforme a análise à Figura 23, pode-se observar que para uma temperatura de 50°C do banho termostático, não se notam alterações significativas no valor de reatividade, realçando o facto do valor da simulação efetuada ao estágio P ser coincidente com o valor obtido na realização do perfil da pasta solúvel. Ao aumentar a temperatura, nomeadamente para uma temperatura de 70°C, pode-se observar uma ligeira subida do valor de reatividade no estágio de branqueamento para um valor de 64 %. Isto poderá indicar uma acessibilidade maior dos químicos à celulose existente. Por fim, com uma temperatura máxima de 90°C, existe um notável aumento de reatividade atingindo no estágio P um valor final de 68 %. Os resultados obtidos indicam que o aumento da temperatura de uma etapa de lavagem ácida, favorece a degradação da celulose, aumentando a sua acessibilidade a reagentes de xantogenação.

Na Figura 24 estão apresentados os resultados obtidos da reatividade ao variar o pH da suspensão fibrosa durante a realização da lavagem ácida, e ainda a simulação do estágio de branqueamento P. As condições de operação, respetivamente o tempo de residência, $T_r=2h$ e $T=70^\circ C$ são mantidos constantes.

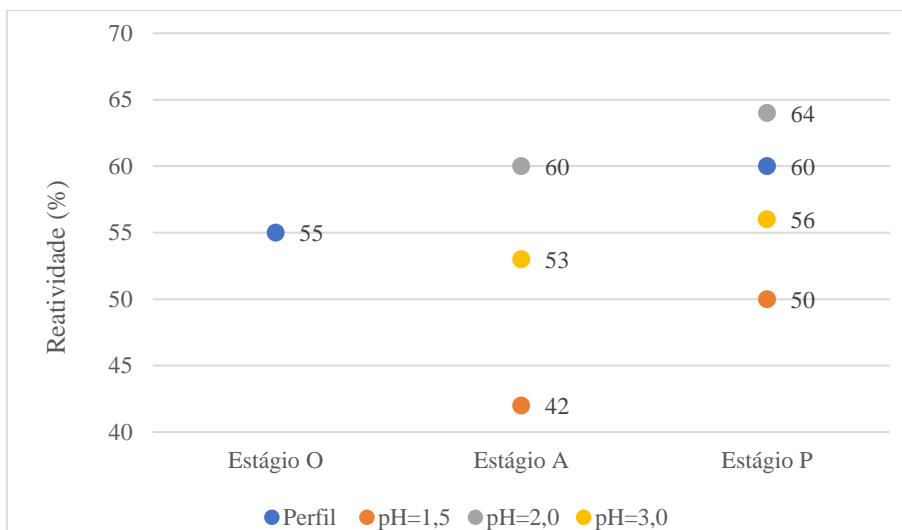


Figura 24- Representação do comportamento da reatividade influenciado pelo pH da reação na sequência E-O-A-P.

Ao testar diferentes valores de pH no meio reacional, observou-se que quanto mais acidificado se tornava a suspensão fibrosa, menor é o valor de reatividade no estágio de branqueamento P. Nomeadamente para o pH=1,5, o valor final da reatividade é 50%, sendo menor que no perfil inicial de caracterização da pasta solúvel. Segundo os resultados obtidos, a condição ideal de pH é 2,0, sendo que ocorre uma ligeira subida comparativamente ao perfil, atingindo o valor final de 64 %.

Por fim, na Figura 25 estão apresentados os resultados referentes à influência do tempo de reação da suspensão fibrosa.

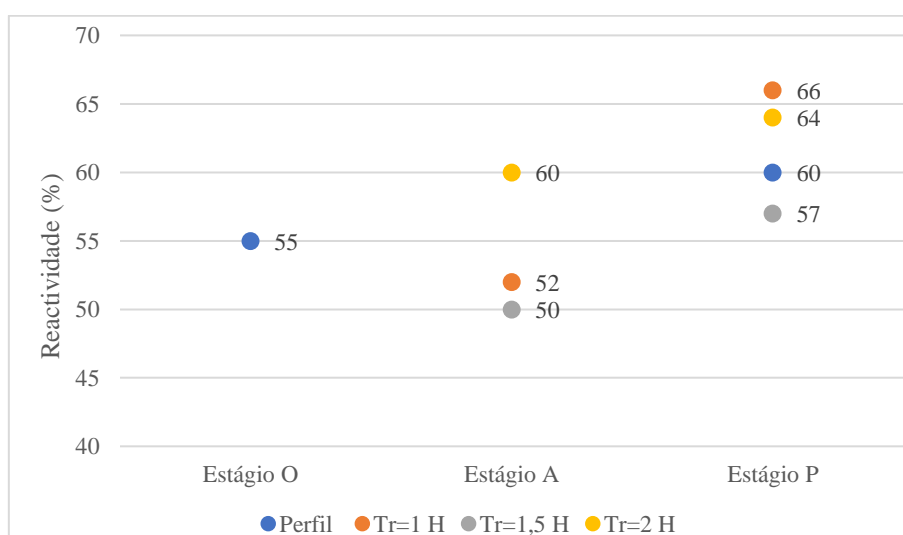


Figura 25-Representação do comportamento da reatividade face à variação do tempo de residência na sequência E-O-A-P.

Ao analisar a Figura 25, observa-se que o tempo de residência tem uma influência positiva para Tr=1,0h e Tr=2,0h. Apesar da proximidade entre os resultados, o tempo de

residência de 1,0h apresenta um diferencial entre o estágio A e o estágio P de cerca de 14%.

3.2.2. Viscosidade intrínseca

Na Figura 26 estão apresentados os resultados obtidos da viscosidade intrínseca, ao variar a temperatura de reação, mantendo constante o tempo de residência, $T_r=2h$ e o $pH=2,0$. Após a lavagem ácida da pasta proveniente do estágio de oxigénio O, simulou-se laboratorialmente o estágio de branqueamento P, de modo a prever as características da pasta final.

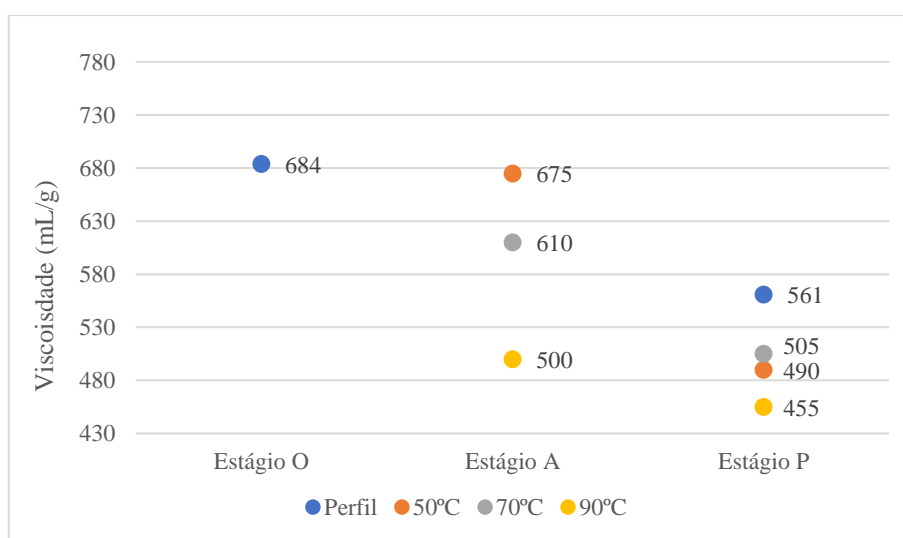


Figura 26-Representação do comportamento da viscosidade face à variação da temperatura na sequência E-O-A-P.

Relativamente ao comportamento da viscosidade, salienta-se que para todas as temperaturas de reação aplicadas ocorre uma redução de viscosidade face ao valor obtido no perfil. Observa-se que o aumento da temperatura de reação é proporcional à redução de viscosidade. Isto é, para uma temperatura de 50°C apenas se observa uma redução de cerca de $10 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ do valor de viscosidade, enquanto que para uma temperatura 70°C o diferencial é relativamente superior com uma redução de cerca de $75 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ e, por fim para uma temperatura de 90°C a degradação do polímero de celulose é muito evidente, ocorrendo uma redução de cerca de $185 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, atingido no estágio A um valor de $500 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. Face aos resultados, a temperatura de reação aplicada é fundamental para o controlo do grau de polimerização da celulose.

Na Figura 27, estão representados os resultados obtidos para a viscosidade em função da variação do pH da reação no estágio A e conseqüentemente no estágio P

simulado. As variáveis de $T=70^{\circ}\text{C}$ e $Tr=2\text{h}$ mantêm-se constantes durante todo o procedimento.

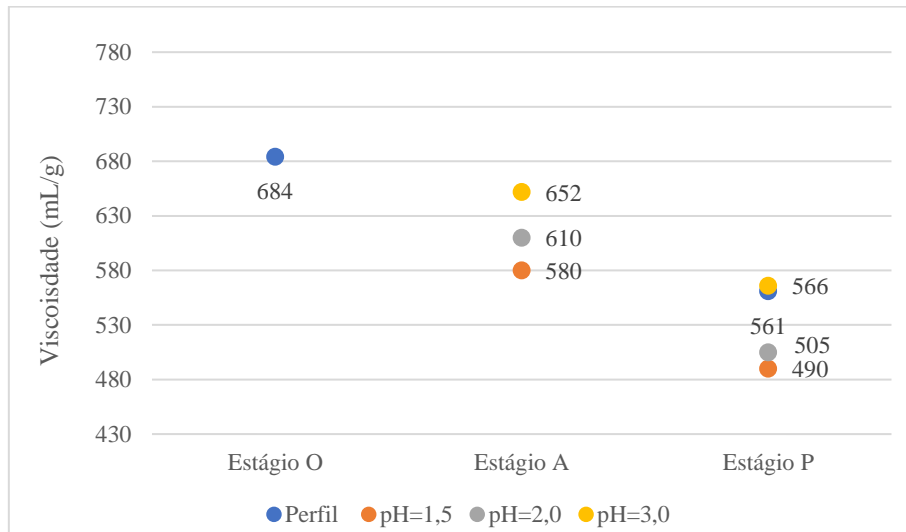


Figura 27-Representação do comportamento da viscosidade face à variação do pH na seqüência E-O-A-P.

Relativamente à influência do pH da reação, observa-se que existe um efeito muito bem definido, contudo com menor impacto comparativamente à temperatura de reação. Contrariamente ao efeito da temperatura, quanto menor o pH da reação maior será a redução de viscosidade no estágio A, atingido um valor de $580\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ para um $\text{pH}=1,5$.

Por fim, na Figura 28, estão representados os resultados obtidos para o estágio A e o estágio P simulado com a variação do tempo de residência, Tr . As variáveis de $T=70^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}=2,0$ mantiveram-se constantes durante o procedimento.

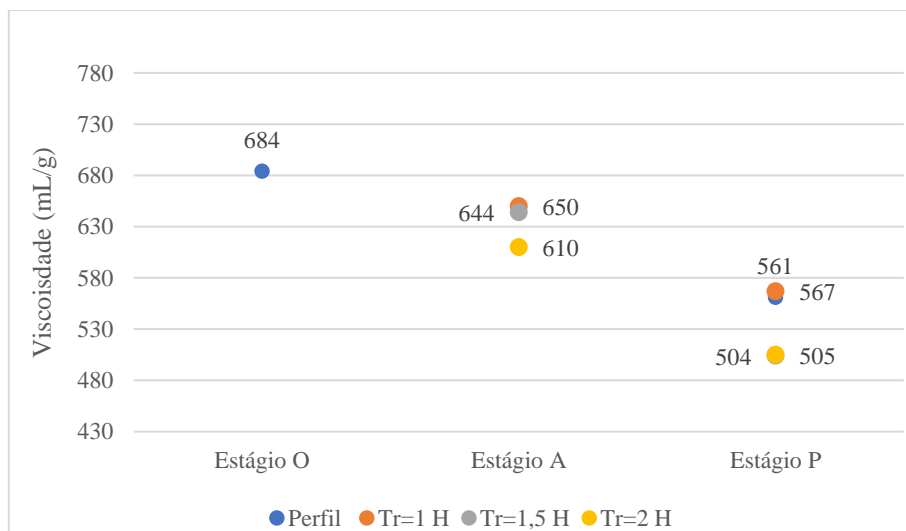


Figura 28-Representação do comportamento da viscosidade face à variação do tempo de residência na seqüência E-O-A-P.

Com a variação do tempo de residência, observa-se que quanto menor é o tempo de reação, menor é o efeito causado no valor final de viscosidade, obtendo assim um valor de $561 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ para um tempo de retenção de 1h, valor coincidente com o valor obtido para o perfil realizado no estágio de branqueamento P.

De acordo com os resultados obtidos, a variação do tempo de retenção influencia consideravelmente o valor da análise de viscosidade e em última instância o grau de polimerização da celulose, contudo com menor impacto comparativamente ao efeito da temperatura de reação ou pH da suspensão fibrosa.

3.2.3. Teor de α -celulose

Na Figura 29 estão apresentados os resultados obtidos do teor de α -celulose, ao variar a temperatura de reação, mantendo constante o tempo de residência, $T_r=2\text{h}$ e o $\text{pH}=2,0$. Após a lavagem ácida da pasta proveniente do estágio de oxigênio O, simulou-se laboratorialmente o estágio de branqueamento P, de modo a prever as características da pasta final.

