



**Cristiana
Simões Cruz**

**Efeito hiperbárico na deslenhificação da pasta
com oxigénio**



**Cristiana
Simões Cruz**

**Efeito hiperbárico na deslenhificação da pasta
com oxigénio**

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, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e do Investigador Auxiliar Doutor Jorge Manuel Alexandre Saraiva do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais e irmão

o júri

Presidente

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

Prof. Doutor Dmitry Victorovich Evtugin
Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Jorge Manuel Alexandre Saraiva
Investigador Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Eng. José Luís Amaral
Diretor de I&D tecnológico do Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ)

Eng. António Fernando dos Santos Prates
Responsável do Departamento Laboratório e Ambiente da Companhia de Celulose do Caima, S.A

“Interesso-me pelo futuro, porque é lá que vou passar o resto da minha vida.” (Charles Kettering)

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a orientação prestada pelo Professor Doutor Dmitry Evtuyugin e Professor Jorge Saraiva pelo conhecimento transmitido, disponibilidade, boa disposição e apoio.

Agradeço também ao Eng. Alexandre Gaspar e Eng. José Amaral pela simpatia e forma como me receberam e integraram no RAIZ.

A todos os técnicos do laboratório do RAIZ, em especial ao Sr. Sousa Pinto e ao Sr. José Carlos, pela boa disposição, disponibilidade e apoio prestado na execução experimental deste trabalho.

À Celbi, Celulose Beira Industrial, S.A., pela pasta *kraft* disponibilizada para a elaboração deste estudo.

À Frubaça, Cooperativa de Hortofruticultores, pela pressurização de amostras.

Ao Departamento de Química da Universidade de Aveiro pelas condições disponibilizadas e aos colegas de laboratório Sónia Prozil e Joana Mendes pelo apoio ao longo deste trabalho. À Liliana Fidalgo e ao Mauro Santos agradeço a disponibilidade no equipamento de alta pressão.

Um obrigado muito especial aos meus amigos e colegas de curso que estiveram sempre comigo e me ajudaram a acreditar que tudo é possível quando nos dedicamos.

Por fim, e como não podia deixar de ser, agradeço à minha família pela presença e confiança que sempre demonstraram, em especial aos meus pais, irmão e avós.

Palavras-chave

Eucalyptus globulus, pasta kraft, tratamento hiperbárico, deslenhificação com oxigênio, propriedades físico-mecânicas

Resumo

O branqueamento faz parte do processo de fabrico de pasta para papel. Contudo, este é um processo complexo que exige um elevado consumo de reagentes, contribuindo significativamente para os elevados custos da produção de pastas. A implementação de um estágio de oxigênio no processo de branqueamento diminui não só os custos processuais mas também o nível de segurança ambiental. No entanto, a eficiência deste processo de deslenhificação é relativamente baixa, afetando as propriedades físicas da pasta. De modo a melhorar a aptidão da deslenhificação de pasta kraft, este trabalho teve o objetivo de avaliar o efeito do pré-tratamento hiperbárico de pasta crua na velocidade de deslenhificação num estágio de oxigênio e nos restantes estágios de branqueamento ECF numa sequência DEDD, bem como na qualidade final das pastas brancas.

Para atingir esses objetivos foi realizado um estudo comparativo do branqueamento entre uma pasta kraft de *Eucalyptus globulus* como padrão sem qualquer tipo de pré-tratamento e pastas pré-tratadas a pressões elevadas. Inicialmente, a nível laboratorial, foi efetuada uma avaliação prévia do efeito do pré-tratamento de pastas para estudar a deslenhificação destas com oxigênio a 400 MPa com diferentes tempos de pressurização. As amostras foram caracterizadas e verificou-se que o pré-tratamento teve um efeito positivo sobretudo quando pressurizadas a 400MPa durante 15 minutos, permitindo diminuir o índice kappa da pasta crua em cerca de 8% face à pasta padrão. Ao verificar este efeito, as pastas pré-tratadas foram avaliadas ao nível piloto, seguindo o estudo sequencial: deslenhificação com oxigênio; sequência DEDD e finalmente a análise das propriedades físico-mecânicas. Os resultados obtidos demonstraram que a deslenhificação é mais eficaz para pastas pré-tratadas a 550MPa durante 1,5 minutos. Após a sequência OD₀E₁D₁D₂, a brancura obtida foi 89,5% ISO. Em relação às propriedades físico-mecânicas, as pastas foram refinadas a 2000 rotações PFI e verificou-se que a pasta tratada por hiper-pressão a 550MPa durante 10 minutos apresenta melhorias significativas em algumas propriedades, nomeadamente na rugosidade, rasgamento e nas ligações entre as fibras. No entanto, a pasta pré-tratada a 400MPa durante 15 minutos possui melhores propriedades físico-mecânicas, sendo mais resistente à tração e ao rebentamento.

Keywords

Eucalyptus globulus, kraft pulp, hyperbaric treatment, oxygen delignification, physical and mechanical properties

Abstract

Wood pulp bleaching is part of the paper pulp making process. It is, however, a complex process which requires high quantities of reagents, strongly contributing for higher prices on the pulp production. The implementation of an oxygen phase in the bleaching process decreases not only process costs but also the environmental security level. However, the efficiency of the delignification process is relatively low, which affects pulp's physical properties. In order to improve delignification capability of the kraft pulp, this work has the purpose of evaluating the effect of a hyperbaric pre-treatment of the raw pulp in the delignification velocity on an oxygen stage and on the remaining stages of ECF bleaching, with a DEDD sequence, as well as the final quality of bleached pulps.

To achieve these goals, a comparative bleaching study between an *Eucalyptus globulus* kraft pulp as pattern without any pre-treatment and *Eucalyptus globulus* pre-treated at high pressures. Initially, at laboratorial level, a previous evaluation of pre-treatment effect on *Eucalyptus globulus* pulps was made to study their delignification with oxygen at 400 MPa with different times of pressurization. The samples were characterized and found that pre-treatment had a positive effect especially when pressurized at 400 MPa for 15 minutes allowing reduce the kappa index of unbleached pulp by about 8% compared to pattern pulp. By checking this effect, pre-treated pulps were evaluated at pilot level, following the sequential study: delignification with oxygen, DEDD sequence and, finally, analysis of physical and mechanical properties. The results demonstrated that delignification is more effective for pretreated pulps at 550 MPa and 1,5 minutes. After OD₀E₁D₁D₂, the brightness obtained was 89.5% ISO. In relation to the physical and mechanical properties, the pulps were refinated at 2000 rpm PFI equipment and found that pulp treated by high-pressure at 550MPa during 10 minutes present significative improvements on some properties, normally, roughness, tear strength and in the linkages between fibers. However, pretreated pulp at 400MPa during 15 minutes denote better physical and mechanical properties being more resistant to traction and to disruption.

Índice geral

| | |
|---|-----------|
| Índice geral..... | xv |
| Índice de Figuras..... | xix |
| Índice de Tabelas..... | xxi |
| Abreviaturas e Simbologias..... | xxiii |
| Introdução..... | 1 |
| Capítulo 1. Revisão Bibliográfica..... | 3 |
| 1.1. A indústria de pasta e papel em Portugal..... | 3 |
| 1.2. Produção de pasta para papel..... | 3 |
| 1.2.1. Processos de cozimento da madeira..... | 5 |
| 1.3. Processo kraft ou processo ao sulfato..... | 6 |
| 1.3.1. Reações da lenhina no <i>cozimento kraft</i> | 8 |
| 1.3.2. Reações dos polissacarídeos no cozimento <i>kraft</i> | 8 |
| 1.4. Branqueamento..... | 9 |
| 1.4.1. Sequências de branqueamento..... | 10 |
| 1.4.2. Branqueamento com dióxido de cloro..... | 12 |
| 1.4.3. Deslenhificação com oxigénio..... | 13 |
| 1.4.4. Limitações da deslenhificação com oxigénio..... | 14 |
| 1.4.5. Reações da lenhina na deslenhificação com oxigénio..... | 16 |
| 1.4.6. Reações dos polissacarídeos na deslenhificação com oxigénio..... | 18 |
| 1.4.7. Cinética da deslenhificação..... | 20 |
| 1.4.8. Cinética da degradação dos polissacarídeos..... | 21 |
| 1.5. Parâmetros de qualidade da pasta..... | 22 |
| 1.5.1. Ácidos hexenurónicos (HexA)..... | 22 |
| 1.5.2. Índice <i>kappa</i> (IK)..... | 23 |
| 1.5.3. Viscosidade intrínseca..... | 23 |
| 1.6. Propriedades físico-mecânicas e refinação da pasta..... | 24 |
| 1.7. Tratamento hiperbárico..... | 25 |
| 1.7.1. O sistema de alta pressão..... | 26 |
| 1.7.2. Impacto da alta pressão na fibra celulósica e fenómeno hornificação..... | 27 |
| Capítulo 2. Metodologia experimental..... | 29 |

| | |
|--|-----------|
| 2.1. Matéria-prima..... | 29 |
| 2.2. Tratamento hiperbárico (HPP)..... | 30 |
| 2.3. Sequências de branqueamento..... | 31 |
| 2.3.1. <i>Deslenhificação com oxigênio</i> | 31 |
| 2.3.2. <i>Preparação do dióxido de cloro</i> | 32 |
| 2.3.3. <i>Sequência de branqueamento realizada</i> | 34 |
| 2.4. Caracterização química da pasta | 36 |
| 2.4.1. <i>Determinação do teor de humidade da pasta crua</i> | 36 |
| 2.4.2. <i>Determinação do índice kappa (IK)</i> | 37 |
| 2.4.3. <i>Determinação da viscosidade intrínseca das pastas</i> | 38 |
| 2.4.4. <i>Determinação dos ácidos hexenurónicos (HexA)</i> | 38 |
| 2.4.5. <i>Determinação dos metais</i> | 39 |
| 2.4.6. <i>Determinação dos açúcares neutros</i> | 40 |
| 2.5. Aptidão papelreira | 41 |
| 2.5.1. <i>Determinação da brancura</i> | 41 |
| 2.5.2. <i>Determinação da reversão da brancura</i> | 41 |
| 2.5.3. <i>Propriedades físico-mecânicas das pastas</i> | 43 |
| Capítulo 3. Resultados e discussão | 45 |
| 3.1. Caracterização global da pasta crua | 45 |
| 3.2. Avaliação inicial do efeito do pré-tratamento hiperbárico na deslenhificação da pasta kraft com oxigênio..... | 46 |
| 3.3. Avaliação do efeito do pré-tratamento hiperbárico no reator piloto..... | 47 |
| 3.3.1. <i>Estágio de oxigênio (O)</i> | 48 |
| 3.3.2. <i>Branqueamento $D_0E_1D_1D_2$</i> | 50 |
| 3.4. Análise das propriedades papelreiras | 54 |
| 3.4.1. Propriedades de resistência mecânica | 56 |
| 3.4.2. <i>Propriedades físicas estruturais</i> | 58 |
| 3.4.3. Propriedades óticas | 59 |
| Capítulo 4. Conclusões | 61 |
| Referências bibliográficas | 63 |
| Anexos | 67 |
| Exemplos de cálculo | 67 |
| Determinação do índice kappa (IK) | 67 |

| | |
|---|----|
| Determinação da viscosidade intrínseca | 68 |
| Determinação dos ácidos hexenurónicos (HexA)..... | 68 |
| Tabelas auxiliares..... | 69 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 - Sequência geral de operações da produção de papel. | 4 |
| Figura 1.2 - Ciclo simplificado do processo de cozimento kraft. | 6 |
| Figura 1.3 - Representação esquemática da reação de peeling e de stopping. | 9 |
| Figura 1.4 – Fluxograma simplificado da deslenhificação com oxigênio. | 14 |
| Figura 1.5 - Espécies reativas formadas na redução gradual do oxigênio. | 15 |
| Figura 1.6 - Transferência de massa na deslenhificação com oxigênio. | 16 |
| Figura 1.7 - Reações principais do início da deslenhificação com oxigênio. | 17 |
| Figura 1.8 - Reações intermédias dos hidroperóxidos que formam o oxirano (A), ácido mucónico (B) e estruturas de carbonilo (C). | 18 |
| Figura 1.9 - Oxidação e degradação da cadeia de celulose. | 19 |
| Figura 1.10 - Mecanismo para a formação de ácido hexenurónico proposto por Clayton. | 22 |
| Figura 1.11 - Aplicação da alta pressão por compressão direta. | 26 |
| Figura 1.12 - Aplicação da alta pressão por compressão indireta. | 27 |
| Figura 2.1 - Pasta crua de <i>Eucalyptus globulus</i> | 29 |
| Figura 2.2 - Reator PARR 4843. | 31 |
| Figura 2.3 - Reator piloto QUANTUM. | 31 |
| Figura 2.4 - Montagem experimental para a produção de dióxido de cloro. | 32 |
| Figura 2.5 - Interior do banho termostatizado com o saco plástico. | 35 |
| Figura 2.6 - Evolução da brancura desde a pasta crua até ao final da sequência OD ₀ E ₁ D ₁ D ₂ | 36 |
| Figura 2.7 - Tratamento térmico para reversão da brancura. | 42 |
| Figura 2.8 - Refinador laboratorial PFI. | 43 |
| Figura 2.9 - Medidor do grau Schopper-Riegler (°SR). | 43 |
| Figura 3.1 - Teor de metais antes e após a deslenhificação com oxigênio. | 49 |
| Figura 3.2 – Desenvolvimento da brancura ISO após cada estágio de dióxido de cloro da sequência OD ₀ E ₁ D ₁ D ₂ | 50 |
| Figura 3.3 - Representação esquemática das microfibrilas da celulose quando submetidas a tratamento hiperbárico em diferentes tempos de pressurização. | 51 |
| Figura 3.4 - Variação dos da viscosidade intrínseca após o estágio de oxigênio e após a sequência ODEDD. | 52 |
| Figura 3.5 - Variação dos ácidos hexenurónicos após a deslenhificação com oxigênio e após o estágio ODEDD. | 53 |
| Figura 3.6 - Índice de retenção de água nas pastas brancas. | 55 |
| Figura 3.7 - Índice de tração das pastas brancas. | 56 |
| Figura 3.8 - Índice de rasgamento das pastas brancas. | 56 |
| Figura 3.9 - Índice de rebentamento das pastas brancas. | 56 |
| Figura 3.10 - Ligações internas (Scott) das pastas brancas. | 56 |
| Figura 3.11 - Zero Span seco e húmido das pastas brancas não refinadas. | 57 |
| Figura 3.12 - Índice de mão das pastas brancas. | 58 |
| Figura 3.13 - Resistência ao ar Gurley das pastas brancas. | 58 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.14 - Rugosidade ao ar Bendtsen das pastas brancas. | 58 |
| Figura 3.15 - Opacidade das pastas brancas. | 59 |
| Figura 3.16 - Coeficiente de dispersão de luz das pastas brancas. | 59 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1.1 – Processos de obtenção da pasta celulósica | 5 |
| Tabela 1.2 - Agentes de branqueamento usados nas sequências ECF e TCF. | 11 |
| Tabela 2.1 – Parâmetros do equipamento High-Pressure U33..... | 30 |
| Tabela 2.2 – Condições operatórias dos estágios de oxigênio (O), dióxido de cloro (D) e de extração alcalina (E) na sequência OD ₀ E ₁ D ₁ D ₂ | 34 |
| Tabela 2.3 - Propriedades físico-mecânicas das pastas..... | 44 |
| Tabela 3.1 - Caracterização química da pasta crua. | 45 |
| Tabela 3.2 - Caracterização química da pasta crua com e sem pré-tratamento hiperbárico, após a deslenhificação com oxigênio. | 46 |
| Tabela 3.3 - Caracterização das pastas cruas após o estágio de oxigênio no reator piloto. | 48 |
| Tabela 3.4 - Caracterização das pastas relativamente ao seu envelhecimento. | 53 |
| Tabela 3.5 - Drenabilidade das pastas (°SR). | 54 |
| Tabela A.1 - Registo de massas para determinação de metais | 69 |
| Tabela A.2 - Concentração de metais na pasta crua | 69 |
| Tabela A.3 - Concentração de metais na pasta após deslenhificação com oxigênio..... | 69 |
| Tabela A.4 - Estudos de branqueamento | 70 |
| Tabela A.5 - Ensaio físico-mecânico realizados às pastas brancas após sequência ODEDD | 71 |

Abreviaturas e Simbologias

| | |
|----------|--|
| A | Absorvância |
| AOX | Compostos orgânicos clorados |
| C.E.D.L. | Coefficiente específico de dispersão de luz |
| CBO | Carência bioquímica de oxigênio |
| CED | Cupri-etilenodiamina |
| CQO | Carência química de oxigênio |
| CTMP | Quimiotermodinâmica |
| D | Estágio de dióxido de cloro |
| E | Estágio de extração alcalina |
| Ea | Energia de ativação |
| ECF | Livre de cloro elementar |
| HDPE | Polietileno de alta densidade |
| HexA | Ácidos hexenurônicos |
| HPP | Tratamento hiperbárico hidrostático e isostático |
| IK | Índice <i>kappa</i> |
| IPC | Plasma acoplado indutivamente |
| ISO | Organização internacional de normalização |
| k | Constante cinética |
| Lr | Teor de lenhina residual |
| MeGlc | Metilglucorônico |
| m_n | Peso molecular |
| NSSC | Semi-químico neutral sulfito |
| O | Estágio de oxigênio |
| °SR | Grau de Shopper-Riegler |
| P_0 | Pressão parcial de oxigênio |
| PAPE | Poliamida e polietileno |
| R | Constante dos gases ideais |
| T | Temperatura |
| t | tempo |
| T | Temperatura |
| TCF | Totalmente livre de cloro |
| TMP | Termomecânico |
| t_p | Tempo de pressurização |
| W | Teor de humidade |
| WRV | Índice de retenção de água |
| η | Viscosidade intrínseca |

Introdução

Em Portugal, o *Eucalyptus globulus* é a espécie de madeira de folhosas mais utilizada para a produção de papel para impressão e escrita, uma vez que apresentam um crescimento rápido, entre 8 a 12 anos, e dominam grande parte do território português [1].

Morfologicamente, o *Eucalyptus globulus* apresenta fibras curtas e paredes celulares de espessura elevada. Além disso, contém uma elevada quantidade de celulose e um baixo teor de lenhina. Durante o seu processamento ocorre baixo consumo de reagentes químicos, diminuindo significativamente os investimentos e custos associados. Por todas estas características, esta matéria-prima é muito competitiva na indústria papelreira, uma vez que origina pastas de alto rendimento e papel com excelentes propriedades físico-mecânicas [2].

O objetivo do branqueamento de pastas é aumentar o nível de brancura proveniente do cozimento da madeira para produzir papel. No entanto, este é considerado um processo muito dispendioso devido ao elevado consumo de reagentes químicos. Os ácidos hexenurónicos (HexA) presentes em grande quantidade nas pastas *kraft* não branqueadas são os responsáveis pelo elevado consumo, tendo influência na eficiência do processo de branqueamento, bem como na reversão da brancura do papel [3].

Para otimizar o processo, a implementação de um estágio de oxigénio no branqueamento demonstra ser uma alternativa ao produzir pastas de qualidade e rendimento equivalentes a sequências de branqueamento convencionais, reduzindo não só os custos mas também o nível de poluição de águas. Contudo, a difusividade dos reagentes durante a deslenhificação com oxigénio é baixa, afetando a eficiência de deslenhificação da pasta. Para melhorar as condições da deslenhificação com oxigénio, bem como as propriedades físico-mecânicas das pastas brancas, surgiu a ideia de submeter as pastas cruas a um pré-tratamento de alta pressão de modo a avaliar o seu efeito neste processo.

O tratamento hiperbárico tem sido muito desenvolvido em diversas áreas, inclusivamente na indústria alimentar para preservação dos alimentos. Na atualidade, a aplicação desta tecnologia estendeu-se à área do papel na qual se tem verificado que ao sujeitar a pasta de *Eucalyptus globulus* a altas pressões, esta permite a melhor acessibilidade e penetração de água e reagentes químicos ao interior das fibras,

favorecendo o seu nível de hidratação e conseqüentemente a ocorrência de reações dos componentes da pasta celulósica.

No presente estudo, aplicou-se o tratamento de alta pressão a pasta crua proveniente da Celulose Beira Industrial (Celbi) S.A.. O efeito hiperbárico foi testado nas várias etapas do processo de branqueamento, nomeadamente num primeiro estágio da deslenhificação da pasta com oxigénio e nos restantes estágios de branqueamento ECF da sequência DEDD. No final, as pastas brancas resultantes foram caracterizadas ao nível das suas propriedades físicas estruturais, óticas e de resistência mecânica.

Capítulo 1. Revisão Bibliográfica

1.1. A indústria de pasta e papel em Portugal

A indústria de pasta e papel tem um peso significativo na economia portuguesa, uma vez que é um setor estratégico que representa o 4º ramo exportador líquido, depois das indústrias têxtil, do couro e das madeiras. Esta contribui positivamente para o PIB industrial, apresentando condições objetivas de crescimento e expansão da sua atividade [4].

A atividade principal desta indústria está relacionada com as várias etapas do processo produtivo do papel, iniciando-se na produção de madeira, uma vez que é responsável pela gestão direta de cerca de 180.000 ha de floresta e posterior exploração, transformação em pasta e esta em diferentes tipos de papel. Utiliza essencialmente madeiras de resinosas e folhosas como matérias-primas, sendo o *Eucalyptus globulus* a espécie mais utilizada em Portugal para o fabrico de pasta de papel [5].

Na atualidade, Portugal é um dos maiores produtores mundiais de pasta *kraft* branqueada de eucalipto, sendo cerca de 40% desta utilizada em fábricas integradas de pasta e papel nacionais. Apresentando-se em 6º lugar na Europa, esta indústria produz cerca de 2,2 milhões de toneladas de pasta e 1,7 milhões de toneladas de papel e cartão por ano [6].

1.2. Produção de pasta para papel

A madeira de *Eucalyptus globulus* é a fonte de fibras celulósicas indicada para a produção de pasta para papel de alto rendimento, baixo custo e alta qualidade. Esta matéria-prima é maioritariamente constituída por celulose, hemiceluloses e lenhina, apresentando também em menor escala, os extratáveis e outras substâncias inorgânicas, como as cinzas [7, 8]. Estes constituintes têm influência nas várias etapas de produção de pasta celulósica.

A Figura 1.1 representa a sequência geral de operações desde a preparação da madeira, até à formação da folha de papel.

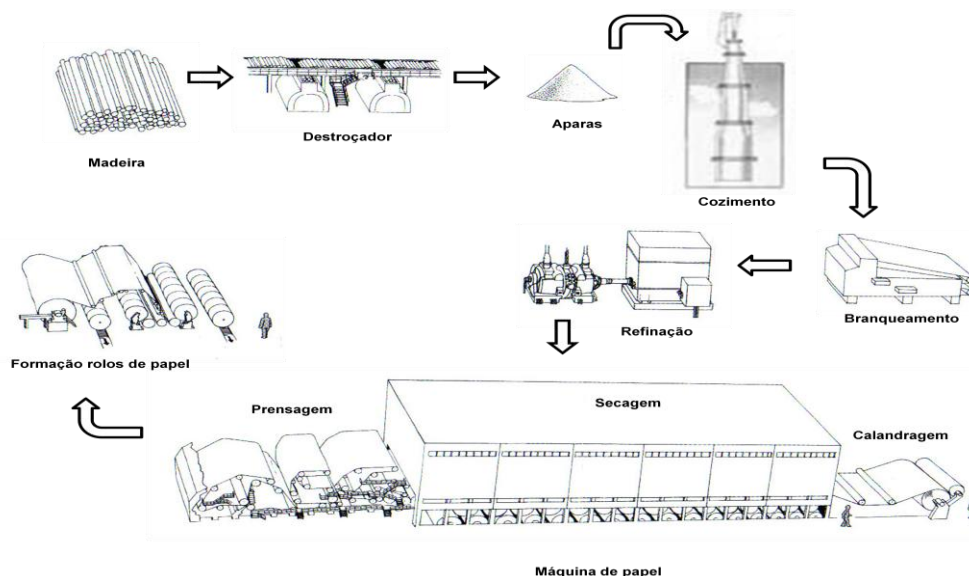


Figura 1.1 - Sequência geral de operações da produção de papel.

Inicialmente a madeira é lavada, descascada e destroçada em aparas de tamanhos pré determinados.

Esta deve ser descascada por vários motivos: a sua casca contém pouca quantidade de fibras o que originaria um maior consumo de reagentes químicos nas etapas de cozimento e branqueamento, ocuparia espaço útil nos digestores diminuindo a produtividade, dificultaria a lavagem e a depuração da pasta e diminuiria as propriedades físicas do produto final bem como o aspeto visual da pasta devido à deposição de impurezas “pitch” [7].

A madeira descascada é encaminhada para um destroçador, sendo reduzida a aparas, de modo a facilitar a penetração do licor de cozimento. As dimensões das aparas deverão obedecer a uma distribuição tão estreita quanto possível, de modo a promover um cozimento uniforme e gerar uma pasta homogénea, evitando desta forma um supercozimento dos menores e um subcozimento dos maiores.

Após a preparação da madeira, as aparas são depositadas em pilhas e são direcionadas para o processo de cozimento que tem o objetivo de separar as fibras celulósicas através da remoção da lenhina e de outras frações não celulósicas da madeira, dando início à produção de pasta. De modo a melhorar as propriedades óticas da pasta obtida, esta passa pelo processo de branqueamento e refinação antes de chegar à máquina de papel. As várias etapas deste processo são descritas detalhadamente neste trabalho.

1.2.1. Processos de cozimento da madeira

A pasta de papel é produzida a partir do cozimento da madeira e tem o principal objetivo de eliminar a lenhina (deslenhificação) e separar as fibras.

Existem diversos processos para obter a pasta celulósica dos quais se destacam os processos químicos, semiquímicos, quimiomecânicos e mecânicos (Tabela 1.1) [7].

Tabela 1.1 – Processos de obtenção da pasta celulósica [7].

| Processos | Rendimento das pastas (%) |
|---|---------------------------|
| Químicos | 35-65 |
| Sulfito ácido Bissulfito <i>kraft</i> Soda | |
| Semi-químicos | |
| NSSC Soda | |
| Quimiomecânicos | 85-95 |
| CTMP | |
| Mecânicos | 93-97 |
| TMP | |

Os processos mecânicos possuem elevado rendimento e baixo custo e exigem alto consumo de energia mecânica para romper as ligações entre as fibras. As pastas resultantes destes processos são coradas, difíceis de branquear e amarelecem rapidamente. A sua produção é feita essencialmente para obter papéis de resistência e durabilidade reduzida (papel de jornal, entre outros). Os processos quimiomecânicos resultam da combinação de tratamentos químicos, normalmente com sulfito de sódio a altas temperaturas e tratamentos mecânicos responsáveis pela desfibrilação [1, 7].

Os processos químicos envolvem rendimentos mais baixos devido à elevada deslenhificação. Utilizam energia térmica e reagentes químicos para degradar e remover a lenhina e produzem papéis de alta qualidade, mecanicamente resistentes e com brancuras elevadas (como por exemplo, papel de impressão e escrita). Estes processos dividem-se em alcalinos (sulfato ou *kraft* e soda) e ácidos (sulfito e bissulfito), sendo o processo *kraft* o mais relevante a nível mundial. Relativamente aos processos semi-

químicos, o mais utilizado é o neutral sulfito (NSSC) que utiliza o licor de cozimento do sulfito de sódio tamponizado com carbonato de sódio e neutraliza os ácidos orgânicos libertados pela madeira durante o cozimento [1, 7, 9].

1.3. Processo kraft ou processo ao sulfato

O cozimento da madeira pelo processo *kraft* é considerado como sendo o processo dominante e mais utilizado na produção da pasta e papel, uma vez que possui características mais vantajosas em relação ao processo sulfito. Este requer tempos de cozimento curtos, realizando-se em circuito parcialmente fechado, podendo processar qualquer tipo de madeira. Além disso, possibilita a recuperação dos produtos inorgânicos e aproveita a matéria orgânica rejeitada para produzir vapor e energia, minimizando as descargas para o meio ambiente [7, 10].

Na Figura 1.2 é apresentado um esquema geral do processo *kraft*.

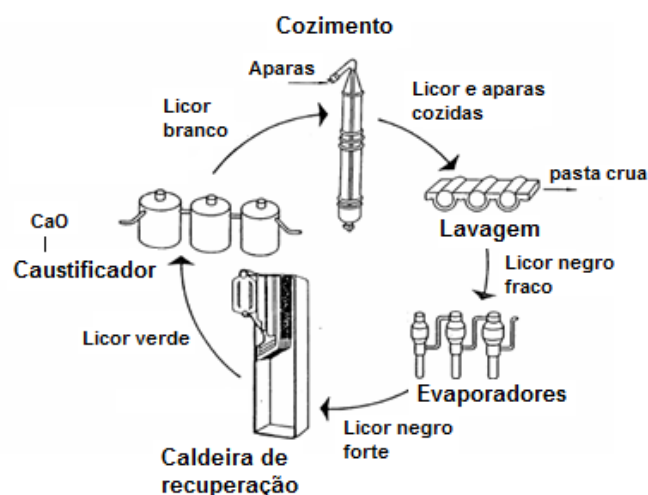
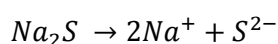
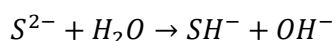


Figura 1.2 - Ciclo simplificado do processo de cozimento *kraft* (adaptado [11]).

O processo de produção de pasta crua ocorre após o pré-tratamento das aparas com vapor. Estas são descarregadas num digestor (contínuo ou descontínuo) e impregnadas no licor de cozimento que consiste numa solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na₂S), designada por licor branco. Os reagentes ativos neste licor são os iões OH⁻ e HS⁻ e são obtidos de acordo com as reações químicas seguintes:

**Equação 1.1****Equação 1.2****Equação 1.3**

O conteúdo do digestor deve ser aquecido por um permutador de calor, até uma temperatura pré-estabelecida, com o cuidado de controlar a pressão através da libertação dos gases [9].

O processamento dura entre 1 a 3 horas à pressão 800 kPa, o pH é superior a 12 e a temperatura varia entre 160 a 180°C, dependendo do tipo de madeira [10].

Durante o cozimento ocorre a separação das fibras da celulose e a lenhina é degradada e solubilizada (deslenhificação). Para isso ocorrer, o hidróxido de sódio reage com a lenhina para separar as fibras e o sulfureto de sódio protege as moléculas de hemicelulose, favorecendo a reação de deslenhificação. Os vapores que resultam desta fase são condensados num permutador de calor, onde a água é aquecida para posterior lavagem da pasta [7, 12].