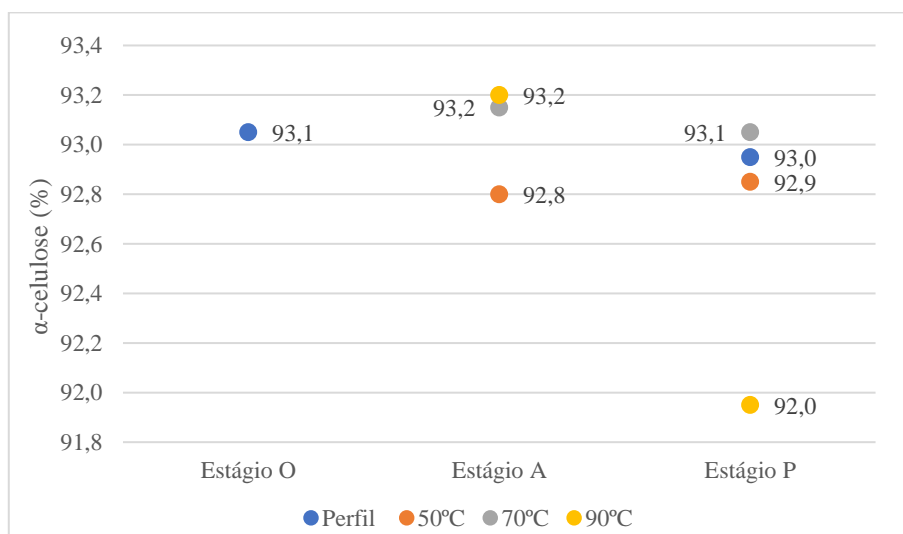


Figura 29-Representação do comportamento do teor de α -celulose face à variação da temperatura na sequência E-O-A-P.

Ao analisar a Figura 29, pode-se afirmar que para as temperaturas de 50°C e 70°C , não se observam variações significativas do teor de α -celulose comparativamente ao perfil previamente traçado. No entanto, para uma temperatura de 90°C , observa-se uma descida significativa do teor de α -celulose calculado, atingindo um valor final de $92,0\%$ devido à diminuição do valor de R10%. Comparando com a Figura 26 que representa a variação da viscosidade, presume-se que para temperaturas de 90°C a hidrólise ácida irá quebrar o polímero de celulose (redução de viscosidade) sem produzir celulose degradada

face ao valor de 93,2% de α -celulose calculado. Contudo, com a aplicação do estágio P observa-se uma redução abrupta do teor de R10%.

Na Figura 30, estão representados os resultados obtidos para a lavagem ácida variando o pH da reação e conseqüentemente, os valores obtidos para a etapa de branqueamento da mesma pasta. O $T_r=2h$ e a $T=70^\circ C$ permaneceram constante durante todo o procedimento experimental.

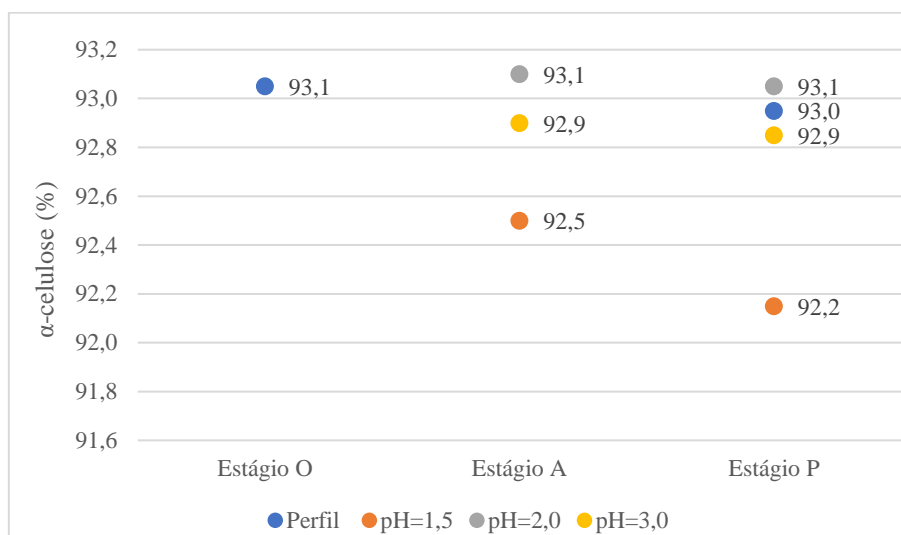


Figura 30- Representação do comportamento do teor de α -celulose face à variação o pH na seqüência E-O-A-P.

Relativamente à influência do pH da reação, salienta-se que para um $pH=2,0$ e $pH=3,0$ não se observou uma alteração significativa do teor de α -celulose face ao perfil. Contudo para o $pH=1,5$, destaca-se uma redução de cerca de 1% no estágio P face ao valor de referência, indicando a influência negativa do estágio A e a ocorrência da degradação da celulose dando origem ao valor final de 92,2% no estágio de branqueamento P.

Por fim, estão representados na Figura 31, os resultados obtidos para a última lavagem ácida e respectiva simulação da etapa de branqueamento, variando o tempo de residência da reação. As variáveis de $pH=2,0$ e $T=70^\circ C$ permaneceram iguais durante o procedimento laboratorial.

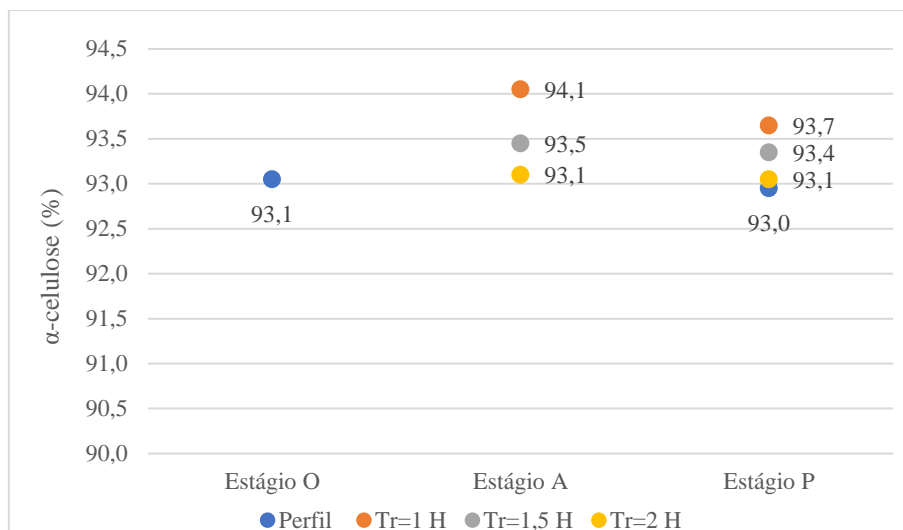


Figura 31-Representação do comportamento do teor de α -celulose face à variação do tempo de residência na sequência E-O-A-P.

No caso da variação do tempo de residência, segundo a Figura 31, os resultados obtidos têm pouca variação entre si, indicando que a variável tempo de residência não é decisiva para o controle do teor de α -celulose.

3.2.4. Grau de brancura

Como estudo complementar foi analisado o efeito que a variável temperatura, pH e tempo de residência poderá ter no comportamento relativo ao grau de brancura da pasta estudada. Na Figura 32 estão apresentados os resultados obtidos deste estudo com as três temperaturas de reação a avaliar: 50°C, 70°C e 90°C.

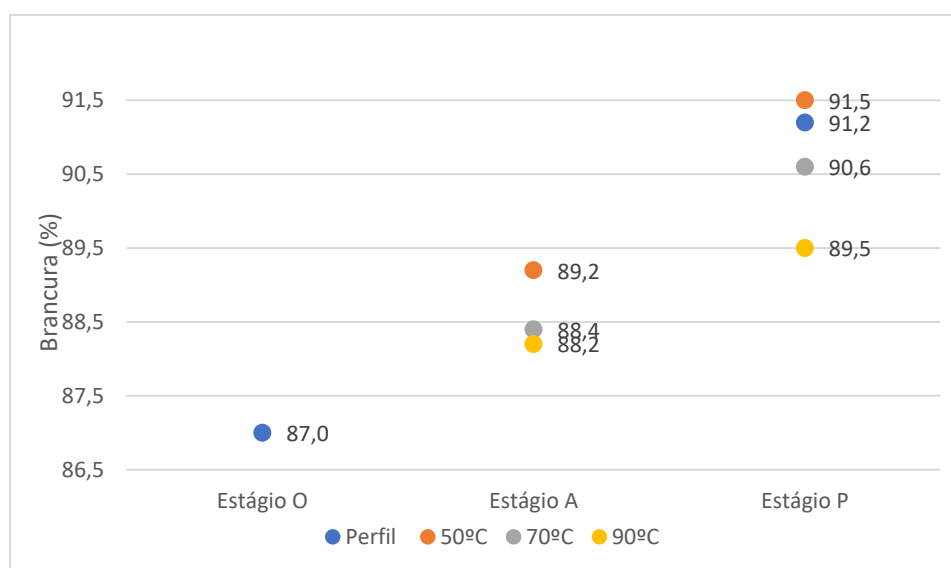


Figura 32- Representação do comportamento da temperatura face à variação da temperatura de reação na sequência E-O-A-P.

Na Figura 32, observa-se um aumento do grau de brançura com a introdução da etapa de lavagem ácida na sequência de branqueamento E-O-A-P, atingindo o valor de 89,2 % a 50°C na etapa A e 91,5% na etapa de branqueamento P. A etapa de lavagem ácida, sendo uma etapa acidifica, ajuda na eliminação dos compostos cromóforos remanescentes, principalmente ácidos hexenurónicos.

No entanto, com o aumento de temperatura, denota-se o efeito inverso no grau de brançura da pasta solúvel estudada. Pode-se observar um valor de 89,5% na etapa de branqueamento P com 90°C aplicados no estágio da lavagem ácida. O aumento que existe do Estágio O para o Estágio P é menos acentuado que para temperaturas mais baixas. Isto demonstra o facto de que a temperaturas elevadas, poderá existir a formação de novos compostos cromóforos, diminuindo assim o grau de brançura da pasta solúvel.

Analisando todos os resultados dos parâmetros de qualidade estudados na sequência E-O-A-P, existem diversas combinações das variáveis de controlo que poderão ser aplicadas no Estágio A sem comprometer a qualidade da pasta. Salienta-se que uma das combinações mais favoráveis é a $\text{pH}=2,0$, $T=70^\circ\text{C}$ e $T_r=2\text{h}$, uma vez que se obtém valores de reatividade no estágio de branqueamento P igual a 64%, uma considerável redução de viscosidade para 505 mL/g mantendo um teor de α -celulose de 93,1%. A temperatura de 90°C torna-se uma condição não viável, pois acaba por diminuir o grau de brançura da pasta solúvel estudada.

De modo a complementar este estudo realizado nos estágios E-O-A-P, encontra-se no Apêndice C uma pequena análise aos dados obtidos para os restantes parâmetros de qualidade, como a filtrabilidade, índice kappa, pentosanas e número de cobre.

3.3. Sequência E-O-P-A

Neste subcapítulo irão ser apresentados os resultados obtidos relativamente à introdução da etapa de lavagem ácida após o estágio de branqueamento P variando a temperatura de reação, pH da suspensão fibrosa e tempo de residência.

3.2.2. Reatividade pelo método de Fock

Na Figura 33 estão apresentados os resultados obtidos da reatividade pelo método de *Fock*, ao variar a temperatura de reação, mantendo constante o tempo de residência, $T_r=2\text{h}$ e o $\text{pH}=2,0$. Os dados intermédios e necessários ao cálculo deste parâmetro estão no Apêndice B.1.

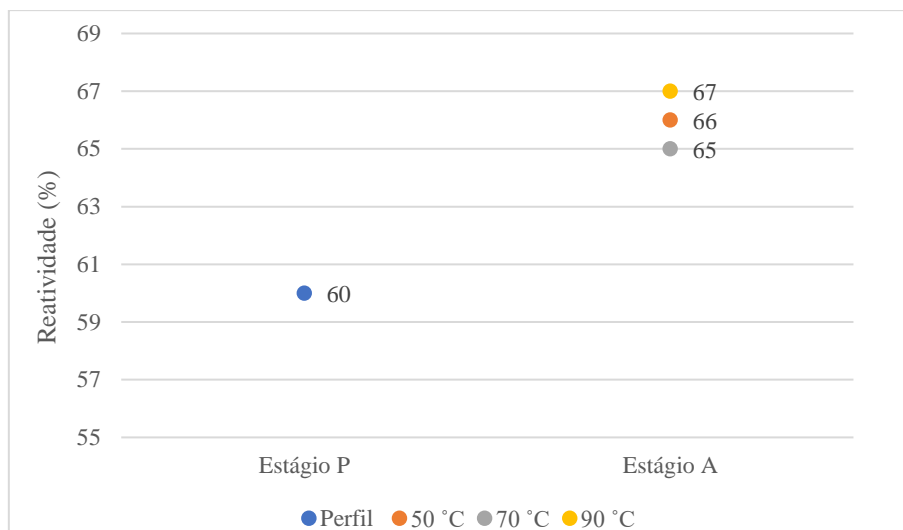


Figura 33-Representação do comportamento da reatividade face à variação da temperatura na sequência E-O-P-A.

Analisando a Figura 33, observa-se um incremento do valor de reatividade, em cerca de 5%, com a aplicação do estágio A como última etapa da sequência de branqueamento, contudo não se observa diferenças notórias no valor de reatividade com a alteração da temperatura de reação. Relembrando o valor final de reatividade de 68%, a 90°C na sequência E-O-A-P e comparando com a Figura 32, não se verificam diferenças significativas entre os resultados obtidos nas duas sequências estudadas.