No final deste processo, o conteúdo do digestor é descarregado sob pressão e as aparas da madeira cozidas (pasta *kraft*) e o licor negro resultantes são separados em lavadores. Este licor contém o material resultante da degradação e solubilização dos componentes da madeira e é constituído por uma mistura complexa de componentes orgânicos e inorgânicos, componentes fenólicos da lenhina, hidroxiácidos alifáticos que resultam da degradação alcalina dos polissacarídeos e em menor escala os extratáveis da madeira de compostos resultantes da sua degradação alcalina ou hidrolises.

A pasta *kraft* depois de lavada, passa por um crivo para remover os incozidos e os nós (que são reintroduzidos no digestor) e é encaminhada para o branqueamento ou para a máquina de papel [1, 13].

O licor negro é encaminhado para evaporadores, onde lhe é adicionado Na_2S para se tornar mais forte e posteriormente é enviado para a caldeira de recuperação, onde a queima deste permite a formação do “*smelt*” dos sais inorgânicos (Na_2CO_3 e Na_2S e outros) que são dissolvidos em água e formam o licor verde. O licor verde segue para um caustificador, depois passa por um clarificador e por um forno de cal de modo a formar o licor branco que será usado num ciclo seguinte. Portanto, nesta fase ocorre a reciclagem dos reagentes químicos, produz-se energia sob a forma de vapor de alta pressão, diminuindo as descargas de efluentes para o meio ambiente [9].

1.3.1. Reações da lenhina no cozimento kraft

Durante o cozimento *kraft* ocorre a quebra da lenhina em fragmentos menores, diminuindo o seu peso molecular que ao tornar-se mais hidrofílica, possibilita a sua libertação para o licor de cozimento. Esta fragmentação depende da clivagem das ligações éter (β e α -arílicas) da lenhina, uma vez que as suas ligações carbono-carbono são muito mais estáveis e difíceis de quebrar. As ligações α -arílicas são as que quebram mais facilmente, necessitando apenas de estar perante um meio alcalino. As ligações β -arílicas também quebram facilmente mas necessitam da presença de iões HS^- e de condições de operação mais exigentes. Sendo caracterizadas por diferentes formas de despolimerização da lenhina, estas reações agrupam-se em três fases distintas: a deslenhificação inicial, a deslenhificação principal e a deslenhificação residual ou final [7, 8, 14].

1.3.2. Reações dos polissacarídeos no cozimento kraft

Durante as etapas de deslenhificação inicial e final ocorrem perdas significativas de polissacarídeos. A reatividade destes compostos depende essencialmente da sua estrutura e da acessibilidade do licor de cozimento ao interior das aparas. A celulose ao apresentar um elevado grau de cristalinidade, baixa reatividade e maior insolubilidade, torna-se mais resistente que as hemiceluloses [8]. Os polissacarídeos sofrem várias reações que apesar de indesejadas, não se conseguem evitar, destacando-se as reações de *peeling* dos grupos terminais redutores (*peeling* primário) e a hidrólise alcalina das ligações glicosídicas e dos grupos acetilo. A reação de *peeling* refere-se à quebra gradual das cadeias de polissacarídeos por eliminação sucessiva do monómero redutor terminal da cadeia principal do polímero, podendo resultar na diminuição da cadeia de celulose em cerca de 50 a 60 unidades terminais, apesar de não afetar significativamente o seu grau de polimerização. Pelo contrário, esta reação diminui drasticamente o grau de polimerização das hemiceluloses [7, 14, 15].

A degradação imposta pelo *peeling* é interrompida pela reação de *stopping*, o que impede a remoção de mais monómeros do polissacarídeo através da formação de uma unidade terminal não redutora, ou seja, sem grupo redutor [7, 14, 15].

As reações de *peeling* e *stopping* podem ser observadas na Figura 1.3.

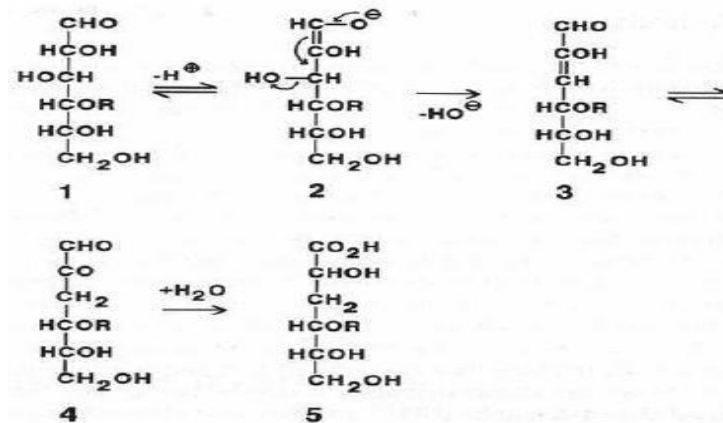


Figura 1.3 - Representação esquemática da reação de *peeling* e de *stopping* [7].

1.4. Branqueamento

Como a deslenhificação durante o cozimento não é completa devido à degradação dos polissacarídeos, no final deste processo obtêm-se pastas com tonalidade escura e daí a necessidade de as branquear. Os grupos cromóforos presentes na lenhina são os responsáveis pela coloração das pastas. Portanto, o branqueamento tem o objetivo de degradar ou remover estes compostos, de modo a obter pasta branca com as propriedades óticas desejadas para a produção de papel.

A brancura da pasta é implementada pela *International Organisation for Standardisation*, sendo chamada de “brancura ISO”. Para escolher a melhor tecnologia de branqueamento deve-se ter em conta aspetos como os custos, o consumo de químicos, a brancura e a estabilidade da mesma (apresentando ISO entre 90-92% e com 2% de reversibilidade), a qualidade da pasta e a refinação que esta sofreu, o rendimento do branqueamento, o consumo de água e o tratamento dos efluentes [16].

Inicialmente, o cloro elementar (Cl_2) era o agente químico utilizado para branquear as pastas uma vez que apresentava uma elevada seletividade com a lenhina em relação aos polissacarídeos. No entanto, devido aos danos ambientais que este agente causa, houve a necessidade de implementar novos processos de branqueamento onde o cloro e os seus derivados fossem total ou parcialmente eliminados. Portanto, surgiram alternativas designadas por ECF (*elemental chlorine free*) em que o cloro elementar é substituído por dióxido de cloro e TCF (*total chlorine free*) em que o cloro não se aplica de qualquer forma. Estes últimos apesar de menos poluentes, são menos seletivos, originando uma despolimerização mais acentuada da celulose, influenciando negativamente a resistência físico-mecânica das pastas [17, 18].

1.4.1. Sequências de branqueamento

O processo de branqueamento é efetuado em vários estágios, uma vez que os compostos corados são substituídos por frações de diferentes reatividades que não podem ser eliminados num só estágio sem um ataque significativo aos polissacarídeos, sendo esta forma mais eficiente e económica para obter brancuras elevadas através da adição de pequenas quantidades de reagentes em etapas sucessivas, intercaladas por lavagens e extrações alcalinas [7].

As extrações alcalinas são realizadas com hidróxido de sódio e permitem a hidrólise das clorolenhinas formadas e a ionização dos grupos oxidados, solubilizando os fragmentos, diminuindo o índice *kappa* e o consumo de reagentes nos estágios seguintes. Simultaneamente poderá ocorrer a degradação dos polissacarídeos, o que diminui o grau de polimerização e conseqüentemente diminui também a viscosidade das pastas. Neste estágio são eliminados grande parte dos extratáveis residuais que contribuem para a coloração das pastas.

No primeiro estágio, a ação de branqueamento é pouco evidente, uma vez que o objetivo é remover a maior parte da lenhina residual da pasta crua resultante da deslenhificação iniciada na fase do cozimento. Nesta fase, o índice *kappa* é usado como parâmetro de controlo. Nos estágios seguintes o objetivo é aumentar a brancura e por isso controla-se a viscosidade intrínseca de modo a avaliar a degradação da fração celulósica.

Para cada reagente é necessário otimizar as variáveis operatórias – tempo, temperatura, pH, consistência e carga de reagente inicial e residual – para atingir o nível de brancura pretendido com a mínima perda de rendimento e resistência da pasta.

A seleção dos reagentes de branqueamento depende da seletividade entre a lenhina e os polissacarídeos, capacidade de branqueamento, custo e impacto ambiental.

Por questões de simplificação de escrita, estes estágios são representados por letras. A Tabela 1.2 indica os principais agentes de branqueamento usados nas sequências ECF e TCF, bem como algumas das suas características [19].

Tabela 1.2 - Agentes de branqueamento usados nas sequências ECF e TCF.[19]

| Agente químico | Forma | Função | Vantagens | Desvantagens | Sequência |
|-----------------------------------|---------------------------------------|--|---|--|--------------------------|
| Cloro (C) | Cl ₂ | Oxidação e cloração da lenhina | Deslignificação efetiva e econômica | Formação de organoclorados; Muito corrosivo | Atualmente não utilizado |
| Hipoclorito (H) | NaOCl | Oxidação, branqueamento e solubilização da lenhina | Facilidade no preparo e utilização | Pode-se ter perda de viscosidade | ECF |
| Dióxido de cloro (D) | ClO ₂ | Oxidação, branqueamento e solubilização da lenhina | Elevada brancura; Boa seletividade | Alto custo; deve ser preparado no local; corrosivo | ECF |
| Oxigênio (O) | O ₂ | Oxida e solubiliza a lenhina | Baixo custo operacional | Pode causar perda de resistência na pasta | TCF ou ECF |
| Peróxido de Hidrogênio (P) | H ₂ O ₂ | Oxidação, branqueamento de pastas | Facilidade de utilização e baixo custo capital | Pode causar perda de resistência da pasta | TCF ou ECF |
| Ozono (Z) | O ₃ | Oxidação, branqueamento da lenhina | Reação rápida; retenção curta e suficiente | Não é seletivo; degradação da pasta | TCF ou ECF |
| Quelante (Q) | EDTA | Remoção de metais | Remoção eficiente dos metais da pasta | Necessita de ajuste de pH. | TCF ou ECF |
| Lavagem Ácida (A) | HCl ou H ₂ SO ₄ | Remoção de metais | Remoção dos metais e ácidos hexenurônicos | Causa degradação das hemiceluloses | TCF ou ECF |
| Extração Alcalina (E) | NaOH | Neutralização dos ácidos, remoção e solubilização da lenhina oxidada | Reativação da lenhina residual, eliminação de ácidos gordos | Escurecimento da pasta por formação de ligações duplas | TCF ou ECF |

Alguns exemplos para sequências TCF (totally chlorine free) tipicamente utilizadas para branquear a pasta de eucalipto são $E_{OP}E_P$ e OOZ_EPP . Para sequências ECF (elementar choline free) normalmente são usadas DEDED, ODEDED e a ODED para branquear pastas de eucalipto [19].

Em Portugal, as sequências usadas nas principais fábricas para a produção de pasta *kraft* de *Eucalyptus globulus* são: a sequência OQPDP (fábrica Celbi), a sequência OOZ_EDP (fábrica Celtejo), a sequência $D_0E_pD_1D_2$ (fábricas Cacia e Setúbal) e $D_0E_{op}D_1ED_2$ (fábrica da Figueira da Foz); a sequência TCF $E_{op}E_P$ é usada para branquear pasta de sulfito ácido na fábrica Caima.

1.4.2. Branqueamento com dióxido de cloro

O dióxido de cloro é um gás tóxico de cor amarelo/esverdeado, corrosivo e explosivo no seu estado puro, sendo estável como solução aquosa apenas se a solução estiver protegida da luz e mantida refrigerada. Portanto, este reagente deve ser produzido e consumido na própria fábrica onde será utilizado.

O branqueamento com dióxido de cloro é o mais frequente, uma vez que utiliza um oxidante bastante seletivo (ataque preferencial à lenhina e aos hidratos de carbono), sendo possível obter pastas com elevado grau de pureza e brancura, boa estabilidade, baixa degradação e diminuição no consumo de hidróxido de sódio na fase de extração. O dióxido de cloro degrada-se ao reagir com a pasta e forma outros compostos clorados, como iões clorato, cloreto, clorito, ácido hipocloroso e cloro [7].

Em meio ácido o dióxido de cloro é reduzido a iões cloreto (Cl^-) [7]:



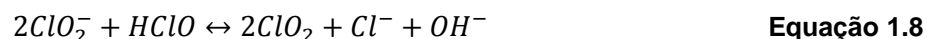
Em meio alcalino o dióxido de cloro é reduzido a iões clorito (ClO_2^-) [7]:



Ao reagir com a lenhina, formam-se iões clorito (ClO_2^-) e ácido hipocloroso ($HClO$) que se podem combinar para formar clorato (ClO_3^-) que é inconveniente na deslenhificação, segundo a reação [7, 20]:



O íon clorito (ClO_2^-) pode ainda ser reoxidado a dióxido de cloro [7]:



O ácido hipocloroso ($HClO$) encontra-se em equilíbrio com o cloro [7]:



A formação deste ácido encontra-se relacionado com o valor do pH, pois quanto menor for este valor, maior será a sua presença e conseqüentemente a quantidade de Cl_2 . O aumento da concentração de dióxido de cloro e de íões cloreto influencia a velocidade de deslenhificação.

1.4.3. Deslenhificação com oxigénio

A deslenhificação com oxigénio utiliza o oxigénio em meio alcalino para remover uma fração substancial da lenhina da pasta não branqueada.

Este processo apresenta a vantagem de diminuir os compostos orgânicos clorados (AOX) dos efluentes da unidade de branqueamento. A adição de uma fase de oxigénio baixa a carência bioquímica de oxigénio (CBO), a carência química de oxigénio (CQO) e a cor. Além disso, este processo conduz à diminuição do consumo de reagentes químicos nos estágios seguintes de branqueamento, tornando-o mais económico.

Os autores Olm e Teder demonstram que toda a lenhina de um processo *kraft* pode ser removida num único estágio de oxigénio. No entanto, este oxidante apresenta pouca reatividade e baixa seletividade em 40 a 50% da deslenhificação, uma vez que é limitada pela degradação dos polissacarídeos, afetando negativamente a resistência da pasta. Outra desvantagem está associada ao alto investimento na instalação do sistema de deslenhificação com oxigénio [21, 22].

A Figura 1.4 representa um fluxograma simplificado da deslenhificação com oxigénio.

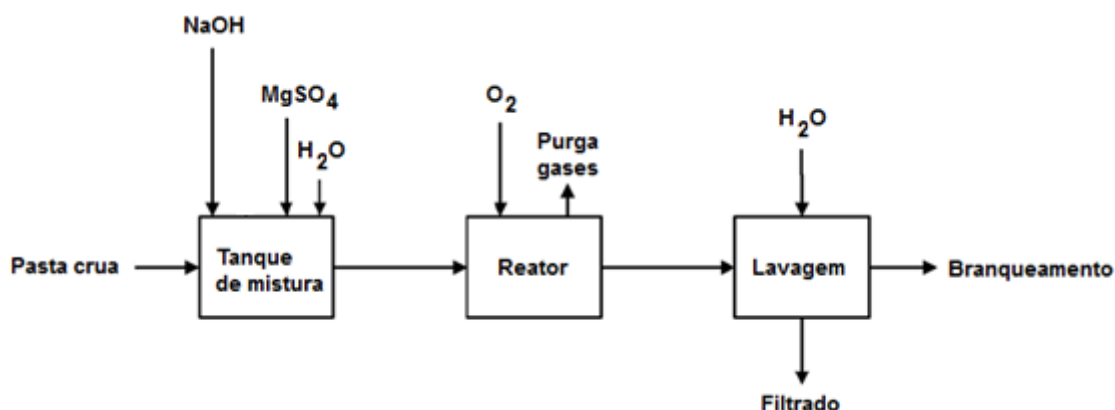


Figura 1.4 – Fluxograma simplificado da deslenhificação com oxigênio.

A pasta crua resultante do processo de cozimento é alimentada a um tanque, onde é adicionado e misturado à pasta, o hidróxido de sódio e o sulfato de magnésio. É também adicionada água até obter uma consistência média de 8 a 14%. A mistura segue para um reator onde é definida a temperatura de operação e é adicionado o oxigênio. Após um tempo de retenção de cerca de uma hora, os gases são libertados e a pasta é retirada do interior do reator para um sistema de lavagem, sendo este um passo de extrema importância. Em seguida, a pasta é encaminhada para a unidade de branqueamento para assim atingir a brancura desejada.

1.4.4. Limitações da deslenhificação com oxigênio

A presença de várias espécies reativas faz com que a reação do oxigênio com a lenhina e os polissacarídeos seja muito complicada. O oxigênio pode ser reduzido a água através da transferência de quatro elétrons, seguindo a sequência: radicais peróxidos, peróxido de hidrogênio, radicais hidroxilos e finalmente a água (Figura 1.5). Com pH elevado, os oxidantes intermédios existem primariamente como bases conjugadas [19].

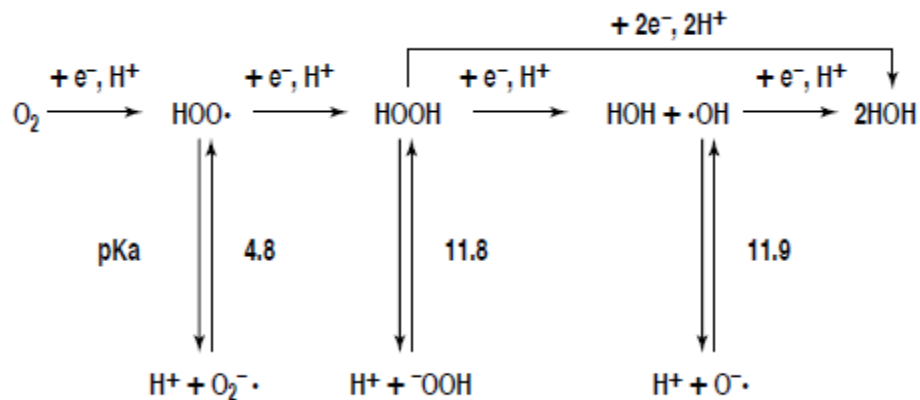


Figura 1.5 - Espécies reativas formadas na redução gradual do oxigênio [19, 22].

Os radicais hidroxilos reagem não só com a lenhina, mas também com os polissacarídeos que resultam da clivagem da cadeia. A redução do grau médio de polimerização da celulose afeta a resistência da pasta.

Sendo o oxigênio, o oxidante menos reativo, para reagir requer altas temperaturas e/ou ionização dos grupos funcionais no substrato para facilitar a libertação dos eletrões. Portanto, a deslenhificação com oxigênio é realizada em meios fortemente alcalinos (alcali) e a temperaturas relativamente elevadas. Contudo, o aumento da temperatura é limitado pelo aumento acentuado da degradação dos polissacarídeos acima dos 120°C [23].

A transferência de massa também é uma limitação relevante neste processo. A deslenhificação com oxigênio ocorre num sistema heterogêneo a gás (oxigênio), líquido (solução alcali) e sólido (fibra) [24].

As transferências do oxigênio do gás para o líquido e do líquido para o sólido são necessárias para iniciar a oxidação da lenhina (Figura 1.6). Ao aumentar a transferência de massa nas áreas A_1 e A_2 , a remoção de lenhina é parcialmente eficaz devido ao lento fenómeno de difusão e à baixa solubilidade do oxigênio em meio aquoso [22].

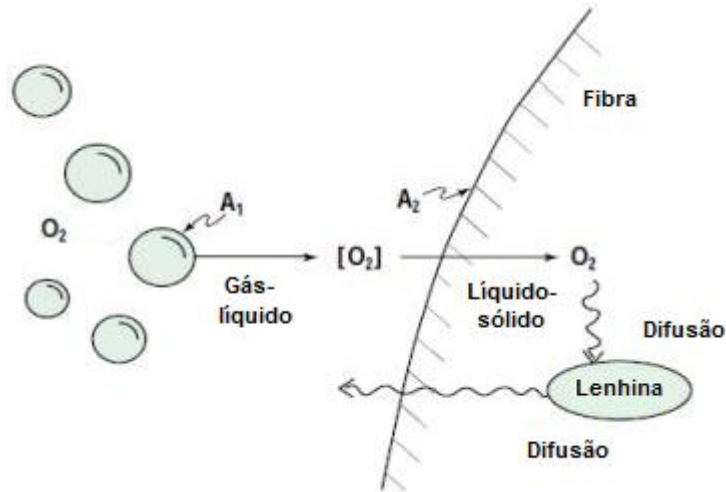


Figura 1.6 - Transferência de massa na deslenhificação com oxigênio (adaptado [22]).

1.4.5. Reações da lenhina na deslenhificação com oxigênio

Nas reações da lenhina (Figura 1.7), os grupos fenólicos livres desempenham um papel fundamental. Quando ionizados por adição do alcali, estes fornecem a densidade eletrônica necessária para iniciar a reação com o oxigênio molecular que apresenta um poder oxidante relativamente fraco. Uma vez que os grupos fenólicos apresentam uma natureza acídica fraca, estes explicam a necessidade de utilizar condições fortemente alcalinas para atingir uma deslenhificação apreciável.

Inicialmente, ocorre a conversão do grupo fenólico ionizado para um radical fenoxi através da perda de um elétron para um recetor, que tanto pode ser oxigênio molecular ou uma das outras espécies que se apresentam como radicais. O radical fenoxi resultante é um híbrido de ressonância em que o elétron ímpar reside no oxigênio fenólico num dos átomos presentes no anel aromático, ou no átomo de β -carbono da cadeia lateral. Todas estas posições são importantes para o próximo passo da reação, uma vez que é feita a conversão para um hidroperóxido, oxigênio molecular, radical anião superóxido ou radical hidroperóxido [19].

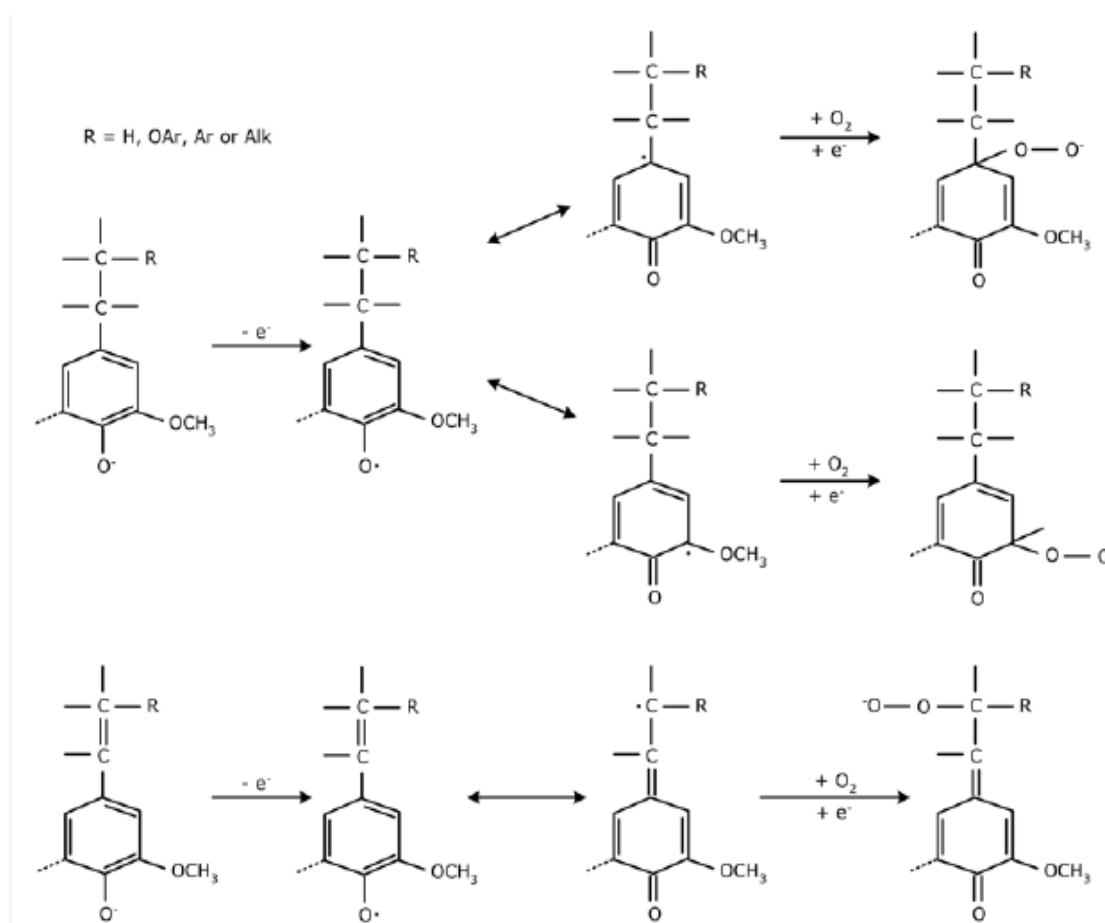


Figura 1.7 - Reações principais do início da deslenhificação com oxigénio [19].

No processo de deslenhificação com oxigénio em meio alcalino, o hidroperóxido intermédio existe em parte como anião correspondente, que pode ser submetido a uma reação intramolecular nucleofílica adjacente. Este pode ser o carbono do carbonilo da quinona metide, um carbono do anel conjugado ou uma cadeia de carbono do lado adjacente, dependendo da localização do hidroperóxido. Estas reações ilustradas na Figura 1.8, originam a formação de oxirano, ácido mucónico e estruturas de carbonilo. Os últimos correspondem à quebra de uma ligação, unindo duas unidades monoméricas de lenhina, levando à fragmentação desta. Os outros correspondem à introdução de grupos hidrofílicos conferindo características polares.

Ambas as reações aumentam a solubilidade da lenhina no meio alcalino [19].

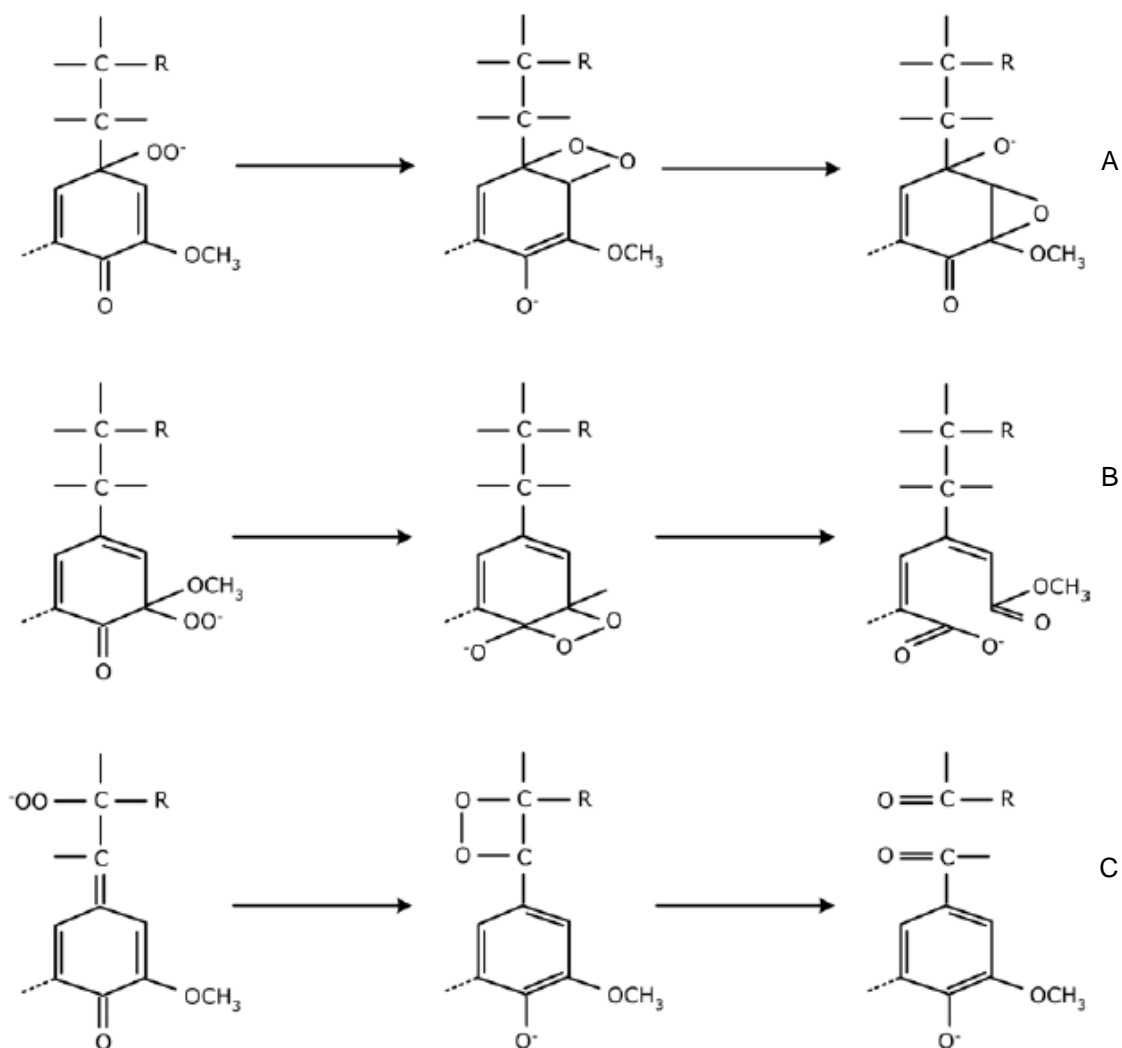


Figura 1.8 - Reações intermédias dos hidroperóxidos que formam o oxirano (A), ácido mucónico (B) e estruturas de carbonilo (C) [19].

1.4.6. Reações dos polissacarídeos na deslenhificação com oxigénio

Os hidratos de carbono são mais atacados durante a deslenhificação com oxigénio do que durante os estágios de cloração e extração alcalina. Por este motivo, a deslenhificação é normalmente limitada em cerca de 50% na remoção de lenhina da pasta no estágio de oxigénio. As reações que degradam a celulose podem ser divididas em dois tipos: a degradação aleatória da cadeia que pode ocorrer em qualquer ponto ao longo da molécula e longitudinalmente ocorre o “*peeling*” através do qual as unidades no final da cadeia são atacadas e sucessivamente removidas [7].

Ambas as reações podem ocorrer durante a deslenhificação com oxigênio, no entanto, a degradação aleatória da cadeia é a mais significativa.