Na Figura 34, está representado a variação da reatividade através da variação do pH de reação no estágio A. As variáveis do $T_r=2h$ e $T=70^\circ C$ mantêm-se constantes.

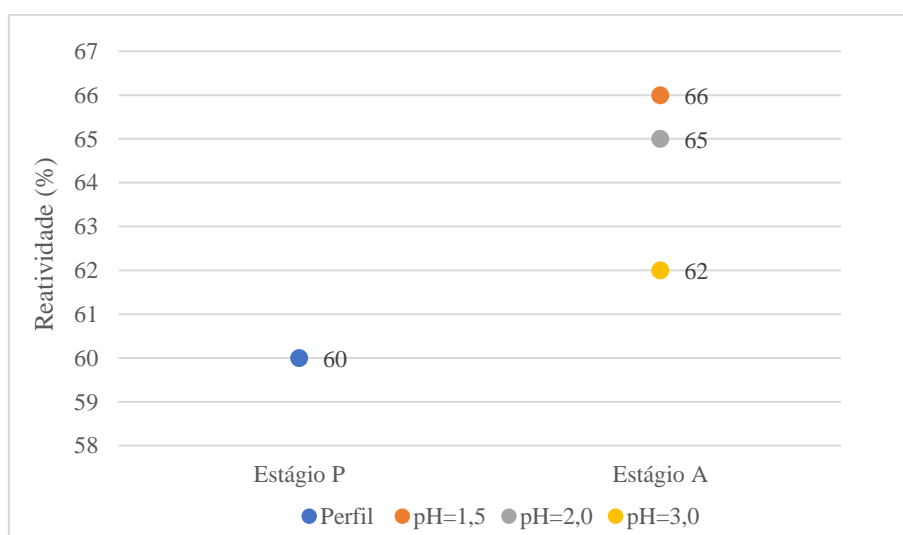


Figura 34-Representação do comportamento da reatividade face à variação do pH na sequência E-O-P-A.

Relativamente à influência do pH de reação, salienta-se um perfil de subida da reatividade com a descida do valor de pH, potencialmente motivada pela reação de hidrólise ácida do polímero de celulose e do aumento da disponibilidade da cadeia polimérica por aumento do número de grupos funcionais disponíveis. Nesta sequência de estágios, os resultados não vão de encontro aos resultados obtidos na sequência E-O-A-P, visto que nesse caso se observou que quanto menor o pH, menor a reatividade.

Por fim, na Figura 35 está representado a variação da reatividade em função do tempo de residência da reação no estágio A, mantendo as variáveis $T=70^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH} = 2,0$ constantes.

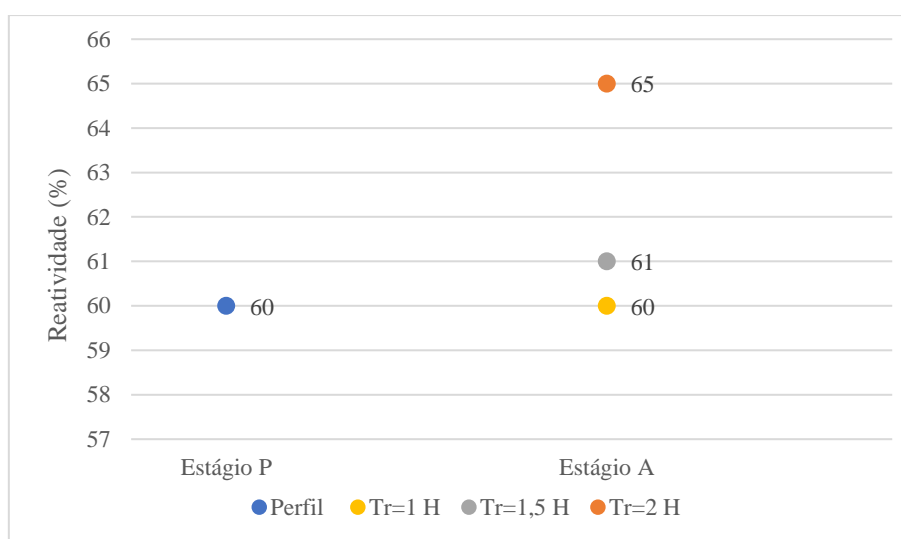


Figura 35-Representação do comportamento da reatividade face à variação do tempo de residência na sequência E-O-P-A.

Por último, ao analisar a influência do tempo de residência, observa-se uma variação máxima de 5% para um tempo de residência de 2 horas. É de salientar que para tempos de residência de 1 hora e 1,5 horas não existem alterações no resultado da reatividade com a aplicação da etapa de lavagem ácida. Assim, face aos resultados obtidos pode-se assumir que o fator do tempo de residência apenas influenciará a reatividade da pasta para tempos de residência superiores a 1,5 horas.

3.2.2 Viscosidade intrínseca

Na Figura 36 estão apresentados os resultados obtidos da viscosidade intrínseca, ao variar a temperatura de reação, mantendo constante o tempo de residência, $T_r=2\text{h}$ e o $\text{pH}=2,0$. Os dados intermédios e necessários ao cálculo deste parâmetro estão no Apêndice B.2.

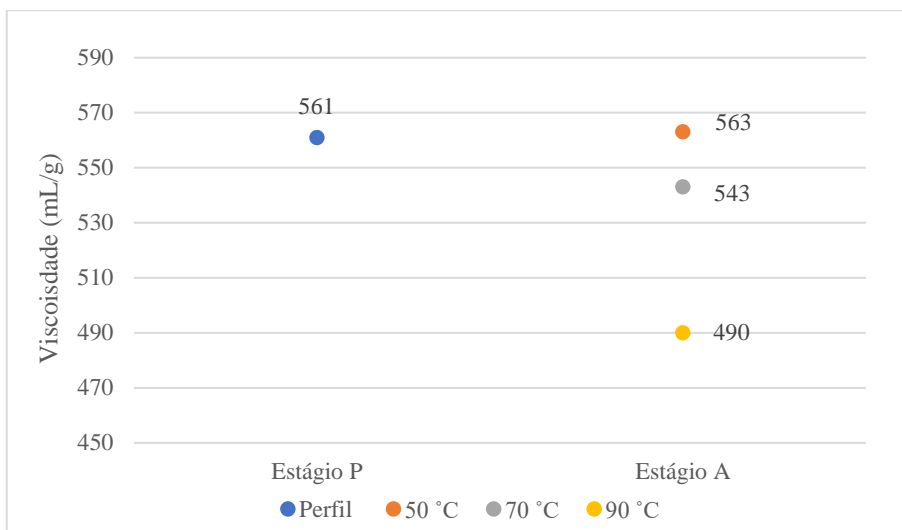


Figura 36- Representação do comportamento da viscosidade intrínseca face à variação da temperatura na sequência E-O-P-A.

Ao se introduzir a etapa de lavagem ácida na sequência após o estágio P, salienta-se um perfil bastante distinto de redução de viscosidade face ao aumento da temperatura. Para uma temperatura de reação de 50°C não se observa alterações significativas face ao Estágio P, contudo com o aumento da temperatura, as reações de hidrólise ácidas são favorecidas, resultando na despolimerização da cadeia polimérica da celulose, originando uma diminuição de viscosidade para 490 mL/g a uma temperatura de 90°C.

Na Figura 37 está representado a variação da viscosidade intrínseca com a variação do pH da suspensão fibrosa da pasta no estágio A, mantendo as variáveis $T=70^{\circ}\text{C}$ e $T_r=2\text{H}$ constantes.

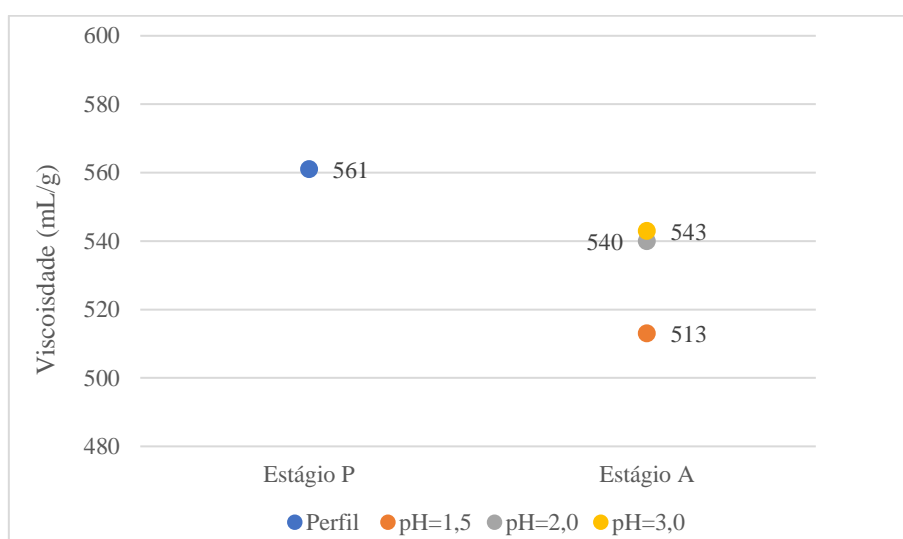


Figura 37 - Representação do comportamento da viscosidade intrínseca face à variação do pH na sequência E-O-P-A.

Relativamente à influência do pH da reação, salienta-se que para um pH de 3,0 e 2,0 não se observou qualquer redução de viscosidade, contudo para um pH de 1,5 denota-se uma redução de cerca de $30 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ do valor de viscosidade potencialmente motivada pelas reações de hidrólise ácida que originam a quebra da cadeia polimérica de celulose. A variação do pH para valores inferiores a 2,0 poderá ser utilizada como método económico de controlo de viscosidade, tendo em atenção à quantidade de celulose degradada produzida e à diminuição do R10%.

Por fim, na Figura 38 está representado a variação da viscosidade intrínseca conforme o aumento do tempo de residência da suspensão fibrosa da pasta no estágio A, mantendo as variáveis de $T=70^\circ\text{C}$ e $\text{pH}=2,0$ constantes.

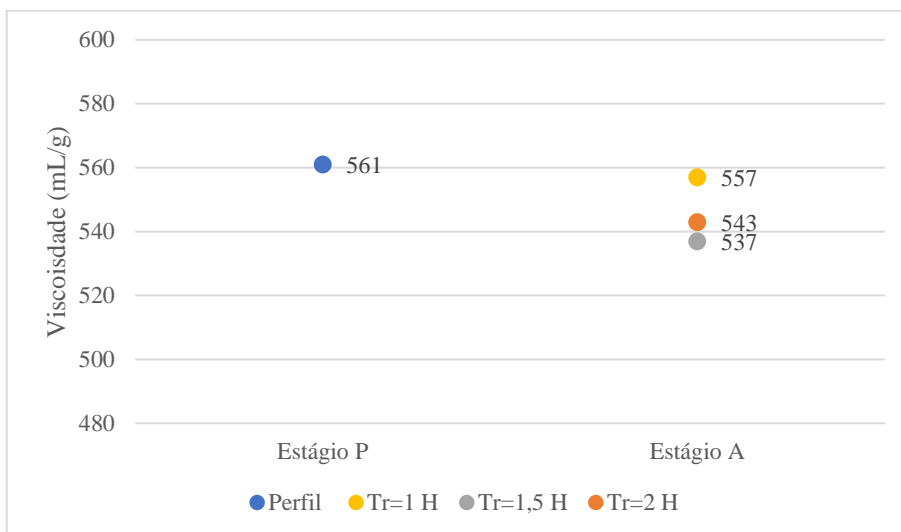


Figura 38 - Representação do comportamento da viscosidade intrínseca face à variação do tempo de residência na sequência E-O-P-A.

De acordo com os resultados obtidos, a variação do tempo de retenção para valores superiores a 1 hora e para as condições processuais escolhidas não influencia a análise de viscosidade e em última instância o grau de polimerização da celulose.

3.2.3. Teor de α -celulose

Na Figura 39 estão apresentados os resultados obtidos do teor de α -celulose calculada, ao variar a temperatura de reação, mantendo constante o tempo de residência, $T_r=2\text{h}$ e o $\text{pH}=2,0$. Os dados intermédios e necessários ao cálculo deste parâmetro estão no Apêndice B.3.

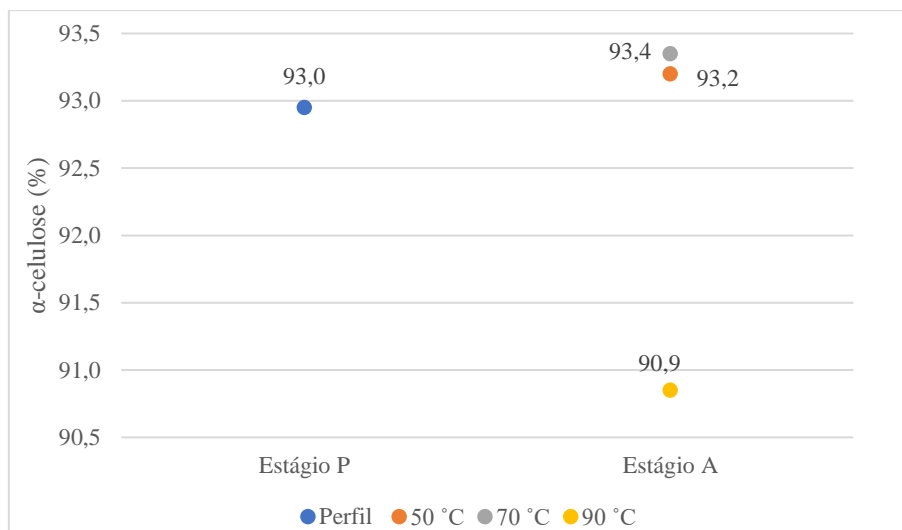


Figura 39 - Representação do comportamento do teor de α -celulose face à variação da temperatura na sequência E-O-P-A.