Os vestígios de metais que inevitavelmente estão presentes nas pastas não branqueadas, promovem a degradação aleatória da cadeia. Os metais de transição, tais como o ferro, o manganésio e o cobre são particularmente problemáticos. Estes catalisam a formação de radicais de oxigênio como radicais hidroxilo que são extremamente reativos e atacam aleatoriamente a cadeia celulósica, conduzindo finalmente à quebra da cadeia no ponto de ataque. A diminuição do comprimento médio das cadeias celulósicas diminui a viscosidade da celulose e conseqüentemente baixa a resistência da pasta [19, 25].

Como ilustrado na Figura 1.9, o passo inicial do processo de degradação da cadeia envolve a oxidação de um grupo hidroxilo a um grupo carbonilo. O enol ionizado forma uma unidade de carbonilo que em seguida é submetido a uma reação de eliminação, quebrando a ligação glicosídica que afeta o resto da cadeia de celulose. Contudo, a unidade de carbonilo não tem que reagir necessariamente como descrito acima para quebrar a cadeia de celulose. Em simultâneo ocorre uma reação competitiva quando o oxigênio ataca a sua forma ionizada, formando um ácido carboxílico cíclico ou uma estrutura de cadeia aberta contendo dois grupos de ácido carboxílico. Em nenhum dos casos é quebrada a cadeia de celulose [25].

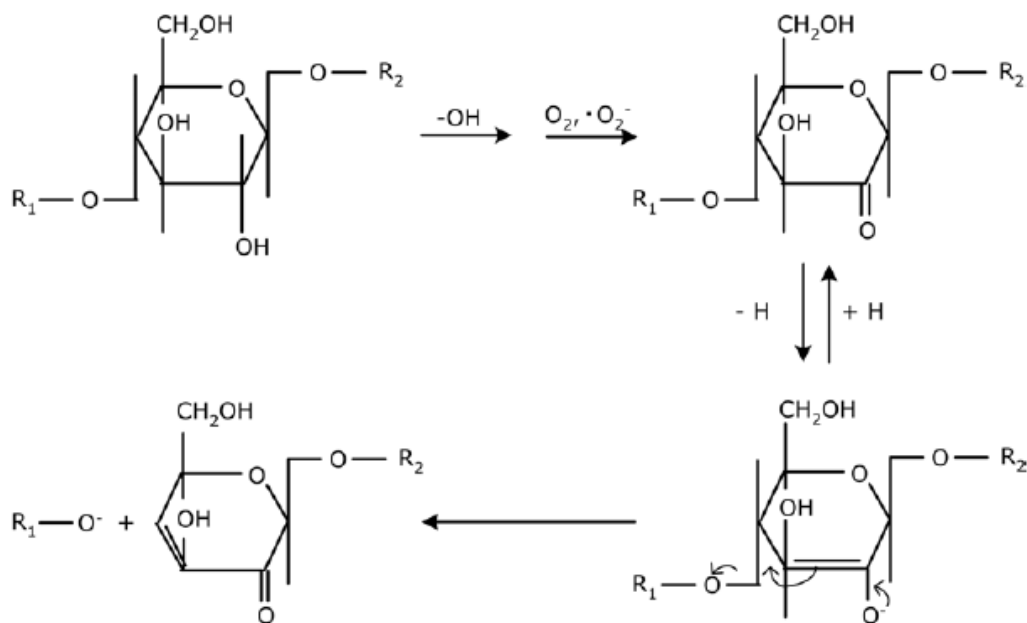


Figura 1.9 - Oxidação e degradação da cadeia de celulose [25].

A reação “*peeling*” que provoca a perda de rendimento em meio alcalino, geralmente não tem muita importância na degradação da cadeia aleatória na deslenhificação com oxigénio. Para ocorrer a remoção na reação “*peeling*”, a unidade final deve contar um grupo carbonilo, sendo um processo de auto propagação até toda a celulose ser dissolvida. Este facto pode ser evitado pela ocorrência de uma reação competitiva, denominada de reação “*stopping*” que converte a unidade final numa que não contenha um grupo carbonilo [19].

1.4.7. Cinética da deslenhificação

Tal como em outros processos de branqueamento, a deslenhificação com oxigénio é caracterizada por ser rápida inicialmente e depois mais lenta [24].

Abbot e Ginting mostram que estes processos podem ser descritos por diversos modelos e podem ter diferentes interpretações [26].

A deslenhificação com oxigénio de madeiras de resinosas resultantes do processo *kraft* é descrita em função da temperatura (T), concentração de alcali ([OH⁻]), pressão parcial de oxigénio (P₀) e índice *kappa* (K), sendo expressa pela seguinte relação cinética (Equação 1.10) [24].

$$\frac{dK}{dt} = k e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} P_o^a [OH^-]^b K^c \quad \text{Equação 1.10}$$

Olm e Teder propuseram duas reações de pseudo-1ª ordem para remover 60 a 70% de lenhina (Equações 1.11 e 1.12) [21, 23].

$$\frac{dK_1}{dt} = k_1 e^{\left(\frac{-E_1}{RT}\right)} P_o^{a_1} [OH^-]^{b_1} K_1^{c_1} \quad \text{Equação 1.11}$$

$$\frac{dK_2}{dt} = k_2 e^{\left(\frac{-E_2}{RT}\right)} P_o^{a_2} [OH^-]^{b_2} K_2^{c_2} \quad \text{Equação 1.12}$$

Myers e Edwards usaram para este processo, estágios de 1ª ordem para definir as equações de folhosas e resinosas, que apesar de serem dois tipos de madeira com fibras quimicamente e estruturalmente diferentes, podem ser modelados em conjunto [27].

1.4.8. Cinética da degradação dos polissacarídeos

A deslenhificação e a degradação dos polissacarídeos ocorrem simultaneamente durante a deslenhificação com oxigénio e a cinética deste processo deve incluir o estudo de ambas as reações. A degradação dos polissacarídeos é monitorizada através da medição da viscosidade intrínseca da pasta, sendo a sua cinética descrita de acordo com a Equação 1.13 [21].

$$\frac{dm_n}{dt} = ke^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} P_O^p [OH^-]^o m_n^r \quad \text{Equação 1.13}$$

Onde m_n é o número médio de moles de celulose por tonelada de pasta. Para usar a Equação 1.13, a viscosidade intrínseca (η) medida deve ser convertida para as mesmas unidades, pela Equação 1.14 [21].

$$\log m_n = 4,35 - 1,25 \log \eta \quad \text{Equação 1.14}$$

Olm e Teder usaram duas reações (Equação 1.15) de ordem zero para expressar a cinética de degradação dos polissacarídeos durante a deslenhificação com oxigénio [21].

$$\frac{dm_n}{dt} = k_3 P_O^{0,8} [OH^-]^{0,2} + k_4 P_O^{0,1} [OH^-]^{0,6} \quad \text{Equação 1.15}$$

No entanto, Iribarne e Schroeder sugeriram que de acordo com os diferentes métodos de avaliação do peso molecular (m_n), não é necessária a utilização de duas equações paralelas para se obter a cinética de ordem zero, tal como proposto por Olm e Teder. Assim, estes autores descreveram a cinética da degradação dos polissacarídeos durante a deslenhificação com oxigénio numa única equação de ordem zero (Equação 1.16) [23].

$$\frac{dm_n}{dt} = 7 \times 10^{10} e^{\left(\frac{-78}{RT}\right)} P_O^{0,4} [OH^-]^{0,3} \quad \text{Equação 1.16}$$

1.5. Parâmetros de qualidade da pasta

A qualidade da pasta obtida após os processos de cozimento e branqueamento, dependem essencialmente da quantificação dos seguintes parâmetros: ácidos hexenurónicos, índice kappa e viscosidade intrínseca.

1.5.1. Ácidos hexenurónicos (HexA)

O conteúdo dos ácidos hexenurónicos (HexA) em pastas não branqueadas resulta de duas reações competitivas, a sua formação e respetiva degradação [28].

Os ácidos hexenurónicos (HexA) formam-se durante o processo *kraft*, pela modificação do ácido 4-O-metilglucurónico (MeGlcA) presente nas glucuronoxilanas (hemiceluloses) que é parcialmente convertido em ácido hexenurónicos por eliminação do metanol, como demonstrado na Figura 1.10 [3, 29].

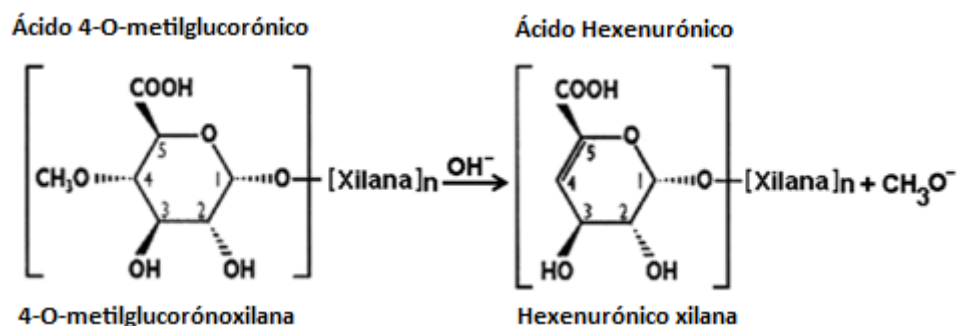


Figura 1.10 - Mecanismo para a formação de ácido hexenurónico proposto por Clayton [3].

A presença e concentração de ácidos hexenurónicos na pasta *kraft* dependem de vários fatores, como: a carga de alcali, sulfidez, temperatura e tempo de cozimento [30].

Apesar de muito lentamente, a degradação destes compostos pode ser feita por hidrólise alcalina a temperaturas elevadas [3]. Sob condições fortes de alcalinidade, ocorre a separação dos grupos de ácidos hexenurónicos das cadeias da xilana, sendo dissolvidas [30].

Os ácidos hexenurónicos não são desejados no processo de branqueamento, uma vez que reagem e consomem muitos reagentes químicos deste processo, gerando a

diminuição da brancura, o aumento da reversão da brancura e dificuldade na remoção de metais [3, 30].

Estes compostos são pouco reativos no branqueamento alcalino com oxigênio e peróxido de hidrogênio. Apenas os reagentes que promovem o ataque eletrofílico (ozono, cloro e outros) são capazes de remover os ácidos hexenurônicos. Contudo, o estágio de branqueamento com dióxido de cloro também degrada estes compostos de uma forma indireta, devido aos reagentes formados durante o branqueamento (cloro e ácido hipocloroso), que oxidam os HexA e dão origem a produtos como ácidos dicarboxílicos clorados e não clorados [28, 30].

Outra alternativa para a remoção de HexA é utilizar um estágio de hidrólise ácida. Geralmente, ambos os grupos, enol-éter e ácido carboxílico insaturado, são inertes sob condições ligeiramente ácidas. Nestas condições, os grupos enol-éter sofrem hidrólise rápida levando à formação de aldeído ou cetona e álcool. No entanto, mesmo intensificando a hidrólise ácida, não é possível degradar os HexA por completo da pasta *kraft* [30].

Experimentalmente, os HexA são quantificados por hidrólise ácida e espectroscopia UV.

1.5.2. Índice *kappa* (IK)

O índice *kappa* (IK) indica o grau de deslenhificação da pasta e a sua facilidade em branquear e define-se como o volume de permanganato de potássio consumido em meio ácido e condições predefinidas para oxidar compostos que possuem estruturas insaturadas existentes na pasta. Este índice relaciona-se com o teor de lenhina residual (Lr) na pasta e a quantidade de ácidos hexenurônicos (HexA). A relação entre estes parâmetros descreve-se de acordo com a Equação 1.17.

$$IK = Lr + 0,086HexA$$

Equação 1.17

1.5.3. Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca traduz o grau de degradação da pasta ou despolimerização da celulose, bem como a difusividade dos reagentes no interior das fibras celulósicas. É determinada pela comparação entre o tempo de escoamento de uma

solução de pasta celulósica através de um viscosímetro capilar e o tempo de escoamento de uma solução de cupri-etilenodiamina (CED). Quanto menor for este valor maior é a degradação da pasta [9].

1.6. Propriedades físico-mecânicas e refinação da pasta

As pastas são caracterizadas de acordo com as suas propriedades físico-mecânicas que podem ser físicas estruturais, óticas e de resistência mecânica. O processo de refinabilidade intervém de modo a melhorar estas propriedades [31].

As propriedades físicas estruturais estão relacionadas com a massa volúmica, a espessura que é definida como a distância perpendicular entre duas faces da folha, o índice de mão que é o inverso da massa volúmica e fornece o volume por unidade de peso da folha, a rugosidade ao ar que informa se o papel é mais ou menos liso e finalmente a resistência ao ar que quantifica a capacidade que o papel tem de se deixar atravessar pelo ar [14, 31].

As propriedades óticas referem-se à opacidade que representa a capacidade da folha impedir a observação de caracteres impressos na face oposta desta e ao coeficiente específico de dispersão de luz (C.E.D.L.) que mede a capacidade da folha em dispersar a luz, afetando a opacidade [31].

As propriedades de resistência mecânica estão associadas à tração ou tensão que é a força necessária para quebrar o papel, o rebentamento que indica a robustez ou rigidez da folha, o rasgamento que indica a resistência que as fibras apresentam quando se deslocam ou se separam umas das outras e a resistência interna das fibras indica a energia necessária para delaminar as folhas através do uso de um pêndulo de massa e velocidade controlada [31].

A refinação consiste em remover a parede primária para assim a parede secundária reter água, efetuar a fibrilação externa por tratamento mecânico e a fibrilação interna por deslocamento das fibrilas e microfibrilas. Estes efeitos são obtidos ao aplicar um impacto significativo na superfície das fibras, por extensão da fibra, por abrasão da superfície ou utilizando uma alta concentração de fibras [31].

A refinabilidade é aplicada para hidratar as fibras, tornando-as mais flexíveis e assim quanto maior for a retenção da água, maior será a área de contacto entre as fibras do papel, melhorando a adesão entre estas, bem como as propriedades físicas e mecânicas da pasta. Este processo também contribui para o aumento da compactação

da folha, porque uma vez que diminui a área disponível para dispersar a luz, diminui igualmente a porosidade, a capacidade de drenagem da pasta e a opacidade [31].

Portanto, este processo melhora as propriedades físico-mecânicas da pasta, pois melhora a resistência ao rebentamento, aumenta a tensão essencial para quebrar o papel e melhora o rasgamento. Por sua vez, o rasgamento diminui com a refinação em função do número de rotações por minuto, após atingir um valor máximo devido à resistência intrínseca das fibras. A tensão e o rebentamento tendem a estabilizar ao atingirem um valor máximo, por isso não é rentável aumentar o número de rotações do instrumento a partir desse limite [14].

1.7. Tratamento hiperbárico

A alta pressão é uma tecnologia que tem sido desenvolvida ao longo de muitos anos na produção de diferentes materiais, como cerâmicos, plásticos e diamantes artificiais. Na atualidade, o tratamento hiperbárico hidrostático e isostático (HPP) tem vindo a demonstrar interesse nas áreas da química, física e biologia.

Como exemplo, a indústria alimentar tem vindo a desenvolver esta tecnologia e tem demonstrado que a sua aplicação causa pequenas modificações na qualidade nutricional e sensorial, inativando os microrganismos e enzimas a temperaturas baixas ou moderadas, protegendo as propriedades físicas dos alimentos. Portanto, os resultados são satisfatórios e vão ao encontro das exigências dos consumidores que pretendem produtos minimamente processados, de boa qualidade e aparência, livres de aditivos e estáveis durante o seu armazenamento [32, 33].

Nos últimos anos, esta técnica tem sido aplicada a pastas celulósicas, demonstrando resultados satisfatórios e de interesse para a indústria de papel. A pasta de *Eucalyptus globulus* produzida a partir do processo *kraft* ao ser submetida ao tratamento a pressões elevadas permite a penetração em profundidade da água ao interior das fibras, aumentando o nível de hidratação destas [34]. Além disso, esta técnica favorece a hidrólise enzimática uma vez que origina o afastamento das fibras celulósicas facilitando o acesso da enzima a locais mais internos da fibra [16].

1.7.1. O sistema de alta pressão

O processamento hiperbárico é um método que consiste em submeter determinados produtos a altas pressões compreendidas entre 100 e 900MPa de modo a melhorar a sua qualidade [35, 36].

O equipamento de alta pressão é formado por quatro sistemas principais: vaso de alta pressão, sistema gerador de pressão, dispositivo para controlo da temperatura e sistema operacional.

Ao colocar a amostra em estudo no interior do vaso, este é fechado e introduz-se o fluido transmissor de pressão que normalmente é a combinação da água com óleo vegetal ou mineral, para gerar um efeito anticongelante e anticorrosivo. Depois, o vaso é pressurizado e quando se atinge a pressão pretendida, esta mantém-se constante e segue o princípio isostático, ou seja, a pressão é transmitida de uma forma uniforme e instantânea a toda a amostra em estudo, e independentemente do seu tamanho, geometria e composição, o sólido mantém o seu formato original e resulta num produto final homogéneo. O princípio de Le Chatelier também é demonstrado, uma vez que a reação é acompanhada por uma redução de volume, sendo favorecida pela pressão [37-39].

A alta pressão pode ser aplicada por três métodos: compressão direta, compressão indireta e por aquecimento do meio de pressão [32, 40].

A compressão direta (Figura 1.11) é aplicada à escala laboratorial cuja pressão é gerada por uma bomba de baixa pressão na extremidade de um pistão que se encontra no interior do vaso de alta pressão.

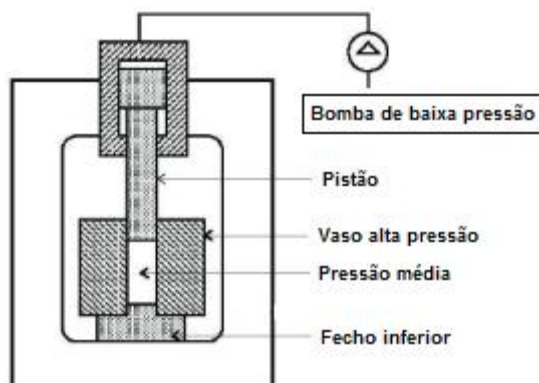


Figura 1.11 - Aplicação da alta pressão por compressão direta (adaptado [32]).

A compressão indireta (Figura 1.12) é essencialmente aplicada a nível industrial e gera a pressão através de um amplificador de alta pressão que bombeia o fluido para o interior do vaso através de um sistema de tubos [37, 41].

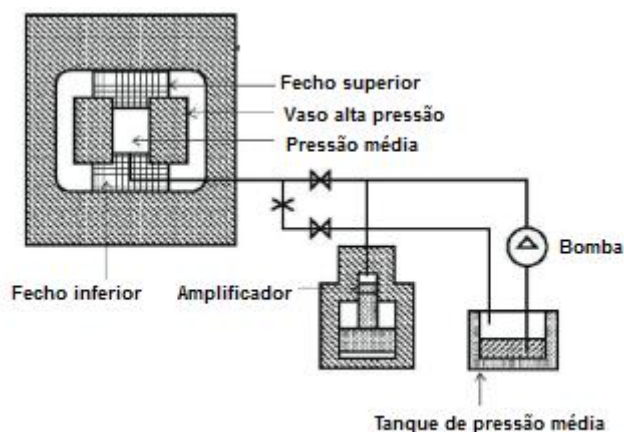


Figura 1.12 - Aplicação da alta pressão por compressão indireta (adaptado [32]).

O aquecimento do meio de pressão é um método que reúne a temperatura e pressão e tem por base a expansão do meio transmissor de pressão devido ao aumento da temperatura que por consequência gera o aumento de pressão [42].

1.7.2. Impacto da alta pressão na fibra celulósica e fenómeno hornificação

O fenómeno de hornificação é definido como um conjunto de processos físico-químicos que tem influência no processo de cozimento, branqueamento e secagem da pasta. Relaciona-se com a eliminação da água no processo de secagem e com a diminuição do índice de retenção de água (WRV) e do aglomerado de fibras que se unem em forma de hélice e contribuem para a drástica e irreversível diminuição das propriedades mecânicas das fibras celulósicas, uma vez que estas na presença de água têm a capacidade de aumentar o seu volume, tornando-se vulneráveis à humificação e à secagem [34, 43-45].

A ocorrência deste fenómeno é favorecida após a secagem das pastas celulósicas e estão relacionadas com dois tipos de alterações na estrutura supramolecular, isto é, a cocrystalização e a recristalização.

Estruturalmente, as fibrilas elementares não são elementos de tamanho e forma uniforme. Com a ocorrência do processo de secagem, as hemiceluloses que se encontram ao redor desta, são eliminadas. No caso de existirem fibrilas elementares vizinhas com tamanho e forma semelhantes, haverá tendência para se agruparem formando um cocrystalito de celulose, denominando este processo por cocrystalização. Este processo torna a estrutura supramolecular mais rígida [44, 46].

Também ocorre outra transformação na estrutura supramolecular das fibrilas de celulose, isto é, após o processo de secagem observa-se que a zona paracrystalina da celulose ordena-se e passa a celulose cristalina. Este fenómeno chama-se recristalização e gera o aumento do grau de cristalinidade (GC) da fibra, tornando-se caracteristicamente mais rígida [44].

As hemiceluloses têm tendência a estabelecer ligações com as moléculas de água. No entanto, no processo de cozimento, além de ser removida parte da lenhina, as moléculas de água abandonam a fibra, originando a quebra de ligações hemicelulose-água, deixando a fibra desprotegida. Portanto, uma solução adotada para esta situação é a reidratação/refinação da fibra que aumenta o nível de hidratação apesar de não atingir o nível de hidratação inicial (antes da secagem) [34].

Uma solução para ultrapassar o facto de não se atingir a hidratação inicial é o tratamento hiperbárico devido à facilidade de penetração das moléculas de água, possibilitando o seu acesso às zonas interfibrilares/intermicrofibrilares que antes estavam inacessíveis. Um estudo efetuado anteriormente indica que a alta pressão favorece a penetração forçada da água nas zonas mais profundas das microfibrilas, e estas quando submetidas ao processo de secagem, é-lhes removida água superficialmente e as fibrilas aproximam-se. A água infiltrada no interior das microfibrilas fica impossibilitada de sair entre as fibrilas e este acontecimento gera a hidratação da fibra, o que garante o seu intumescimento e favorece as propriedades de elasticidade e flexibilidade, evitando a dureza e a quebra da fibra imposta pelo fenómeno de hornificação [34].

Capítulo 2. Metodologia experimental

O presente estudo passa por avaliar a influência do pré-tratamento de pasta crua a elevadas pressões sobre a velocidade de deslenhificação num estágio de oxigénio e nos restantes estágios de branqueamento numa sequência DEDD e sobre a respetiva qualidade da pasta branca. Para isso, iniciou-se a parte experimental fazendo uma caracterização da pasta em estudo de modo a conhecer a sua composição química. Em seguida, procedeu-se à deslenhificação das pastas com oxigénio (ao nível laboratorial e piloto) submetidas previamente a altas pressões de modo a verificar a influência deste tratamento. Para avaliar este efeito, foi determinado o índice *kappa*, a viscosidade intrínseca e os ácidos hexenurónicos, bem como outros ensaios relativos às pastas obtidas. Em seguida, as pastas foram branqueadas numa sequência DEDD e foram caracterizadas de forma detalhada com o objetivo de brancura 90%ISO. Para efeitos de comparação, foi efetuada a mesma sequência de branqueamento OD₀E₁D₁D₂ nas mesmas condições ótimas, mas sem pré-tratamento hiperbárico. Por fim, as pastas brancas daí resultantes foram caracterizadas ao nível das suas propriedades de aptidão papelera, realizando testes físico-mecânicos à pasta padrão e à pasta sujeita ao pré-tratamento de alta pressão.

2.1. Matéria-prima

Para a realização do presente trabalho foi usada pasta crua de *Eucalyptus globulus* (Figura 2.1), proveniente da Celulose e Beira Industrial (Celbi) S.A.. Esta pasta foi recolhida na descarga da prensa 2, depois de lavada antes do processo de branqueamento. Ao ser recebida, esta foi exposta ao ar durante aproximadamente uma semana.



Figura 2.1 - Pasta crua de *Eucalyptus globulus*.

2.2. Tratamento hiperbárico (HPP)

As amostras foram submetidas ao tratamento hiperbárico em dois equipamentos diferentes, dependendo da quantidade da pasta crua a ser processada.

Numa primeira fase do trabalho, usou-se o aparelho High-pressure System U33, fabricado pelo *Institute of high pressure physics* na Polónia. Este equipamento laboratorial, encontra-se na Universidade de Aveiro (CICECO) e aplica a alta pressão por compressão indireta. É constituído por uma unidade móvel principal e um termóstato de circulação comercial, onde todos os elementos de alta pressão estão localizados na traseira do equipamento, atrás dos protetores de segurança.

Os principais parâmetros associados a este equipamento, encontram-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Parâmetros do equipamento High-Pressure U33.

| | |
|--|--------------------------------|
| Escala de pressão | 0 – 700 MPa |
| Escala de temperatura | -20 até 100°C |
| Volume do vaso | 100mL |
| Diâmetro do vaso | 35mm |
| Dimensões máximas do invólucro selado | 0,34 × 98 mm (90mL) |
| Líquido de pressurização | Propilenoglicol : Água (60:40) |

As amostras (6 g secas) depois de intumescidas em água destilada (105 mL), foram colocadas em 3 frascos HDPE de 35mL e estes por sua vez foram embalados em sacos plásticos PAPE devidamente selados a vácuo (85%) para proteger as amostras do líquido de pressurização localizado no vaso. Depois deste procedimento, definiu-se a pressão e o tempo a que se queria submeter cada amostra, sendo processadas à temperatura ambiente. Nesta etapa avaliou-se o efeito da alta pressão para 400MPa durante 15 minutos e 30 minutos.

Na segunda fase do trabalho, foi necessário recorrer ao equipamento industrial de alta pressão Avure Technologies para processar amostras de volume superior (200 g secas em 5L de água destilada distribuídas por 7 garrafas), sendo necessária a deslocação até Alcobaça, à indústria de sumos Frubaça. Neste equipamento, foram processadas 3 amostras de pasta crua, duas delas para a mesma pressão mas com dois tempos de pressurização diferentes, 500MPa durante 1,5 minutos e 10 minutos e a terceira pressurizou-se a 400MPa durante 15 minutos.

2.3. Sequências de branqueamento

2.3.1. Deslignificação com oxigénio

O primeiro estágio de branqueamento aplicado às amostras de pasta crua foi realizado com oxigénio. Na primeira etapa do trabalho pretendia-se efetuar um estudo preliminar ao efeito da deslignificação com oxigénio a massas reduzidas de pasta crua e para isso utilizou-se o reator PARR 4843 (Figura 2.2), presente na Universidade de Aveiro (CICECO). Para este equipamento preparou-se pasta com 6% de consistência em 3% de carga alcalina de NaOH, operando durante 1 hora, à temperatura 100°C com 5 bar de oxigénio.



Figura 2.2 - Reator PARR 4843

Posteriormente, utilizou-se o reator piloto QUANTUM (Figura 2.3) que se encontra no Instituto de Investigação da Floresta e Papel - RAIZ. Neste equipamento preparou-se pasta com 8% de consistência em 2,5% de carga alcalina de NaOH, operando durante 1 hora, à temperatura 105°C com 6 bar de oxigénio.



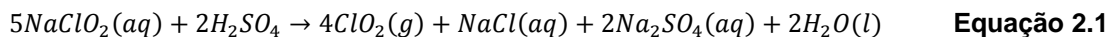
Figura 2.3 - Reator piloto QUANTUM

Foram deslenhificadas quatro amostras de pasta crua. Três dessas amostras foram previamente submetidas ao tratamento hiperbárico (HPP) e outra não, sendo considerada a amostra padrão.

No final da deslenhificação com oxigênio, as pastas foram caracterizadas ao nível do índice *kappa* para verificar a remoção da lenhina, a viscosidade intrínseca para analisar a degradação da pasta e difusividade dos reagentes, os ácidos hexenurônicos para verificar a eliminação de hemiceluloses e facilidade de branquear e finalmente a brancura da pasta obtida.

2.3.2. Preparação do dióxido de cloro

O dióxido de cloro (ClO₂) usado neste trabalho foi produzido laboratorialmente por reação entre o clorito de sódio (solução NaClO₂ 110 g/500 mL) e o ácido sulfúrico (solução H₂SO₄ 2,5 M; 160 mL), de acordo com o procedimento I-DT/DIT-51/90 e a reação descrita em seguida:



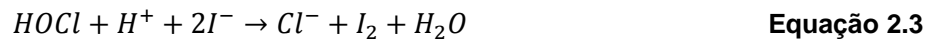
A Figura 2.4 mostra a montagem experimental efetuada para a produção de ClO₂.



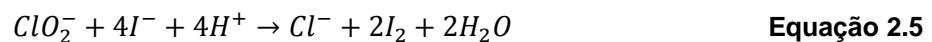
Figura 2.4 - Montagem experimental para a produção de dióxido de cloro.

De acordo com a Figura 2.4, a solução de clorito de sódio é introduzida na ampola de decantação e esta é adicionada gota a gota à solução de ácido sulfúrico presente no *kitasato*, formando o dióxido de cloro gasoso que é continuamente removido do *kitasato* através de uma corrente de ar. Esta corrente de ar é produzida por vácuo no final de um conjunto de cinco frascos lavadores colocados em série que é regulado manualmente para garantir um borbulhamento ligeiro, mas constante, dentro do recipiente onde o dióxido de cloro é solubilizado. O dióxido de cloro é solubilizado em 2L de água destilada fria presente no primeiro frasco. O dióxido de cloro não solubilizado fica retido nos restantes frascos. Para evitar a existência de concentrações elevadas de dióxido de cloro gasoso, adiciona-se ao recipiente de reação a solução de clorito de sódio ao meio reacional de forma controlada. Uma vez concluída a reação, o dióxido de cloro preparado é guardado num frasco escuro no frigorífico.

Para determinar os compostos de cloro na solução de dióxido de cloro, recorre-se a uma titulação volumétrica com tiosulfato de sódio de acordo com o procedimento PR-01-001. A um copo, adiciona-se 25mL de iodeto de potássio, 50mL de água destilada e uma quantidade de tampão de borato (pH=8,3) para a reação ocorrer em meio neutro. Adiciona-se à mistura 5,00mL de solução de dióxido de cloro a titular, ocorrendo as seguintes reações:



O iodo libertado é titulado com tiosulfato de sódio (0,05M) utilizando o cozimento de amido como indicador. O volume gasto de tiosulfato é designado por T_1 . Adiciona-se ácido clorídico (2M) à solução até o pH ficar abaixo de 2,0. Desta forma, ocorre a seguinte reação:



O iodo libertado é titulado com tiosulfato e o volume gasto é designado por T_2 .