Ao se introduzir a etapa de lavagem ácida na sequência pós o estágio P, verifica-se que a 50°C e a 70°C a variação da α -celulose é pouco expressiva, contudo para uma temperatura de 90°C existe uma descida de aproximadamente 3% relativamente ao estágio P. Esta redução deve-se essencialmente ao decréscimo do R10%, o que aponta para a despolimerização da celulose pela reação de hidrólise ácida com ácido sulfúrico para altas temperaturas.

Na Figura 40 está representado a variação do teor de α -celulose conforme o aumento do pH da suspensão fibrosa da pasta no estágio A, mantendo as variáveis de $T=70^{\circ}\text{C}$ e $T_r=2\text{h}$ constantes.

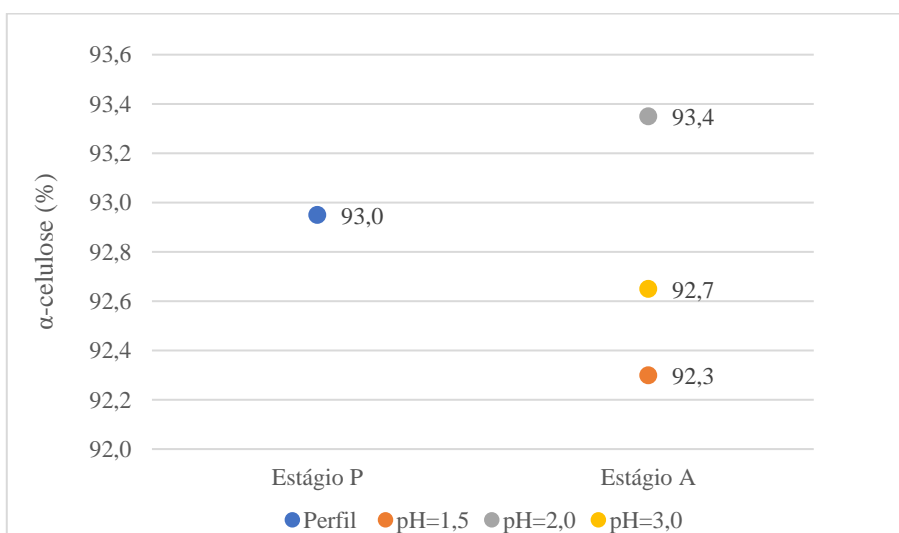


Figura 40 - Representação do comportamento do teor de α -celulose face à variação do pH na sequência E-O-P-A.

Foi ainda estudada a influência do pH no estágio A nos resultados de α -celulose e verifica-se que com um pH=3,0, o teor de α -celulose é praticamente inalterável. Para

um pH =2,0 existe um aumento substancial da α -celulose (93,4%) por aumento do R18%, o que sugere que estas condições processuais possam ser as ideais para a maximização da remoção das hemiceluloses remanescentes sem que ocorra a hidrólise ácida da celulose. Já para um pH=1,5 é possível observar um decréscimo no teor de α -celulose por diminuição do valor de R10%, o que sugere que para estas condições já se poderá observar a despolimerização da celulose.

Por fim, é representado na Figura 41, a variação do teor de α -celulose conforme o aumento do tempo de residência, mantendo constante o pH=2,0 e T=70°C.

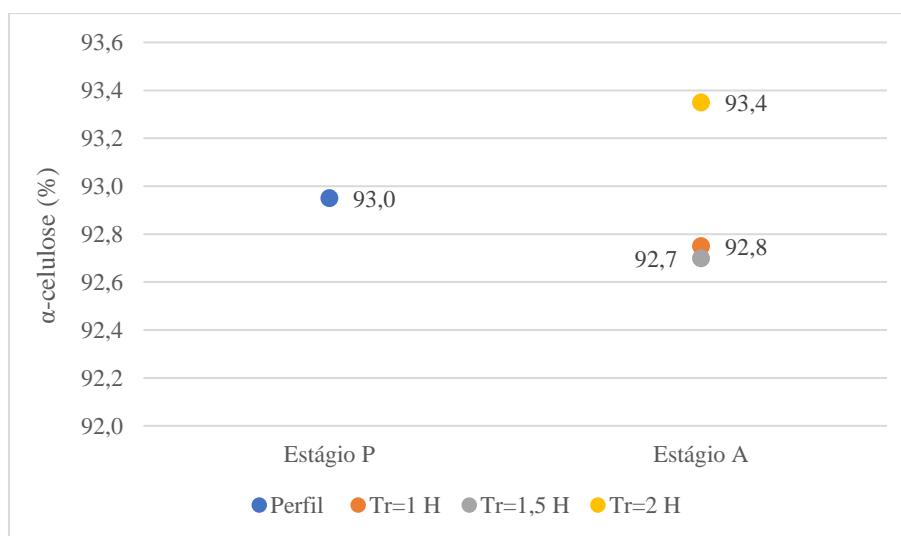


Figura 41 - Representação do comportamento do teor de α -celulose face à variação do tempo de residência na sequência E-O-P-A.

De acordo com os resultados obtidos, a variação do tempo de retenção entre 1h e uma 1,5h de reação não apresentou alterações significativas nos resultados de α -celulose. Contudo, para um tempo de residência de duas horas observou-se, face aos restantes, um aumento significativo do valor de α -celulose (93,4%), que poderá ser justificado pela cinética de remoção das hemiceluloses e pela necessidade de uma maior exposição da pasta ao efeito do ácido sulfúrico para as condições processuais aplicadas.

3.2.3. Grau de brancura

Na figura 42 estão apresentados os resultados que dizem respeito ao ensaio realizado com a temperatura de reação, variando esta variável e mantendo igual o pH da reação e tempo de residência, para o grau de brancura da pasta solúvel estudada.

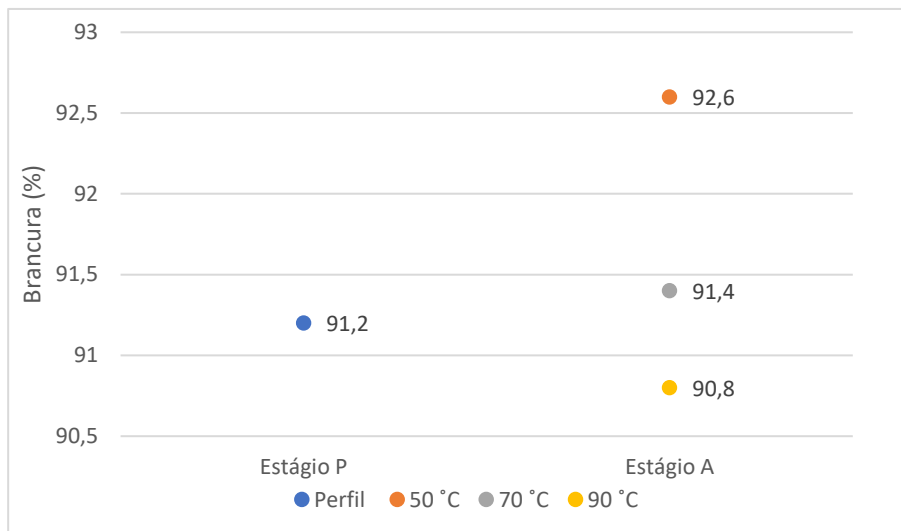


Figura 37 - Representação do comportamento do grau de brancura face à variação da temperatura da reação na sequência E-O-P-A.

Na figura 37, denota-se um efeito positivo da etapa de lavagem ácida após o estágio de branqueamento, confirmando o facto de que uma etapa acidificada ajuda na remoção dos compostos cromóforos da pasta solúvel, aumentando a brancura até 92,6% com uma temperatura de 50°C. No entanto, ao aumentar a temperatura até 90°C, existe um decréscimo da brancura até atingir 90,8% com 90°C, sendo este valor menor que o próprio do estágio de branqueamento P (91,2%). Esta diminuição pode dever-se ao favorecimento da formação de novos compostos cromóforos na presença de temperaturas elevadas de reação.

Similarmente ao realizado para a sequência E-O-A-P, ao analisar as diversas combinações das variáveis de controlo, verifica-se que a combinação favorável ao processo é: pH=2,0, T=70°C e $T_r=2h$, pois é possível observar uma reatividade de 65%, uma redução de viscosidade de 543 mL/g (18 mL/g relativamente ao estágio P) originando um teor de α -celulose de 93,4% e brancura de 91,4%.

Conclusões e sugestões de trabalhos futuros

Face ao crescimento do mercado da pasta solúvel e a sua competitividade, a reatividade da pasta apresenta-se atualmente como um dos principais parâmetros de qualidade requeridos do mercado. A reatividade da pasta solúvel representa a acessibilidade da celulose reagentes de xantogenação e que normalmente se apresenta como muito limitada, sendo que apenas as moléculas da superfície das fibrilas ou agregados de fibrilas são acessíveis. Esta limitação da acessibilidade pode levar à falta de homogeneidade na fabricação de derivados de celulose, ou seja, em última instância a um menor rendimento dos processos de transformação da pasta solúvel.

No âmbito da presente Dissertação de Mestrado, foi proposta pela Caima-Indústria de Celulose S.A., a realização de um estudo sobre a implementação de uma etapa de lavagem ácida na sequência de branqueamento da Caima e o efeito da mesma sob os resultados da reatividade da pasta solúvel. É de salientar que, o presente estudo inclui ainda a análise da posição da etapa de lavagem ácida na sequência de branqueamento da Caima, nomeadamente para a sequência E-O-A-P e E-O-P-A e ainda o respetivo efeito nos resultados da reatividade da pasta solúvel. Complementarmente, estudou-se o efeito desta aplicação em diversos parâmetros de qualidade que caracterizam a pasta solúvel da Caima, nomeadamente: viscosidade intrínseca e R10% e R18%.

É importante ainda salientar que o estudo realizado incidiu essencialmente na variação de três variáveis de controlo, nomeadamente a temperatura de reação, o pH da suspensão fibrosa e o tempo de residência.

Face aos resultados obtidos na sequência E-O-A-P, conclui-se que a variável temperatura de reação representa o parâmetro de controlo, que face aos restantes, apresenta maior influência nos resultados da reatividade da pasta solúvel. É de salientar que para uma temperatura máxima de 90°C atingiu-se um valor de 68% face ao valor de referência do perfil de 60%. No entanto, para uma temperatura de 70°C o resultado obtido é de 64%, contudo persiste o efeito positivo desta variável. Concluiu-se ainda que para um pH da suspensão fibrosa inferior a 2,0 ocorre uma redução considerável do resultado da reatividade da pasta atingindo um valor de 50%. Por fim, relativamente ao tempo de residência, ainda que o efeito seja menos significativo face aos restantes parâmetros de controlo, o seu aumento tem um efeito positivo nos resultados da reatividade da pasta. Aplicando as condições processuais que obtiveram melhores resultados de reatividade nomeadamente, um valor de 68% para T=90°C, pH=2,0 e Tr=2h na etapa de lavagem

ácida e analisando globalmente todos os resultados dos parâmetros de qualidade obtidos, conclui-se que apesar destas condições processuais favorecerem a degradação de celulose, ainda assim é possível aplicá-las ajustando as cargas de químicos no estágio de branqueamento P. No entanto, deve-se ter em atenção o facto de que a temperaturas elevadas, poderá existir um decréscimo do grau de brancura, atingindo a 90°C, 89,5% de brancura. E por isso, face ao valor de 64% de reatividade para T=70°C, pH=2,0 e Tr=2h, é possível observar uma menor extensão da degradação de celulose que poderá favorecer a aplicação das respetivas condições processuais no Estágio A.

Relativamente aos resultados obtidos na sequência E-O-P-A, conclui-se que com a aplicação de uma etapa de lavagem ácida após o estágio P, para qualquer que seja a temperatura de reação aplicada, ocorre um aumento de reatividade da pasta solúvel atingindo um valor máximo de 67% para temperatura igual a 90°C. Relativamente às restantes condições processuais, observa-se ainda que com a redução do pH da suspensão fibrosa existe um efeito positivo no aumento da reatividade da pasta, atingindo o valor de 66% para pH igual a 1,5. No caso do tempo de residência, denota-se um incremento apenas a partir das duas horas de reação. Observando os restantes parâmetros de qualidade salienta-se que para uma temperatura de reação de 90°C ocorre a redução do teor de α -celulose para 90,9%, derivado à redução do R10%, indicando a degradação da celulose pela ocorrência de reações de hidrólise ácida do polímero e ainda uma diminuição do grau de brancura para 90,8% a 90°C. Face a este resultado a aplicação desta temperatura de reação poderá ser inviável nesta sequência.

Em suma, comparando as duas sequências estudadas, conclui-se que face à semelhança dos resultados da reatividade da pasta solúvel para ambas as combinações ótimas, nomeadamente 67% para a sequência E-O-A-P e 68% para a sequência E-O-P-A, a posição da etapa de lavagem ácida na sequência de branqueamento não é um fator decisivo. Face às conclusões obtidas na presente Dissertação de Mestrado, deverá ter-se em conta outros aspetos na escolha da posição do estágio A na sequência de branqueamento da Caima – Indústria de Celulose S.A., como por exemplo o consumo de químicos de branqueamento e o balanço energético referente às temperaturas de reação aplicadas nos diferentes estágios.

Referências bibliográficas

- [1] J. F. Alves, “A estruturação de um setor industrial- a pasta de papel,” *Revista da Faculdade de Letras; História; Porto, III Série, vol.1*, pp. 154–155, 2000.
- [2] S. I. Swedish Forest Industry Federation, “Global pulp production by region,” *Documentation*, 2014. [Online]. Available: http://www.forestindustries.se/documentation/statistics_ppt_files/international/global_pulp_production_by_region. [Accessed: 15-Mar-2019].
- [3] J. M. Dentinho, “Pasta e Papel - Um sector sustentável,” *J. Negócios*, vol. N° 2505, pp. 1–2, 2013.
- [4] S. I. Swedish Forest Industry Federation, “Global pulp production by quality,” *Documentation*, 2014. [Online]. Available: http://www.forestindustries.se/documentation/statistics_ppt_files/international/global_pulp_production_by_quality. [Accessed: 15-Mar-2019].
- [5] Altri, “Acerca da Altri,” 2018. [Online]. Available: <http://www.altri.pt/>. [Accessed: 21-Mar-2019].
- [6] R. Santos and S. Peres, “Manual Introdutório ao Processo de Produção da Caima,” Constância Sul, T. +351 249 730 000, 2017.
- [7] Altri, “Caima,” 2018. [Online]. Available: <http://www.altri.pt/pt/what-we-do/pulp/caima>. [Accessed: 21-Mar-2019].
- [8] The Nativagor Company, “Eucalipto - A Origem dos Nossos Papéis,” 2019. [Online]. Available: <http://www.thenavigatorcompany.com/Sustentabilidade/Floresta-Sustentavel/Eucalipto>. [Accessed: 23-Mar-2019].
- [9] J. B. Utad, “Ficha da espécie Eucalyptus globulus.” [Online]. Available: https://jb.utad.pt/especie/Eucalyptus_globulus.
- [10] R. Almeida, “Eucalyptus globulus (Eucalipto-comum),” *Knoow.net - Enciclopédia Temática*, 2016. [Online]. Available: <https://knoow.net/cienterravida/botanica/eucalyptus-globulus-eucalipto-comum/>. [Accessed: 28-Mar-2019].
- [11] M. da G. V. S. Carvalho, “Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pasta Kraft de Eucalyptus globulus,” Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 1999.
- [12] T. J. McDonough, *Wood Chemistry - Fundamentals and Applications*, second

- edition, vol. 105, no. 13. , San Diego , 1983.
- [13] M. E. Amaral, “Processo de Produção de Papel - Materiais Fibrosos,” *Tecnicalpa*, p. 47, 2017.
- [14] H. Sixta, *Handbook of Pulp*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Volume 1 , Weinheim, 2006
- [15] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, and W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry - Fundamentals and Analytical Methods*, vol. 1. WILEY-VCH, Weinheim, 1998.
- [16] J. Barnett and G. Jeronimidis, *Wood Quality and its Biological Basis*. , John Wiley & Sons, Oxford: Blackwell, 2003.
- [17] D. Hon and N. Shiraishi, *Wood and cellulosic chemistry*, Second edition, Marcel Dekker Inc., New York, 2001.
- [18] C. J. Biermann, *Handbook of pulping and papermaking*, Second edition, Academic Press, Oregon, 1996.
- [19] K. W. Britt, *Handbook of pulp and paper technology*, Second edition, Nostrand Reinhold Company, Vancouver, 1970.
- [20] H. U. Suess, *Pulp Bleaching Today*. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, 2010.
- [21] F. Aftalion, *A History of the International Chemical Industry: From the Early Days to 2000*, Second edition, Chemical Heritage Press, Philadelphia, 2001.
- [22] International Standard, “ISO 5351 - Pulls - Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylenediamine (CED) solution,” p. 17, 2004.
- [23] TAPPI, “T 235 cm-00 - Alkali solubility of pulp at 25 ° C,” p. 8, 2003.
- [24] TAPPI, “T 223 cm-10 - Pentosans in wood and pulp,” p. 6, 2010.
- [25] TAPPI, “T 236 om-99 - Kappa number of pulp,” p. 6, 1999.
- [26] International Standard, “ISO 2470-1 - Paper, board and pulps - Measurement of diffuse blue reflectance factor - Part 1: Indoor daylight conditions (ISO brightness,” Switzerland, p. 11, 2016..
- [27] Scan-C 22:66 - Copper number of pulp, 1966
- [28] P. Strunk, *Characterization of cellulose pulps and the influence of their properties on the process and production of viscose and cellulose ethers*. [Tese de doutoramento] VMC-KBC Umeå, 2012.
- [29] A. Engstrom, M. Ek, and G. Henriksson, “Improved Accessibility and Reactivity of Dissolving Pulp for the Viscose Process : Pretreatment with Monocomponent

- Endoglucanase,” *R. Inst. Technol. KTH, Fibre Polym. Technol. SE*, pp. 2027–2031, 2006.
- [30] K. E. Christoffersson, *Dissolving Pulp – Multivariate Characterisation and Analysis of Reactivity and Spectroscopic Properties*. [Tese de Doutorado] Umeå University, Umeå, 2005.
- [31] C. Tian, L. Zheng, Q. Miao, C. Nash, C. Cao, and Y. Ni, “Improvement in the Fock test for determining the reactivity of dissolving pulp,” *TAPPI J.*, volume 12, no.11, p. 21-26, 2013.
- [32] H. Eriksson, “Cellulose reactivity - difference between sulfite and PHK dissolving pulps,” [Tese de Doutorado] , Umea University, 2014.
- [33] P. Wollboldt, G. Zuckerstätter, H. Weber, P. T. Larsson, and H. Sixta, “Accessibility, reactivity and supramolecular structure of E. globulus pulps with reduced xylan content,” in *Wood Science and Technology*, volume 44, no.4 , pp 533-546, 2010.

Apêndice A – Exemplos de Cálculo

No apêndice A.1. e A.2. estão exemplificados os procedimentos seguidos para as respectivas lavagens ácidas e simulação laboratorial do estágio de branqueamento P.

Todos os exemplos de cálculo exemplificados entre os Apêndices A.3. e A.9. são baseados nos resultados obtidos à pasta recolhida na prensa DPA 928.

A.1. Lavagem ácida

Tabela 4 - Procedimento de um exemplo de lavagem ácida para uma base de massa seca de 50g.

Executar este procedimento para uma base seca de:	50	g
1. Depois de lavada, determinar a consistência da pasta	33,8	%
2. Quantidade de pasta lavada a pesar	148	g
3. Quantidade de pasta lavada pesada	148	g
4. Volume de água a adicionar para diluir a pasta a 3%	1619,1	mL

A.2. Etapa de branqueamento laboratorial

Tabela 5 - Procedimento da etapa de branqueamento laboratorial para uma base seca de 70g.

Executar este procedimento para uma base seca de:	70	g
1. Determinar a consistência da pasta	32,4	%
2. Quantidade de pasta lavada a pesar	216	g
3. Quantidade de pasta lavada pesada	216	g
4. Volume de água a adicionar para diluir a pasta a 8%	805	mL
5. Concentração do NaOH	50	%
6. Concentração do H2O2	50	%
7. Volume de NaOH a adicionar. Carga = 6 kg/TOD	0,6	mL
8. Volume de H2O2 a adicionar. Carga = 18 kg/TOD	2,0	mL

A.3. Consistência da pasta

De modo a realizar o cálculo da consistência da pasta é necessário conhecer a massa do filtro e a massa da amostra a pesar.

$$C_s (\%) = \frac{m_{amostra_{seca}} - m_{filtro}}{m_{amostra}} \times 100$$

A aplicação desta equação é necessário para os seguintes procedimentos experimentais: lavagem ácida; simulação de estágio de branqueamento e índice kappa.

A.4. Número de Cobre

O número de Cobre é obtido através da seguinte equação:

$$N^{\circ} \text{ Cobre} = \frac{0.0635 \times V}{m_{\text{amostra}}}$$

$$\Leftrightarrow N^{\circ} \text{ Cobre} = \frac{0,0635 \times 23,5}{0,919} = 1,6$$

O V representa a diferença entre o volume gasto na titulação e o volume do ensaio em branco. O W representa a massa da amostra seca.

A.5. Viscosidade intrínseca

- **Razão da viscosidade**

É calculado a razão de viscosidade com os tempos do ensaio realizado em duplicado.

$$\eta_{\text{razão}1} = t_{\text{med}} \times h$$

$$\Leftrightarrow \eta_{\text{razão}} = \frac{(61,26 + 61,14)}{2} \times 0,130 = 7,96$$

$$\eta_{\text{razão}2} = t_{\text{med}} \times h$$

$$\Leftrightarrow \eta_{\text{razão}} = \frac{(58,77 + 58,54)}{2} \times 0,130 = 7,63$$

- **Viscosidade intrínseca**

O valor da viscosidade relativa é retirado da Tabela 5. O valor final da viscosidade é a média dos duplicados realizados.

$$\eta_1 = \frac{\eta_{\text{relativa}}}{\rho}$$

$$\Leftrightarrow \eta_1 = \frac{2,911}{0,00395} = 737 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\eta_2 = \frac{\eta_{\text{relativa}}}{\rho}$$

$$\Leftrightarrow \eta_1 = \frac{2,836}{0,00401} = 707 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Na Tabela 7 encontram-se os valores da viscosidade relativa de acordo com a razão de viscosidades, previamente calculada.

Tabela 6- Valores da viscosidade relativa em função da razão de viscosidade previamente calculada para cada amostra.

η_{ratio}	0,0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
6,0	2,422	2,425	2,427	2,430	2,433	2,436	2,439	2,441	2,444	2,447
6,1	2,450	2,452	2,455	2,458	2,461	2,463	2,466	2,469	2,472	2,475
6,2	2,477	2,480	2,483	2,485	2,488	2,491	2,494	2,496	2,499	2,502
6,3	2,504	2,507	2,510	2,512	2,515	2,518	2,521	2,523	2,526	2,529
6,4	2,531	2,534	2,537	2,539	2,542	2,545	2,547	2,550	2,552	2,555
6,5	2,558	2,560	2,563	2,566	2,568	2,571	2,573	2,576	2,579	2,581
6,6	2,584	2,587	2,589	2,592	2,594	2,597	2,599	2,602	2,605	2,607
6,7	2,610	2,612	2,615	2,617	2,620	2,623	2,625	2,628	2,630	2,633
6,8	2,635	2,638	2,640	2,643	2,645	2,648	2,651	2,653	2,656	2,659
6,9	2,661	2,663	2,666	2,668	2,671	2,673	2,676	2,678	2,681	2,683
7,0	2,686	2,688	2,690	2,693	2,695	2,698	2,700	2,703	2,705	2,708
7,1	2,710	2,713	2,715	2,718	2,720	2,722	2,725	2,727	2,730	2,732
7,2	2,735	2,737	2,739	2,742	2,744	2,747	2,749	2,752	2,754	2,756
7,3	2,758	2,761	2,764	2,766	2,768	2,771	2,773	2,775	2,778	2,780
7,4	2,783	2,785	2,787	2,790	2,792	2,794	2,797	2,799	2,801	2,804
7,5	2,806	2,809	2,811	2,813	2,816	2,818	2,820	2,823	2,825	2,827
7,6	2,829	2,832	2,834	2,836	2,839	2,841	2,843	2,846	2,848	2,850
7,7	2,853	2,855	2,857	2,859	2,862	2,864	2,866	2,869	2,871	2,873
7,8	2,875	2,878	2,880	2,882	2,885	2,887	2,889	2,891	2,894	2,896
7,9	2,898	2,900	2,903	2,905	2,907	2,909	2,911	2,914	2,916	2,918
8,0	2,920	2,923	2,925	2,927	2,929	2,932	2,934	2,936	2,938	2,940
8,1	2,943	2,945	2,947	2,949	2,951	2,954	2,956	2,958	2,960	2,962
8,2	2,964	2,967	2,969	2,971	2,973	2,975	2,978	2,980	2,982	2,984
8,3	2,986	2,988	2,991	2,993	2,995	2,997	2,999	3,001	3,003	3,006
8,4	3,008	3,010	3,012	3,014	3,016	3,018	3,020	3,023	3,025	3,027
8,5	3,029	3,031	3,033	3,035	3,037	3,040	3,042	3,044	3,046	3,048
8,6	3,050	3,052	3,054	3,056	3,058	3,061	3,063	3,065	3,067	3,069
8,7	3,071	3,073	3,075	3,077	3,079	3,081	3,083	3,085	3,087	3,090
8,8	3,092	3,094	3,096	3,098	3,100	3,102	3,104	3,106	3,108	3,110
8,9	3,112	3,114	3,116	3,118	3,120	3,122	3,124	3,126	3,128	3,130
9,0	3,132	3,134	3,136	3,138	3,140	3,142	3,144	3,147	3,149	3,151
9,1	3,153	3,155	3,157	3,159	3,161	3,163	3,165	3,166	3,168	3,170
9,2	3,172	3,174	3,176	3,178	3,180	3,182	3,184	3,186	3,188	3,190
9,3	3,192	3,194	3,196	3,198	3,200	3,202	3,204	3,206	3,208	3,210
9,4	3,212	3,214	3,216	3,218	3,220	3,222	3,223	3,225	3,227	3,229
9,5	3,231	3,233	3,235	3,237	3,239	3,241	3,243	3,245	3,247	3,249
9,6	3,250	3,252	3,254	3,256	3,258	3,260	3,262	3,264	3,266	3,268
9,7	3,270	3,271	3,273	3,275	3,277	3,279	3,281	3,283	3,285	3,287
9,8	3,288	3,290	3,292	3,294	3,296	3,298	3,300	3,302	3,303	3,305
	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90

A.6. Teor de Pentosanas

O valor total de pentosanas é calculado através da seguinte equação, em que A é o valor da xilana, obtido através de uma curva de calibração num espectrofotómetro e W é a massa da amostra seca, em gramas.

$$\text{Pentosanas, \%} = \frac{A}{10 \times m_{\text{amostra}}}$$

$$\Leftrightarrow \text{Pentosanas} = \frac{67,9}{10 \times 1,3766} = 4,9 \%$$

A.7. Resistências alcalinas a 10% e a 18%

O valor da resistência alcalina a 10% e 18 % calcula-se pela equação seguinte, em que é necessário determinar o valor do volume de SFA gasto na titulação do branco e do respectivo ensaio. Ainda é necessário a massa da amostra em base seca.

$$R_{10} = 100 - \frac{6,85 \times (V_{SFA,branco} - V_{SFA,ensaio}) \times C_{FAS}}{m_{amostra} \times TMS}$$

$$\Leftrightarrow R_{10} = 100 - \frac{6,85 \times (50,58 - 27,6) \times 0,0994}{1,379} = 88,7 \%$$

O cálculo para R18% é efetuado do mesmo modo, pela mesma equação com as mesmas variáveis.