Finalmente, para o tratamento dos resultados, são considerados dois casos diferentes.

- **Caso a)** A solução de dióxido de cloro não contém cloro se $4 \times T_1 \leq T_2$. Então a concentração de cloro expressa em g/L, determina-se de acordo com a seguinte Equação:

$$[ClO_2] = \frac{67,5 \times 2,63 \times M \times T_1}{a} \quad (\text{como cloro ativo}) \quad \text{Equação 2.6}$$

- **Caso b)** A solução de dióxido de cloro contém cloro se $T_1 > \frac{T_2}{4}$. Então, a concentração de cloro expressa em g/L é calculada usando a Equação:

$$[ClO_2] = \frac{67,5 \times 2,63 \times M \times T_2}{4 \times a} \quad (\text{como cloro ativo}) \quad \text{Equação 2.7}$$

Sendo: M- molaridade da solução de tiosulfato; a- volume da amostra (mL); T_1 e T_2 - volume de tiosulfato consumido em cada ponto de equivalência (mL).

2.3.3. Sequência de branqueamento realizada

No presente trabalho adotou-se como referência a sequência de branqueamento ECF de cinco estágios OD₀E₁D₁D₂, que foi realizada de acordo com um procedimento interno do RAIZ. As condições operatórias utilizadas são descritas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Condições operatórias dos estágios de oxigênio (O), dióxido de cloro (D) e de extração alcalina (E) na sequência OD₀E₁D₁D₂.

| Estágio | Temperatura (°C) | Tempo (min) | Consistência (%) | Carga (%) | | | |
|----------------|------------------|-------------|------------------|-----------|-------------------|------------------|--------------------------------|
| | | | | NaOH | MgSO ₄ | ClO ₂ | H ₂ SO ₄ |
| O | 105 | 60 | 8 | 2,5 | 0,1 | --- | --- |
| D ₀ | 60 | 40 | 10 | --- | --- | 2,0 | 0,005 |
| E ₁ | 70 | 90 | 10 | 2 | --- | --- | --- |
| D ₁ | 70 | 180 | 10 | --- | --- | 1,0 | 0,005 |
| D ₂ | 70 | 180 | 10 | --- | --- | 0,5 | 0,005 |

Sendo o objetivo deste trabalho, a avaliação da deslenhificação de pasta crua de *Eucalyptus globulus* processada a alta pressão, foi realizada a sequência de branqueamento apresentada na tabela anterior para várias pastas processadas a pressões e tempos de pressurizações diferentes. Também foi efetuada a mesma sequência para pasta crua não processada a alta pressão para efeitos de comparação.

Antes de iniciar o estágio de branqueamento, é necessário determinar a concentração de dióxido de cloro através da sua titulação, como é descrito no subcapítulo 2.3.2..

Todos os estágios de branqueamento, exceto o de oxigênio que foi realizado no reator piloto QUANTUM, foram feitos em sacos plásticos da seguinte forma: começou-se por pesar a massa de pasta crua correspondente a 180g de pasta seca, tendo sido o teor seco determinado consoante a norma NP EN 20638-1994. Determinaram-se os volumes de água ultrapura e das restantes soluções a adicionar à pasta de forma a obter a consistência desejada. Depois das soluções estarem preparadas, estas foram adicionadas à pasta presente no saco plástico, homogeneizando muito bem. Fechou-se o saco, colocando-o no interior de outro saco plástico e colocou-se no banho termostaticado, como ilustra a Figura 2.5.

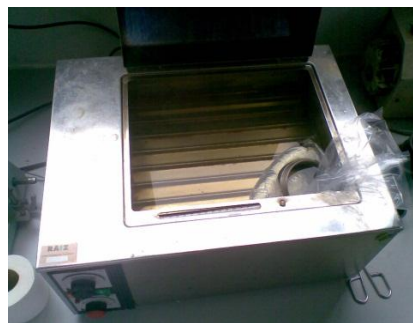


Figura 2.5 - Interior do banho termostaticado com o saco plástico.

Ao terminar o tempo de reação, a mistura é filtrada num funil de buchner e lavada com água ultrapura a $35 \pm 5^{\circ}\text{C}$ na proporção de quinze vezes o peso seco da pasta, recolhendo o filtrado num frasco fechado, para posteriormente determinar o cloro residual e ler o pH final. Depois, a amostra é esfarelada, colocada num saco plástico e guardada no frigorífico.

Durante a sequência, é efetuada uma lavagem alcalina (E_1) que tem como objetivo remover alguma lenhina oxidada nos estágios anteriores.

Na Figura 2.6 apresenta-se a evolução da brancura nos diferentes estágios de branqueamento.

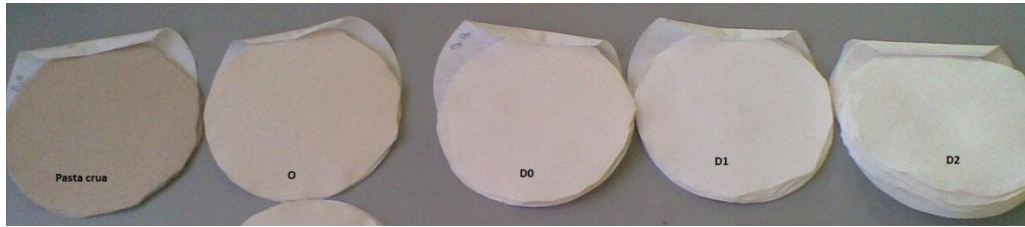


Figura 2.6 - Evolução da brancura desde a pasta crua até ao final da sequência OD₀E₁D₁D₂.

2.4. Caracterização química da pasta

Para a realização da análise química, foi utilizada pasta crua recolhida após a lavagem do cozimento *kraft* oriunda da empresa Celbi.

2.4.1. Determinação do teor de humidade da pasta crua

O teor de humidade foi determinado recorrendo à secagem na estufa (Heraeus Modelo UT6) a 105±1°C, registando a perda de massa da amostra antes e depois de seca. Inicialmente pesou-se cerca de 1±0,0001g de pasta crua e levou-se à estufa durante 3 horas. Depois desse tempo, arrefeceu-se a amostra durante 10 minutos num exsiccador e pesou-se.

O teor de humidade (*W*) foi determinado pela Equação 2.8.

$$W(\%) = \left(1 - \frac{m_{\text{amostra seca}}}{m_{\text{amostra húmida}}}\right) \times 100 \quad \text{Equação 2.8}$$

2.4.2. Determinação do índice kappa (IK)

O índice *kappa* dá uma indicação do grau de deslenhificação da pasta, bem como a maior ou menor facilidade do seu branqueamento e define-se como o volume de permanganato de potássio 0,02 M consumido, em meio ácido, para oxidar compostos que possuem estruturas insaturadas existentes na pasta.

A determinação do índice *kappa* da pasta crua é realizada de acordo com o procedimento descrito na norma NP 3186:1995.

Em seguida referem-se os aspetos mais importantes a considerar durante a sua realização. Este método aplica-se a todos os tipos de pastas não branqueadas obtidas com rendimento inferior a cerca de 60% (massa/massa). Desintegra-se 3 g (peso seco) de pasta em água destilada (500 mL) até completo desaparecimento de feixes e aglomerados de fibras, à temperatura de $25,0 \pm 0,2$ °C; adiciona-se água destilada até perfazer um volume de 790 mL e, simultaneamente, lava-se o desintegrador. À suspensão de pasta foi adicionada a mistura composta por 100 mL de solução padronizada de KMnO_4 0,02 M e 100 mL de H_2SO_4 2 M à temperatura de 25,0 °C. Após 10 min exatos, a reação é interrompida pela adição de 20 mL KI 0,1 M e o iodo livre é titulado com uma solução padronizada $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2 M em presença de cozimento de amido, usado como indicador. Realizou-se também um ensaio em branco nas mesmas condições do anterior. A quantidade de pasta utilizada deve ser a necessária para originar um consumo de 50% do volume total de permanganato de potássio adicionado. Sempre que isto não acontece, o volume final calculado é corrigido para um consumo de 50% utilizando um parâmetro disponível na norma.

O IK foi calculado a partir da norma T 236 cm-85 pelas seguintes equações 2.9 e 2.10.

$$K = \frac{p \times f}{w} \quad \text{Equação 2.9}$$

$$p = \frac{(b-a)N}{0,1} \quad \text{Equação 2.10}$$

Onde: p – quantidade de KMnO_4 0,1N (em ml), consumido no teste; f- fator de correção para um consumo de 50% de KMnO_4 , dependente do valor de p (apresentado na Tabela de correção da Norma); w- massa (em g) da pasta seca; a,b – volume (em ml) de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2N consumido na amostra e no teste em branco, respetivamente; N- normalidade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

2.4.3. Determinação da viscosidade intrínseca das pastas

A viscosidade intrínseca traduz o grau de degradação ou despolimerização da celulose e é determinada pela comparação do tempo de escoamento de uma solução de pasta celulósica através de um viscosímetro capilar, com o tempo de escoamento de um solvente puro, sendo o cupri-etilenodiamina (CED) o solvente mais utilizado. Esta determinação segue a Norma Scan-CM 15:88.

Inicialmente, desintegra-se a pasta em água destilada durante aproximadamente 30 minutos num agitador de braços. Depois, a suspensão de pasta é solubilizada na solução de CED, ficando em agitação (sem ar) durante aproximadamente 50 minutos.

Por fim, a solução passa por sucção no viscosímetro capilar, sendo contabilizado o tempo de escoamento desde o menisco superior até ao menisco inferior.

A viscosidade intrínseca foi determinada através da Equação 2.11 e da Tabela apresentada na norma de onde se tirou o valor de $[\eta] \times c$, de modo a obter o valor da viscosidade, $[\eta]$.

$$\eta_{rel} = h \times t_n \quad \text{Equação 2.11}$$

Onde: η_{rel} - Viscosidade relativa; h – constante do viscosímetro, obtida por calibração, $0,1030s^{-1}$; t_n - Tempo de escoamento da solução, em segundos; $[\eta]$ - Número da viscosidade limite; c- concentração da solução, g/mL.

2.4.4. Determinação dos ácidos hexenurónicos (HexA)

Na hidrólise ácida, os grupos ácidos hexenurónicos são seletivamente convertidos em ácido fórmico e derivados de furano (ácido 2-furóico e o ácido 5-formil-2-furano-carboxílico). A quantificação dos grupos HexA é baseada na quantificação dos derivados de furano formados através de espectroscopia UV. Este método permite hidrolisar 80-90% dos grupos HexA.

A análise dos HexA foi realizada segundo a Norma C/6 da escola Hogskolan, embora tenham sido feitas algumas alterações que são descritas a seguir. Inicialmente foi preparada uma solução de formato de sódio 1,0M. Esta solução foi preparada a partir de 3,77ml de ácido fórmico concentrado e 20,0ml de hidróxido de sódio 1,0M a serem

diluídos a um volume final de 100ml de água destilada. Depois, diluiu-se esta solução tampão mãe 100 vezes com água destilada de modo a obter a solução de formato de sódio 0,01M. Em seguida colocaram-se cerca de 0,5g de pasta seca num tubo e adicionou-se 30,0ml da solução anterior, agitou-se e o tubo foi colocado num banho de óleo durante 2 horas à temperatura 110°C. Decorrido esse tempo, filtrou-se a solução e colocou-se num balão volumétrico de 250ml. Por fim a solução é lida num espectrofotómetro Shimadzu UV nos comprimentos de onda de 245nm e 480nm. A quantidade de HexA em mmol/kg presente nas pastas foi determinada segundo a Equação 2.12.

$$HexA = \frac{(A_{245} - A_{480})}{\frac{\epsilon \times m}{4}} \quad \text{Equação 2.12}$$

Onde: A – Absorvância; ϵ – Coeficiente de absorção molar a 245nm, $8.7\mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; m- Massa da amostra de pasta seca em kg.

2.4.5. Determinação dos metais

A análise de metais foi realizada seguindo a norma T 266 om-02. Após a determinação do teor seco de cada amostra em cadinhos de platina seguindo a norma NP EN 20638-1994, estes foram colocados na mufla a $525 \pm 25^\circ\text{C}$ durante cerca de 3 horas para ficarem reduzidas a cinzas. As cinzas depois de retiradas da mufla e arrefecidas foram digeridas com 15mL de HCl 6M num banho a 100°C . As soluções resultantes foram filtradas para balões de 50mL. Finalmente, as amostras foram injetadas num IPC (*Inductively coupled plasma*) para determinar o conteúdo de ferro, cobre, cálcio, magnésio e manganês.

2.4.6. Determinação dos açúcares neutros

A determinação dos açúcares neutros consiste na hidrólise em meio ácido dos polissacarídeos.

A hidrólise dos polissacarídeos foi realizada através do tratamento de cerca de 10 mg de pasta crua seca com 400µL de H₂SO₄ a 72% e este preparado foi a incubar durante 3 horas a 25°C num digestor. Após decorrido esse tempo de incubação adicionou-se 4,4 mL de água destilada e levou-se novamente a incubar a 100°C durante 3 horas.

Depois procedeu-se à redução dos açúcares. Para isso, arrefeceu-se o hidrolisado em gelo e adicionou-se 200µL de 2-desoxiglucose como padrão interno. A cerca de 1mL do hidrolisado obtido adicionou-se, em gelo, 0,2mL de NH₃ a 25%. A seguir adicionou-se 0,1mL de NH₃ 3M contendo 150mg/mL de NaBH₄ para se reduzir os monossacarídeos a alditóis e levou-se a incubar durante 1 hora a 30°C.

Após a redução dos açúcares, procedeu-se à eliminação do NaBH₄ através da adição de duas adições de 50µL de ácido acético glacial e arrefeceu-se em gelo.

A 0,3mL da solução anterior adicionou-se 0,45mL de 1-metilimidazola e 3mL de anidrido acético e incubou-se novamente a 30°C, durante 30 minutos.

Para destruir o anidrido acético e extrair os acetatos de alditol das amostras, foi adicionado 4,5mL de água destilada e 3mL de diclorometano. A solução foi posteriormente agitada e centrifugada (2000 rpm, durante 30 segundos), procedendo-se à aspiração da cauda superior (aquosa) e adicionou-se 3mL de água destilada e 2mL de diclorometano. Procedeu-se à evaporação do diclorometano sob atmosfera de azoto.

Depois adicionou-se 1mL de acetona à solução e levou-se a evaporar em atmosfera de azoto. Repetiu-se mais uma vez a adição e evaporação da acetona até à sua evaporação completa. O resíduo seco foi dissolvido em 100 µL de acetona seca e injetou-se 1µL de amostra no GC. O GC utilizado foi o cromatógrafo de gás Varian 3350 equipado com uma coluna capilar DB-225 J&W (30 m × 0,25 mm i.d., com 1 µm de espessura de filme) e detetor FID, usando N como gás de arraste, com as seguintes condições cromatográficas: temperatura do injetor 22°C, temperatura da coluna 220°C e temperatura do detetor 250°C.

2.5. Aptidão papeleira

2.5.1. Determinação da brancura

A brancura ISO corresponde ao fator de refletância intrínseca da amostra, medido num comprimento de onda definido (normalmente na zona do visível). Na prática o que se mede é o fator de refletância, que é a razão nas mesmas condições de iluminação, da radiação refletida pela amostra e aquela que é refletida por uma superfície padrão que reflete perfeitamente a luz (geralmente óxido de magnésio). As medições da brancura foram realizadas segundo o procedimento descrito na norma ISO 2470:1999 e em seguida referem-se alguns dos aspetos mais relevantes.