A.8. Micro-Kappa

Visto ser um método apenas para pastas branqueadas, os cálculos estão com base nos dados obtidos da folha retirada inicialmente do processo. Para o seu cálculo, é necessário o volume de permanganato gasto na titulação e os fatores de correção de consumo, d e T . Estes dependem do consumo de permanganato de potássio em (%) e da respetiva temperatura de reação.

$$\mu K = \frac{V_{KMnO_4} \times d}{m_{seca}} \times T$$

$$\Leftrightarrow \mu K = \frac{2,5 \times 0,5 \times 1}{1,573} \times 1,0520 = 0,836$$

Na tabela 8 estão representados os respetivos valores do fator de correção d em função do consumo de permanganato de potássio.

Tabela 7- Fator de correção d em função do consumo de permanganato de potássio (%).

P	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0.958	0.960	0.962	0.964	0.966	0.968	0.970	0.973	0.976	0.977
40	0.979	0.981	0.983	0.985	0.987	0.989	0.991	0.994	0.998	0.998
50	1.000	1.002	1.004	1.006	1.009	1.011	1.013	1.015	1.017	1.019
60	1.022	1.024	1.026	1.028	1.030	1.033	1.035	1.037	1.039	1.042
70	1.044									

A.8. Reatividade pelo Método de Fock

O cálculo da reatividade se dá pela seguinte equação.

$$R_{Fock} = \frac{100 \times \frac{P_1}{P_2}}{m_{amostra\ seca}} \times m_{cel\ regenerada}$$

$$\Leftrightarrow R_{Fock} = \frac{100 \times \frac{99,8}{10,4}}{0,4658} \times 0,03 = 54 \%$$

A.9. Filtrabilidade

O cálculo da filtrabilidade consiste apenas na diferença dos tempos, entre 25 mL e 50 mL, e 125 mL a 150 mL.

$$Filtrabilidade (s) = \Delta t_2 - \Delta t_1$$

$$\Leftrightarrow Filtrabilidade = (151 - 89) - (21 - 9) = 50 s$$

Apêndice B – Apresentação de resultados intermédios

B.1. Reatividade pelo Método de Fock

Tabela 8- Dados necessários ao cálculo da reatividade no perfil processual da pasta.

Amostra	m _{amostra} (g±0,0001)	TMS (%)	m _{amostra_seca} (g±0,0001)	P1	P2	C dicromato (M)	V tiosulfato (L)	Fator de diluição	%celulose
928	0,5096	91,4	0,4658	99,81	10,39	0,1677	0,0124	9,61	54
Estágio E	0,5057	86,4	0,4369	101,11	10,36	0,1677	0,0140	9,76	47
Estágio O	0,5147	91,5	0,4710	100,88	10,34	0,1677	0,0123	9,76	55
Estágio P	0,5025	91,3	0,4588	100,02	10,41	0,1677	0,0117	9,61	60
Folha	0,5101	92,2	0,4703	100,81	10,42	0,1677	0,0121	9,67	56

Tabela 9- Dados necessários ao cálculo da reatividade na sequência E-O-A-P.

Amostra	m _{amostra} (g±0,0001)	TMS (%)	m _{amostra_seca} (g±0,0001)	P1	P2	C dicromato (M)	V tiosulfato (L)	Fator de diluição	%celulose	
T=50°C	Estágio A	0,5057	90,0	0,4551	100,59	10,54	0,1677	0,0123	9,54	56
	Estágio P	0,5096	91,0	0,4637	100,52	10,54	0,1677	0,0115	9,54	60
T=70°C	Estágio A	0,5040	92,0	0,4637	100,85	10,53	0,1677	0,0116	9,58	60
	Estágio P	0,5069	92,0	0,4663	101,08	10,49	0,1677	0,0110	9,64	64
T=90°C	Estágio A	0,5077	92,0	0,4671	100,12	10,44	0,1677	0,0105	9,59	67
	Estágio P	0,5004	92,0	0,4604	100,44	10,46	0,1677	0,0105	9,60	68
pH=1,5	Estágio A	0,5127	91,3	0,4681	100,70	10,46	0,1677	0,0141	9,63	42
	Estágio P	0,5144	91,3	0,4696	101,00	10,46	0,1677	0,0130	9,66	50
pH=3,0	Estágio A	0,5007	91,3	0,4571	101,32	10,39	0,1677	0,0128	9,75	53
	Estágio P	0,5048	91,3	0,4609	101,27	10,40	0,1677	0,0123	9,74	56
Tr=1h	Estágio A	0,5124	91,3	0,4678	101,32	10,39	0,1677	0,0128	9,75	52
	Estágio P	0,5120	92,0	0,4710	100,44	10,46	0,1677	0,0105	9,60	66
Tr=1,5h	Estágio A	0,5298	91,3	0,4837	101,32	10,39	0,1677	0,0128	9,75	50
	Estágio P	0,5006	92,1	0,4611	100,30	10,41	0,1677	0,0121	9,63	57

Tabela 10- Dados necessários ao cálculo da reatividade na sequência E-O-P-A

Amostra	m _{amostra} (g±0,0001)	TMS (%)	m _{amostra_seca} (g±0,0001)	P1	P2	C dicromato (M)	V tiosulfato (L)	Fator de diluição	%celulose
T=50°C	0,5008	90,6	0,4537	100,75	10,37	0,1677	0,0111	9,72	66
T=70°C	0,5027	88,5	0,4449	100,81	10,30	0,1677	0,0114	9,79	65
T=90°C	0,5161	91,6	0,4727	100,57	10,27	0,1677	0,0106	9,79	67
pH=1,5	0,5096	91,6	0,4668	100,11	10,36	0,1677	0,0107	9,66	66
ph=3,0	0,5056	91,2	0,4611	100,54	10,47	0,1677	0,0114	9,60	62
Tr=1,5 h	0,5081	91,2	0,4700	103,20	10,52	0,1677	0,0115	9,81	60
Tr=1 h	0,5154	91,2	0,4634	99,94	10,50	0,1677	0,0115	9,52	61

B.2. Viscosidade intrínseca

Tabela 11 - Dados necessários ao cálculo da viscosidade intrínseca no perfil processual da pasta.

Amostra	TMS (%)	m _{inicial} (g±0,0001)	m _{amostra_seca} (g±0,0001)	Amostra/50	Tempo _{médio} (s)	$\eta_{razão}$	$\eta_{relativa}$	η (mL/g)	$\eta_{média}$ (mL/g)
928	91,4	0,2161	0,1975	0,0040	61,20	7,96	2,91	737	722
		0,2193	0,2004	0,0040	58,66	7,63	2,84	707	
E	86,4	0,1980	0,1711	0,0034	52,77	6,91	2,66	778	768
		0,1976	0,1707	0,0034	50,83	6,66	2,59	758	
O	91,5	0,2134	0,1953	0,0039	53,22	6,92	2,67	683	684
		0,2103	0,1924	0,0038	52,29	6,80	2,64	685	
P	91,3	0,2862	0,2613	0,0052	61,41	7,98	2,92	558	561
		0,2905	0,2652	0,0053	63,79	8,29	2,99	563	
Folha	92,2	0,3019	0,2784	0,0056	66,34	8,62	3,05	548	543
		0,3005	0,2771	0,0055	63,65	8,27	2,98	538	

Tabela 12 - Dados necessários ao cálculo da viscosidade intrínseca na sequência E-O-P-A.

Amostra	TMS (%)	m _{inicial} (g±0,0001)	m _{amostra_seca} (g±0,0001)	Amostra/50	Tempo _{médio} (s)	$\eta_{razão}$	$\eta_{relativa}$	η (mL/g)	$\eta_{média}$ (mL/g)
T=50°C	90,6	0,2866	0,2597	0,0052	61,45	7,99	2,92	562	563
		0,2866	0,2597	0,0052	62,00	8,06	2,93	565	
T=70°C	92,5	0,2828	0,2616	0,0052	59,30	7,71	2,86	546	543
		0,2868	0,2653	0,0053	59,62	7,75	2,86	540	
T=90°C	92,6	0,2840	0,2630	0,0053	48,98	6,37	2,52	495	490
		0,2893	0,2679	0,0054	49,85	6,48	2,55	485	
pH=1,5	91,6	0,2985	0,2734	0,0055	57,29	7,45	2,79	511	513
		0,2979	0,2729	0,0055	57,67	7,50	2,81	514	
pH=3,0	91,4	0,2972	0,2716	0,0054	64,60	8,40	3,01	554	543
		0,3015	0,2756	0,0055	62,08	8,07	2,94	533	
Tr=1 H	91,2	0,2968	0,2707	0,0054	65,61	8,53	3,04	561	557
		0,3023	0,2757	0,0055	66,15	8,60	3,05	553	
Tr=1,5H	91,2	0,3012	0,2747	0,0055	62,60	8,14	2,95	537	537
		0,2978	0,2716	0,0054	61,27	7,96	2,91	536	

Tabela 13 - Dados necessários ao cálculo da viscosidade intrínseca na sequência E-O-A-P.

	Amostra	TMS (%)	m _{inicial} (g±0,0001)	m _{amostra_seca} (g±0,0001)	Amostra/50	Tempo _{médio} (s)	η _{razão}	η _{relativa}	η (mL/g)	η _{média} (mL/g)
T=50°C	Estágio A	90,5	0,2378	0,2152	0,0043	60,12	7,81	2,88	669	675
			0,2283	0,2066	0,0041	58,11	7,55	2,82	682	
	Estágio P	91,6	0,2973	0,2723	0,0054	48,52	6,31	2,61	479	477
			0,3006	0,2753	0,0055	51,59	6,71	2,61	474	
T=70°C	Estágio A	91,0	0,2327	0,2118	0,0042	47,39	6,16	2,56	604	606
			0,2357	0,2145	0,0043	51,47	6,69	2,61	608	
	Estágio P	91,0	0,3719	0,3384	0,0068	81,50	10,59	3,40	502	495
			0,3830	0,3485	0,0070	81,96	10,65	3,40	488	
T=90°C	Estágio A	91,0	0,3598	0,3274	0,0065	75,37	9,80	3,29	502	504
			0,3669	0,3339	0,0067	79,20	10,30	3,38	506	
	Estágio P	89,0	0,3086	0,2747	0,0055	48,04	6,24	2,49	453	455
			0,3082	0,2743	0,0055	48,63	6,32	2,51	458	
pH=1,5	Estágio A	92,0	0,3066	0,2821	0,0056	73,98	9,62	3,25	577	580
			0,3012	0,2771	0,0055	73,24	9,52	3,24	584	
	Estágio P	92,0	0,3069	0,2823	0,0056	54,99	7,15	2,72	482	490
			0,3040	0,2797	0,0056	56,98	7,41	2,79	498	
pH=3,0	Estágio A	92,0	0,2593	0,2386	0,0048	74,52	9,69	3,27	685	652
			0,2589	0,2382	0,0048	62,63	8,14	2,95	619	
	Estágio P	92,0	0,3026	0,2784	0,0056	70,12	9,11	3,16	567	566
			0,3062	0,2817	0,0056	71,48	9,29	3,19	566	
Tr 1 H	Estágio A	91,3	0,2578	0,2354	0,0047	66,61	8,66	3,06	651	650
			0,2588	0,2363	0,0047	66,78	8,68	3,07	649	
	Estágio P	92,3	0,3087	0,2849	0,0057	72,39	9,41	3,21	564	567
			0,3046	0,2811	0,0056	72,16	9,38	3,21	571	
Tr 1,5H	Estágio A	92,1	0,2604	0,2399	0,0048	67,03	8,71	3,07	640	644
			0,2570	0,2368	0,0047	66,69	8,67	3,07	647	
	Estágio P	92,1	0,2981	0,2746	0,0055	55,46	7,21	2,74	498	504
			0,2992	0,2756	0,0055	57,63	7,49	2,80	509	

B.3. R10% e R18%

Tabela 14 - Dados necessários ao cálculo da resistência alcalina a 10% no perfil processual da pasta.

Amostra	TMS (%)	CSFA (N)	m _{amostra} (g±0,0001)	m _{amostra_seca} (g±0,0001)	V _{SFA_branco} (mL)	V _{SFA_amostra} (mL)	R10 (%)
928	91,4	0,0994	1,5084	1,3787	50,58	27,60	88,7
Estágio E	86,4	0,0994	1,5279	1,3201	50,58	33,51	91,2
Estágio O	91,5	0,0994	1,5208	1,3915	50,58	33,40	91,6
Estágio P	91,3	0,0994	1,5081	1,3769	50,58	32,30	91,0
Folha	92,2	0,0994	1,5133	1,3953	50,28	31,30	90,7

Tabela 15 - Dados necessários ao cálculo da resistência alcalina a 18%, R18%, no perfil processual da pasta.

Amostra	TMS (%)	C _{SFA} (N)	m _{amostra} (g±0,0001)	m _{amostra_seca} (g±0,0001)	V _{SFA_branco} (mL)	V _{SFA_amostra} (mL)	R18 (%)
928	91,4	0,0994	1,5004	1,3714	51,12	35,34	92,2
Estágio E	86,4	0,0994	1,5122	1,3065	51,12	40,05	94,2
Estágio O	91,5	0,0994	1,5104	1,3820	51,12	39,96	94,5
Estágio P	91,3	0,0994	1,5132	1,3816	51,12	40,71	94,9
Folha	92,2	0,0994	1,5131	1,3951	50,40	39,00	94,4

Tabela 16 - Dados necessários ao cálculo do R10% na sequência E-O-A-P.

Amostra	TMS (%)	C _{SFA} (N)	m _{amostra} (g±0,0001)	m _{amostra_seca} (g±0,0001)	V _{SFA_branco} (mL)	V _{SFA_amostra} (mL)	R10 (%)	
T=50°C	Estágio A	90,5	0,1020	1,5077	1,3645	50,28	32,94	91,1
	Estágio P	91,6	0,0998	1,5073	1,3807	50,00	30,40	90,3
T=70°C	Estágio A	89,0	0,1012	1,5015	1,3363	49,90	32,30	90,9
	Estágio P	91,5	0,1016	1,5047	1,3768	50,62	32,58	90,9
T=90°C	Estágio A	70,6	0,1012	1,5041	1,0619	49,90	36,58	91,3
	Estágio P	89,6	0,0994	1,5031	1,3468	50,62	29,24	89,2
pH=1,5	Estágio A	86,5	0,1016	1,5098	1,3060	50,34	32,30	90,4
	Estágio P	91,3	0,1016	1,5029	1,3721	50,34	29,56	89,5
pH=3,0	Estágio A	87,7	0,1016	1,5015	1,3168	50,34	33,32	91,0
	Estágio P	90,9	0,1016	1,5025	1,3658	50,34	31,92	90,6
Tr=1h	Estágio A	91,3	0,0992	1,5062	1,3752	50,00	34,84	92,5
	Estágio P	92,3	0,0994	1,5024	1,3867	50,68	34,10	91,9
Tr=1,5H	Estágio A	92,1	0,1020	1,5090	1,3898	49,96	33,82	91,9
	Estágio P	92,1	0,1010	1,5015	1,3829	50,08	32,70	91,3

Tabela 17 - Dados necessários ao cálculo do R18% na sequência E-O-A-P.

Amostra	TMS (%)	C _{SFA} (N)	m _{amostra} (g±0,0001)	m _{amostra_seca} (g±0,0001)	V _{SFA_branco} (mL)	V _{SFA_amostra} (mL)	R18 (%)	
T=50°C	Estágio A	90,5	0,1020	1,5035	1,3607	50,38	40,62	95,0
	Estágio P	91,6	0,0998	1,5088	1,3821	50,00	40,62	95,4
T=70°C	Estágio A	89,0	0,1012	1,5062	1,3405	49,98	40,90	95,3
	Estágio P	91,5	0,1016	1,5012	1,3736	50,56	41,14	95,2
T=90°C	Estágio A	70,6	0,1012	1,5051	1,0626	49,98	42,42	95,1
	Estágio P	89,6	0,0994	1,5016	1,3454	50,56	40,08	94,7
pH=1,5	Estágio A	86,5	0,1016	1,5000	1,2975	50,62	40,52	94,6
	Estágio P	91,3	0,1016	1,5070	1,3759	50,62	40,30	94,8
pH=3,0	Estágio A	87,7	0,1016	1,4993	1,3149	50,62	40,90	94,9
	Estágio P	90,9	0,1016	1,5071	1,3700	50,62	40,98	95,1
Tr=1H	Estágio A	91,3	0,0992	1,5140	1,3823	49,26	40,26	95,6
	Estágio P	92,3	0,0994	1,5107	1,3944	50,64	41,24	95,4
Tr=1,5H	Estágio A	92,1	0,1020	1,5039	1,3851	49,94	40,00	95,0
	Estágio P	92,1	0,1010	1,5094	1,3902	50,30	41,00	95,4

Tabela 18 - Dados necessários ao cálculo do R10% na sequência E-O-P-A.

Amostra	TMS (%)	C _{SFA} (N)	m _{amostra} (g±0,0001)	m _{amostra_seca} (g±0,0001)	V _{SFA_branco} (mL)	V _{SFA_amostra} (mL)	R10 (%)
T=50 °C	90,6	0,0994	1,5024	1,3612	49,92	31,70	90,9
T=70 °C	88,5	0,0994	1,5031	1,3302	50,32	32,46	90,9
T=90 °C	76,5	0,0994	1,5045	1,1509	50,60	29,70	87,6
pH=1,5	80,9	0,1012	1,5021	1,2152	49,92	31,44	89,5
pH=3,0	91,4	0,0994	1,5029	1,3737	50,26	31,16	90,5
Tr= 1H	91,2	0,0994	1,5026	1,3704	50,26	31,22	90,5
Tr=1,5H	91,2	0,0994	1,5015	1,3694	49,96	30,86	90,5

Tabela 19 - Dados necessários ao cálculo do R18% na sequência E-O-P-A.

Amostra	TMS (%)	C _{SFA} (N)	m _{amostra} (g±0,0001)	m _{amostra_seca} (g±0,0001)	V _{SFA_branco} (mL)	V _{SFA_amostra} (mL)	R18 (%)
T=50 °C	90,6	0,0994	1,5005	1,3595	49,84	40,80	95,5
T=70 °C	88,5	0,0994	1,5072	1,3339	50,42	42,24	95,8
T=90 °C	76,5	0,0994	1,5065	1,1525	50,96	41,04	94,1
pH=1,5	80,9	0,1012	1,5080	1,2200	49,76	41,26	95,2
pH=3,0	91,4	0,0994	1,5081	1,3784	49,88	39,32	94,8
Tr= 1H	91,2	0,0994	1,5052	1,3727	49,88	39,88	95,0
Tr=1,5H	91,2	0,0994	1,5021	1,3699	49,88	39,62	94,9

B.4. Teor de Pentosanas

Tabela 20 - Dados necessários ao cálculo do teor de pentosanas nos estágios processuais da Caima.

Amostra	TMS (%)	m _{amostra} (g±0,0001)	m _{amostra_seca} (g±0,0001)	Abs630	Xilana (mg)	P (%)
928	91,4	1,5061	1,3766	1,755	67,890	4,9
Estágio E	86,4	1,5122	1,3065	1,094	42,503	3,3
Estágio O	91,5	1,5130	1,3844	1,188	46,113	3,3
Estágio P	91,3	1,5064	1,3753	1,099	42,695	3,1
Folha	92,2	1,5063	1,3888	1,036	40,275	2,9

Tabela 21 - Dados necessários ao cálculo do teor de pentosanas na sequência E-O-A-P.

Amostra		TMS (%)	m amostra (g±0,0001)	m amostra_seca (g±0,0001)	Abs630	Xilana (mg)	P (%)
T=50°C	Estágio A	90,5	1,5046	1,3617	0,962	37,433	2,7
	Estágio P	91,6	1,5042	1,3778	0,988	38,432	2,8
T=70°C	Estágio A	91	1,5040	1,3686	1,059	41,159	3,0
	Estágio P	91,5	1,5070	1,3789	0,958	37,280	2,7
T=90°C	Estágio A	90,5	1,5046	1,3617	1,064	41,351	3,0
	Estágio P	93,0	1,5030	1,3978	1,190	46,190	3,3
pH=1,5	Estágio A	91,0	1,5019	1,3667	0,992	38,586	2,8
	Estágio P	92,0	1,5045	1,3841	1,058	41,120	3,0
pH=3,0	Estágio A	92,0	1,5098	1,3890	1,093	42,465	3,1
	Estágio P	92,0	1,5045	1,3841	1,015	39,469	2,9
Tr=1H	Estágio A	92,0	1,5066	1,3861	1,036	40,275	2,9
	Estágio P	92,0	1,5014	1,3813	1,097	42,618	3,1
Tr=1,5H	Estágio A	92,2	1,5076	1,3900	1,101	42,772	3,1
	Estágio P	92,3	1,5013	1,3857	0,908	35,359	2,6

Tabela 22 - Dados necessários ao cálculo do teor de pentosanas na sequência E-O-P-A.

Amostra	TMS (%)	m amostra (g±0,0001)	m amostra_seca (g±0,0001)	Abs630	Xilana (mg)	P (%)
T=70° C	93,0	1,5035	1,3983	0,990	38,509	2,8
T=90°C	91,0	1,5039	1,3685	0,920	35,820	2,6
pH=1,5	80,9	1,5089	1,2207	1,033	40,160	3,3
pH=3,0	91,4	1,5126	1,3825	1,077	41,850	3,0
Tr=1H	91,2	1,5029	1,3706	1,084	42,119	3,1
Tr=1,5H	91,2	1,5004	1,3684	0,967	37,625	2,7

B.5. Número de Cobre

Tabela 23 - Dados necessários ao cálculo do número de cobre nos estágios processuais da Caima.

Amostra	m amostra (g±0,0001)	TMS (%)	m amostra seca (g±0,0001)	C KMnO4 (N)	V Branco (mL)	V Amostra (mL)	Nº Cobre
928	1,0059	91,4	0,9194	0,01	3,0	26,5	1,6
Estágio E	1,0003	86,4	0,8643	0,01	3,0	15,6	0,92
Estágio O	1,0263	91,5	0,9391	0,01	3,0	16,7	0,93
Estágio P	1,0055	91,3	0,9180	0,01	2,7	16,9	0,98
Folha	1,0389	92,2	0,9579	0,01	3,0	23,2	1,4

Tabela 24 - Dados necessários ao cálculo do número de cobre na sequência E-O-A-P.

Amostra		$m_{amostra}$ ($g \pm 0,0001$)	TMS (%)	$m_{amostra_seca}$ ($g \pm 0,0001$)	C_{KMnO4} (N)	V Branco (mL)	V Amostra (mL)	Nº Cobre
T=50°C	Estágio A	1,0224	90,5	0,9253	0,01	2,7	17,4	1,0
	Estágio P	1,0504	91,6	0,9622	0,01	2,7	21,7	1,3
T=70°C	Estágio A	1,0300	89,0	0,9167	0,01	2,7	21,2	1,3
	Estágio P	1,0400	91,5	0,9516	0,01	2,7	20,8	1,2
T=90°C	Estágio A	1,0251	85,0	0,8713	0,01	2,7	20,3	1,3
	Estágio P	1,0881	89,6	0,9749	0,01	2,7	21,7	1,2
pH=1,5	Estágio A	1,0323	86,5	0,8929	0,01	2,7	23,3	1,5
	Estágio P	1,0968	88,0	0,9652	0,01	2,7	23,5	1,4
pH=3,0	Estágio A	1,0603	87,7	0,9299	0,01	2,3	19,8	1,2
	Estágio P	1,0610	90,9	0,9644	0,01	2,3	19,8	1,2
Tr=1H	Estágio A	1,0081	91,3	0,9204	0,01	2,3	21,4	1,3
	Estágio P	1,0032	92,0	0,9229	0,01	2,3	18,0	1,1
Tr=1,5H	Estágio A	1,0162	92,1	0,9359	0,01	2,3	20,5	1,2
	Estágio P	1,0110	92,1	0,9311	0,01	2,3	19,4	1,2

Tabela 25 - Dados necessários ao cálculo do número de cobre na sequência E-O-P-A.

Amostra	$m_{amostra}$ ($g \pm 0,0001$)	TMS (%)	$m_{amostra_seca}$ ($g \pm 0,0001$)	C_{KMnO4} (N)	V Branco (mL)	V Amostra (mL)	Nº Cobre
T=50°C	1,0248	90,6	0,9285	0,01	2,7	16,2	0,9
T=70°C	0,9800	88,5	0,8673	0,01	2,7	16,5	1,0
T=90°C	1,0306	91,8	0,9461	0,01	2,7	19,2	1,1
pH=1,5	1,0131	80,6	0,8166	0,01	2,7	19,0	1,3
pH=3,0	1,0751	91,4	0,9826	0,01	2,7	21,0	1,2
Tr=1H	1,0592	91,2	0,9660	0,01	2,7	15,5	0,8
Tr=1,5H	1,0405	91,2	0,9489	0,01	2,7	15,5	0,9

Apêndice C – Análise complementar ao estudo realizado

- **Filtrabilidade e número de cobre**

Na tabela 27, encontram-se os resultados referentes aos parâmetros de qualidade do número de cobre e filtrabilidade.

Tabela 26 - Resultados obtidos referentes à filtrabilidade e número de cobre nos estágios processuais da pasta solúvel.

Parâmetro de qualidade	DPA 928	Estágio E	Estágio O	Estágio P	Folha
Nº Cobre	1,6	0,92	0,93	0,98	1,4
Filtrabilidade	Não filtrou	Não filtrou	Não filtrou	37 s	51 s

É de notar relativamente à filtrabilidade o facto de apenas começar a filtrar no estágio P, sendo que na folha final, o resultado é de 51 s, indo assim de encontro ao valor obtido da reatividade pelo método de *Fock*.

Relativamente ao número de cobre, é de recordar que este mede o conteúdo de carbonilos durante o processo de cozimento e branqueamento. Sendo que, quanto maior for o número de carbonilos formados, maior poderá ser a degradação e deterioração da pasta. É por isso preferível manter o número de cobre o mais baixo possível. O valor final da folha ronda o valor de 1,4.

- **Micro-Kappa na sequência E-O-A-P**

Na Figura 33, está representado o efeito da lavagem ácida e conseqüentemente o efeito da etapa de branqueamento à pasta no parâmetro de qualidade de Micro-Kappa.

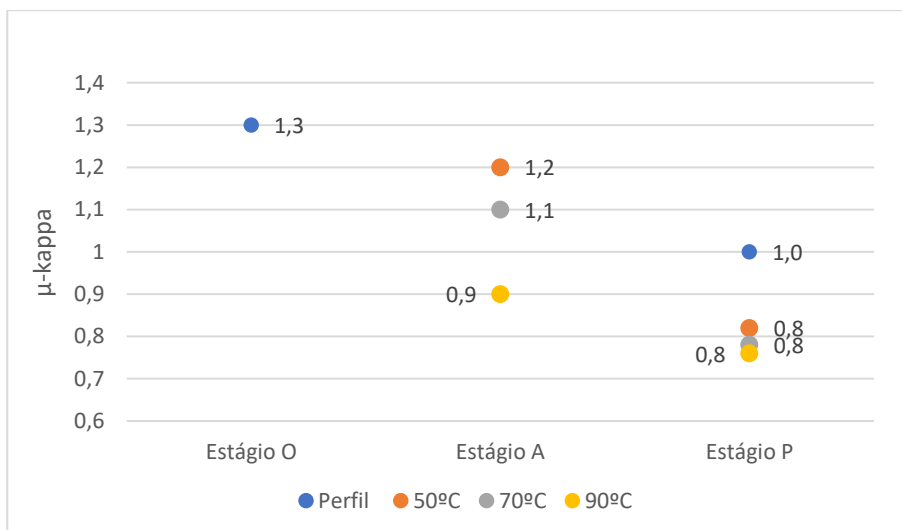


Figura 38 - Representação do valor de micro-kappa com a influência da temperatura na sequência E-O-A-P.

Na Figura 34, está representado o efeito do pH na etapa de lavagem ácida e consequentemente da etapa de branqueamento no parâmetro de qualidade micro-kappa.

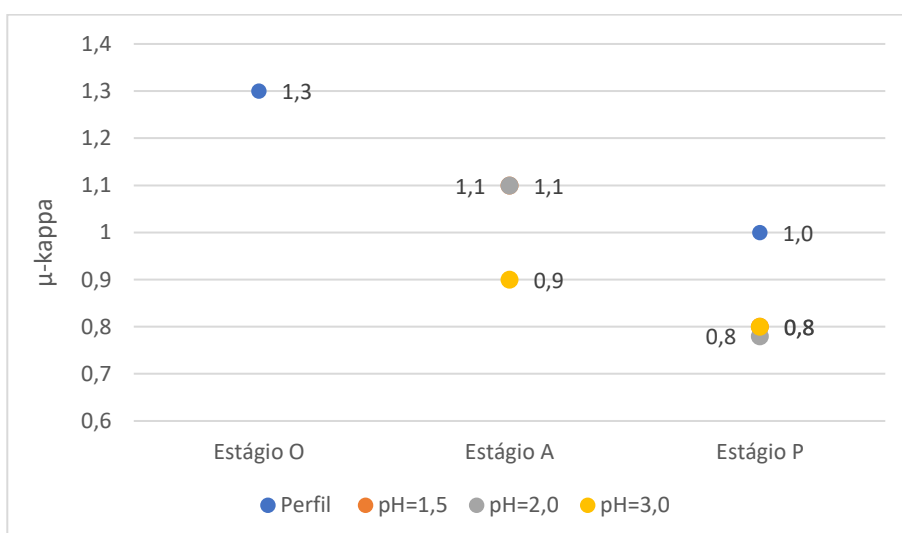


Figura 39 - Representação do valor de micro-kappa com a influência do pH na sequência E-O-A-P.

Na Figura 35, está representado o efeito do tempo de residência da etapa de lavagem ácida e consequentemente da etapa de branqueamento no parâmetro de qualidade de micro-Kappa.

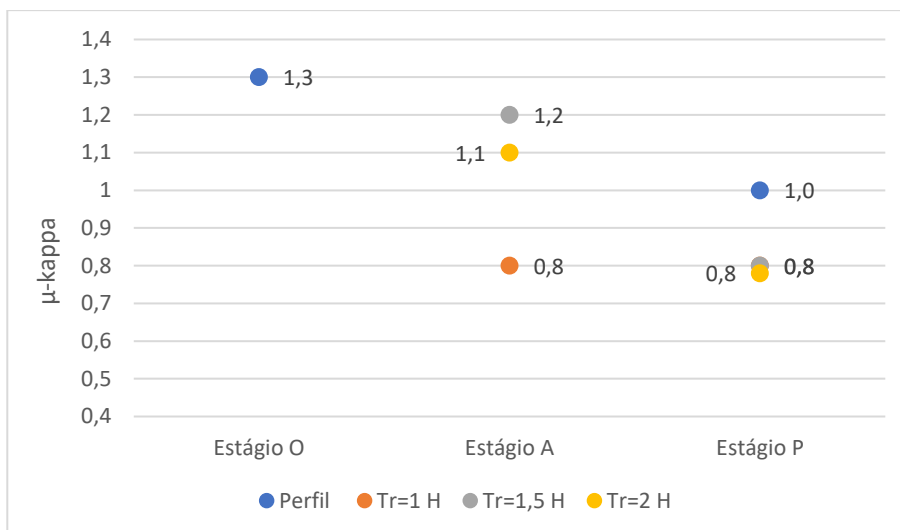


Figura 40 - Representação do valor de micro-kappa com a influência do tempo de residência na sequência E-O-A-P.

Ao observar as Figuras 33,34 e 35, observa-se que existe uma diminuição do valor de micro-kappa para 0,8 relativamente ao perfil traçado. Os dados obtidos demonstram que a lavagem ácida tem um efeito positivo relativamente a este parâmetro, indicando uma boa deslenhificação ou porventura uma remoção dos ácidos hexenurónicos da pasta celulósica. A nível do efeito da temperatura, pH e tempo de residência não se observa diferenças significativas nos resultados obtidos.

- **Teor de pentosanas na sequência E-O-A-P**

Nas Figuras 36,37 e 38 está representado o efeito da temperatura, pH e tempo de residência respetivamente nas etapas de lavagem ácida e posterior simulação do estágio de branqueamento da pasta solúvel.

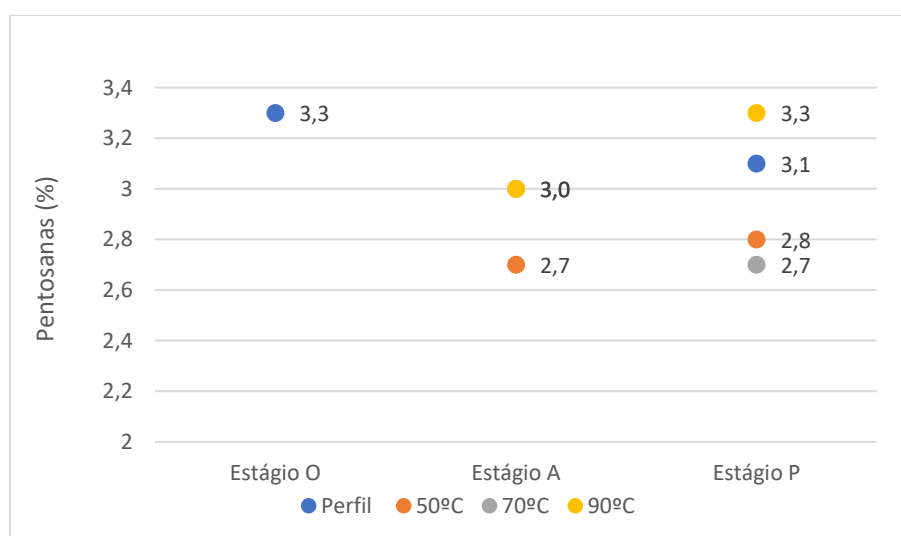


Figura 41 - Representação do efeito da temperatura no teor de pentosanas na sequência E-O-A-P.

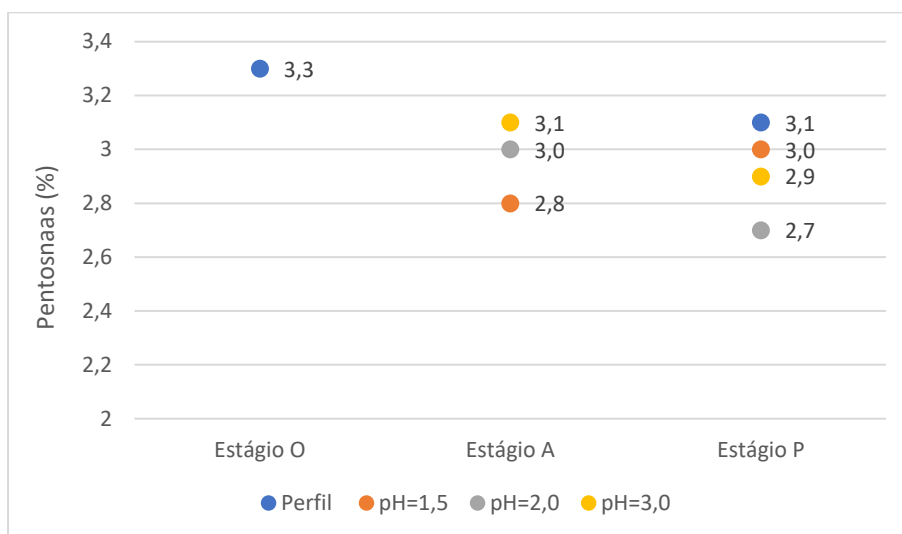


Figura 42 - Representação do efeito do pH da reação no teor de pentosanas na sequência E-O-A-P.

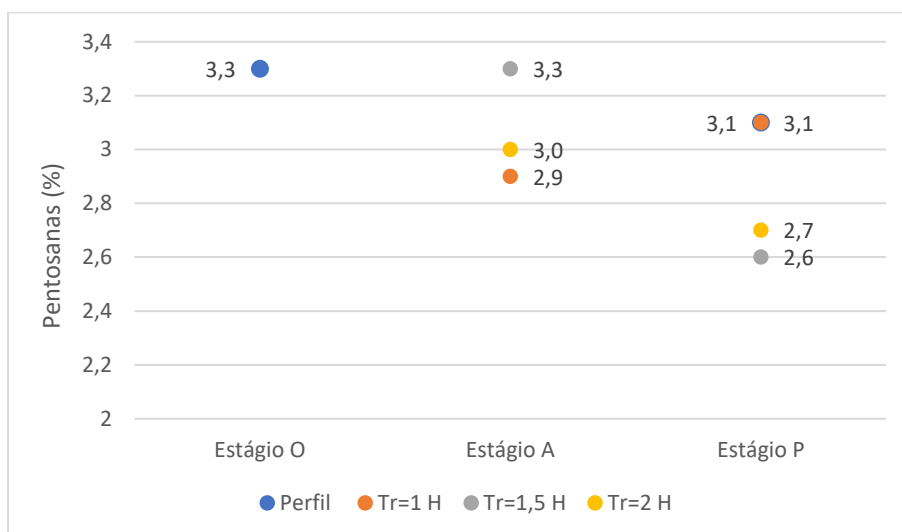


Figura 43 - Representação do efeito do tempo de residência no teor de pentosanas na sequência E-O-A-P.

Observando as Figuras 36, 37 e 38 observa-se um efeito positivo neste parâmetro de qualidade, notando-se uma clara descida do valor de pentosanas no estágio P após a realização da etapa de lavagem ácida. A hidrólise ácida irá ter um efeito positivo na remoção das hemiceluloses.

- **Filtrabilidade, número de cobre e grau de brancura na sequência E-O-A-P**

Tabela 27 - Dados relativos à filtrabilidade, brancura e número de cobre na sequência E-O-A-P.

	Temperatura					
	50 °C		70 °C		90 °C	
	Estágio A	Estágio P	Estágio A	Estágio P	Estágio A	Estágio P
Filtrabilidade (s)	NF	NF	56	54	20	16
Brancura (%)	89,2	91,5	88,4	90,6	88,2	89,5
Nº Cobre	1,0	1,3	1,3	1,2	1,3	1,2

- **Sequência E-O-P-A**

Na tabela 29, estão representados os parâmetros de qualidade: filtrabilidade, grau de brancura, número de cobre, índice kappa e teor de pentosanas. Estes dados dizem respeito ao estudo efetuado na sequência E-O-P-A.

Tabela 28 - Dados relativos à filtrabilidade, nº de cobre, brancura, índice kappa e pentosanas na sequência E-O-P-A.

	Temperatura (°C)			pH		Tempo de residência (h)	
	50	70	90	1,5	3	1	1,5
Filtrabilidade (s)	9	9	14	2	24	30	2
Brancura (%)	92,6	91,4	90,8	91,2	91,5	91,7	91,4
Nº Cobre	0,92	1,0	1,1	1,3	1,2	0,82	0,86
Índice-kappa	0,9	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Pentosanas (%)	3,1	2,8	2,6	3,2	3,0	2,6	2,7