A amostra a partir da qual se formam as 4 folhas de ensaio é composta por 2 g (peso seco) por cada folha. Depois de pesadas as 8 g (peso seco), estas foram desintegradas em 2 L de água destilada. Em seguida foi ajustado o pH da suspensão no intervalo 4,7-5,5, pois o pH afeta a brancura das pastas. Depois de bem agitada a suspensão anterior foi dividida em 4 porções de 500 mL cada, sendo estas filtradas num funil de büchner obtendo-se assim 4 folhas. Por fim as folhas foram prensadas numa prensa de discos durante 1 min e colocadas a secar à temperatura ambiente durante 2,5 a 4 h sem exposição à luz. Depois de secas as folhas foram prensadas novamente durante 30 segundos para as tornar tão lisas quanto possível. Apenas no final de todo este procedimento é que foram feitas as leituras num comprimento de onda de 457 nm usando para isso um reflectómetro *Elrepho Lorentzen & Wettre*.

2.5.2. Determinação da reversão da brancura

Existem dois tipos de envelhecimento da pasta, o envelhecimento natural e o acelerado sendo que o último se pode realizar de duas formas: ou por exposição à luz ou por via térmica. O processo utilizado neste trabalho para promover o envelhecimento acelerado das pastas baseou-se na norma T 260 om-91, que consiste no tratamento térmico da pasta a 100°C durante 1 h em condições de 100% de humidade relativa. O equipamento utilizado para o envelhecimento está ilustrado na Figura 2.7.



Figura 2.7 - Tratamento térmico para reversão da brancura.

A reversão de brancura pode ser quantificada como a perda de brancura em termos percentuais relativamente à brancura inicial da folha, após exposição ao processo de reversão húmida (Equação 2.13).

$$\text{Reversão}(\%) = \frac{\text{Branc.antes da exposição} - \text{Branc.após a exposição}}{\text{Branc.antes da exposição}} \times 100 \quad \text{Equação 2.13}$$

A reversão da brancura pode ainda ser expressa em termos das suas propriedades de absorção, refração e dispersão de luz, *Post-Color number (PC number)*. Quanto menor for o *PC number*, menor será o decréscimo na brancura da pasta após envelhecimento. Para determinar este valor, segue-se a teoria de Kubelka-Munk que indica a fração de luz refletida por uma folha de papel e segue duas propriedades básicas: o coeficiente específico de absorção (K) que mede a quantidade de luz que é absorvida e é dado pelo produto do coeficiente de extinção molar pela concentração, relacionando-se com a lei de Beer e o coeficiente específico de dispersão (S) que depende da superfície livre da folha e da capacidade que esta possui de dispersar a luz, para além de a absorver ou transmitir.

Portanto, o *PC number* pode ser calculado pelas seguintes expressões:

$$\text{Pc number} = \left(\frac{K}{S} \text{depois do envelhecimento} - \frac{K}{S} \text{antes do envelhecimento} \right) \times 100 \quad \text{Equação 2.14}$$

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2 \times R} \quad \text{Equação 2.15}$$

2.5.3. Propriedades físico-mecânicas das pastas

Após a obtenção das pastas brancas, estas foram submetidas ao processo de refinação de acordo com a norma ISO 5264-2:1979 num refinador laboratorial do tipo PFI (Figura 2.8) para 2000 rotações.



Figura 2.8 - Refinador laboratorial PFI.

Foram preparadas folhas laboratoriais segundo a norma ISO 5269-1:1998 para pastas não refinadas e refinadas a 2000 rotações. As pastas foram avaliadas ao nível da drenabilidade da suspensão aquosa da pasta, medido pelo grau Schopper-Riegler ($^{\circ}$ SR) segundo a norma ISO 5267-1:1999 no equipamento apresentado na Figura 2.9 e pelo índice de retenção de água (WRV) segundo a norma interna do RAIZ IT-52/95.



Figura 2.9 - Medidor do grau Schopper-Riegler ($^{\circ}$ SR).

As propriedades físico-mecânicas das pastas foram realizadas de acordo com as normas que se apresentam na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Propriedades físico-mecânicas das pastas.

| | Propriedades | Unidades | Norma | Equipamento |
|----------------------------|---|-----------------------|------------------|---|
| Físicas estruturais | Gramagem | g/m ² | ISO 5270:1:1998 | Balança <i>Mettler</i> mod. PC 220 |
| | Espessura | µm | NP EN 20534 | Micrómetro <i>Lorentzen & Wettre</i> mod.51 D2 |
| | Massa volúmica | g/cm ³ | NP EN 20534 | --- |
| | Índice de mão | cm ³ /g | NP EN 20534 | --- |
| | Resistência ao Ar Gurley | s/100mL | ISO 5636-5:2003 | <i>Lorentzen & Wettre</i> D 121 |
| | Rugosidade ao Ar Bendtsen | mL/min | ISO 8791-2:1990 | <i>Lorentzen & Wettre Bendtsen</i> mod.114 |
| Óticas | Opacidade | % | ISO 2471:2008 | Reflectómetro <i>Elrepho Lorentzen & Wettre</i> |
| | Coeficiente específico de dispersão de luz (CEDL) | m ² /kg | ISO 9416:2009 | Reflectómetro <i>Elrepho Lorentzen & Wettre</i> |
| Mecânicas | Índice de tração | N.m/g | ISO 1924-2:2008 | <i>Alwetron TH1, Lorentzen & Wettre</i> 65 F |
| | Índice de rasgamento | mN.m ² /g | NP EN 21974:1995 | <i>Lorentzen & Wettre</i> mod. 125 |
| | Índice de rebentamento | kPa.m ² /g | ISO 2758:2001 | <i>Burst-O-Matic, Lorentzen & Wettre</i> 04.BOM |
| | Ligações internas (Scott) | J/m ² | TAPPI UM 403 | <i>Internal Bond tester</i> mod. B |
| | Alongamento | Mm | NP EN 1924-2 | <i>Alwetron TH1, Lorentzen & Wettre</i> 65 F |
| | Rigidez à tracção (Stiffness) | kN/m | NP EN 1924-2 | <i>Alwetron TH1, Lorentzen & Wettre</i> 65 F |
| | Módulo de energia de Young | J/g | NP EN 1924-2 | <i>Alwetron TH1, Lorentzen & Wettre</i> 65 F |
| | Zero Span Seco | Km | T 231 cm-96 | Troubleshooter |
| | Zero Span Húmido | Km | T 273 pm-95 | Troubleshooter |

Capítulo 3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização global da pasta crua

Após a receção da pasta crua de *Eucalyptus globulus* proveniente da Celulose Beira Industrial (Celbi) S.A., esta foi caracterizada ao nível das suas propriedades químicas básicas, como se apresenta na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Caracterização química da pasta crua.

| Ensaio | Experimental |
|----------------------------------|--------------|
| Humidade (%) | 10 |
| Índice <i>kappa</i> | 15,5 |
| Viscosidade (cm ³ /g) | 1060 |
| Brancura (% ISO) | 34,6 |
| HexA (mmol/Kg) | 28,0 |
| Metais (mg/Kg) | |
| K | 144 |
| Fe | 11,1 |
| Cu | 0,20 |
| Ca | 1105 |
| Mn | 67,7 |
| Na | 1845 |
| Mg | 230 |

De acordo com os resultados obtidos na caracterização da pasta crua, obteve-se um índice *kappa* de acordo com o esperado. Contudo, o teor de ácidos hexenurónicos (HexA) e a viscosidade intrínseca demonstraram estar abaixo dos valores típicos publicados para pastas de eucalipto [47]. Relativamente ao teor de metais na amostra, o sódio e o cálcio são os que se apresentam em maior proporção e os teores de cobre, ferro e magnésio apesar de menores, podem afetar a deslenhificação com oxigénio.

Os açúcares neutros presentes na pasta crua também foram quantificados, no entanto, devido à contaminação da coluna cromatográfica e a dificuldades analíticas, os resultados obtidos não foram considerados.

3.2. Avaliação inicial do efeito do pré-tratamento hiperbárico na deslenhificação da pasta kraft com oxigênio

Após a caracterização da pasta, procedeu-se à avaliação inicial do efeito do pré-tratamento de alta pressão por forma a avaliar se este tratamento tem uma influência real na deslenhificação com oxigênio. Foram realizados vários ensaios, nos quais são comparadas amostras sujeitas ao pré-tratamento hiperbárico em comparação com uma amostra sujeita a um procedimento padrão de deslenhificação com oxigênio. As amostras de pastas sujeitas a pré-tratamento foram pressurizadas no equipamento High-pressure System U33 a 400MPa durante 15 e 30 minutos, sendo um dos ensaios (ensaio 3) preparado em meio alcalino (NaOH) e os restantes em água destilada. Nesta etapa, a deslenhificação com oxigênio foi realizada num reator laboratorial (PARR 4843).

As várias amostras de pasta foram caracterizadas após o estágio de deslenhificação com oxigênio, cujos resultados se apresentam na Tabela 3.2.

Uma vez determinado o índice *kappa* (IK) e os ácidos hexenurónicos (HexA), estimou-se o teor de lenhina residual (Lr) para os resultados obtidos, pela Equação 1.17 $IK = Lr + 0,086HexA$.

Tabela 3.2 - Caracterização química da pasta crua com e sem pré-tratamento hiperbárico, após a deslenhificação com oxigênio.

| Ensaio | 1 | 2 | 3* | 4 |
|-----------------------------|------|------|------|------|
| HPP (MPa) | Não | 400 | 400 | 400 |
| t_p (min) | Não | 15 | 15 | 30 |
| IK ($\pm 0,1$) | 9,0 | 8,3 | 9,1 | 9,2 |
| HexA (mmol/Kg) | 18,5 | 14,0 | 24,8 | 16,2 |
| Lr | 7,4 | 7,1 | 7,0 | 7,8 |
| η (cm ³ /g) | 985 | 910 | 960 | 990 |

*preparado em NaOH

Quando se compara o ensaio 2 ao padrão (ensaio 1), verifica-se que neste caso a deslenhificação com oxigênio é mais eficaz, dado que ocorre a diminuição do IK em cerca de 8%, representando um teor de lenhina residual (Lr) mais baixo. Relativamente ao teor de ácidos hexenurónicos (HexA), verifica-se que neste ensaio ocorre maior eliminação de hemiceluloses, indicando que ocorreu maior consumo de reagentes. Portando, é evidente

que existe uma relação entre o teor destes compostos e o índice *kappa*, ou seja, quanto menor o teor de HexA, menor o IK. No que diz respeito à viscosidade intrínseca (η), este valor apresenta-se mais baixo, o que revela que apesar de ocorrer maior degradação da pasta, houve maior acessibilidade dos reagentes ao interior das fibras.

Ao preparar a amostra do ensaio 3 em meio alcalino, obteve-se um IK superior ao ensaio padrão, apesar de pouco significativo. O teor de HexA aumentou para este caso, o que indica que ocorreu a degradação parcial de ácidos urónicos (MeGlcA) para HexA. No entanto, esta deslenhificação obteve um teor de lenhina residual (Lr) mais baixo. Relativamente à viscosidade intrínseca (η), este ensaio revelou que a difusividade dos reagentes no interior das fibras foi melhor em relação ao ensaio padrão, mas não em relação ao ensaio 2.

Aumentando o tempo de pressurização no ensaio 4, verifica-se que o efeito na deslenhificação é menor, uma vez que revelou um IK e Lr superiores aos restantes ensaios e a viscosidade intrínseca foi semelhante ao ensaio padrão.

Portanto, concluiu-se que a aplicação do pré-tratamento hiperbárico a pastas cruas antes da deslenhificação com oxigénio é mais eficaz para menores tempos de pressurização. Neste caso os melhores resultados atribuem-se às pastas cruas pré-tratadas a 400MPa durante 15 minutos, quando preparadas em água destilada.

3.3. Avaliação do efeito do pré-tratamento hiperbárico no reator piloto

Após a evidência de que o tratamento hiperbárico das pastas cruas teve um efeito significativo sobre a deslenhificação com oxigénio, avaliaram-se as condições deste mesmo tratamento num reator piloto. Para este estudo foi utilizado um equipamento de alta pressão da indústria de sumos, Frubaça, e um reator piloto de deslenhificação com oxigénio do Instituto de Investigação da Floresta e Papel - RAIZ.

3.3.1. Estágio de oxigénio (O)

O efeito do pré-tratamento foi avaliado pelo grau de deslenhificação e branqueabilidade nas pastas cruas resultante do estágio de oxigénio. Foram realizados 4 ensaios para diferentes amostras de pastas cruas. O ensaio 1 corresponde a uma pasta padrão (sem tratamento hiperbárico), os ensaios 2 e 3 referem-se a pastas tratadas por alta pressão a 500MPa durante 1,5 e 10 minutos, respetivamente, e o ensaio 4 refere-se a pasta tratada a 400MPa durante 15 minutos.

Devido a problemas técnicos relacionados com o reator piloto, não foi possível branquear a amostra do ensaio 4 nesse equipamento, por isso recorreu-se ao reator 5100 PARR 4848, presente no laboratório da Universidade de Aveiro (CICECO). Este reator além de ser de menores dimensões, apresenta dificuldade em agitar a pasta, por isso a deslenhificação desta amostra não deve ser comparada aos restantes ensaios. No entanto, caracterizaram-se todas as pastas após o estágio com oxigénio, cujos resultados se apresentam na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Caracterização das pastas cruas após o estágio de oxigénio no reator piloto.

| Estágio de oxigénio no reator piloto (O) | | | | |
|---|----------|----------|----------|-----------|
| Ensaio | 1 | 2 | 3 | 4* |
| HPP (MPa) | Não | 550 | 550 | 400 |
| t_p (min) | Não | 1,5 | 10 | 15 |
| IK | 8,2 | 8,0 | 8,2 | 10,4 |
| HexA (mmol/Kg) | 28,6 | 18,5 | 19,3 | 20,0 |
| Lr | 5,7 | 6,4 | 6,5 | 8,7 |
| η (cm³/g) | 910 | 865 | 1000 | 1045 |
| Brancura (% ISO) | 58,6 | 61,1 | 57,6 | 50,5 |

*deslenhificação com oxigénio realizado num reator diferente.

Ao analisar os resultados obtidos, verificou-se que os ensaios 2 e 3 quando comparados ao padrão (ensaio 1) apresentam um índice *kappa* (IK) e teor de lenhina residual (Lr) semelhantes. Nestes ensaios o teor de HexA diminuiu relativamente ao ensaio padrão, o que indica a ocorrência de uma maior remoção de hemiceluloses e conseqüentemente maior consumo de reagentes. No entanto, no ensaio 2 verifica-se através do valor da viscosidade intrínseca (η) que houve maior acessibilidade dos

reagentes ao interior das fibras da pasta comparativamente ao ensaio padrão e ao ensaio 3, justificando o facto da brancura ISO obtida para este ensaio ser cerca de 4% superior.

Como já foi referido anteriormente, o ensaio 4 não deve ser comparado aos outros ensaios, uma vez que o IK e Lr são superiores aos restantes, o que evidencia que neste caso a deslenhificação com oxigénio foi pouco eficaz. Apesar da eliminação de hemiceluloses ter sido semelhante aos restantes ensaios, ocorreu baixa degradação da pasta celulósica, levando a uma diminuição da brancura ISO em cerca de 16% em relativamente à pasta padrão.

Portanto, em termos de deslenhificação com oxigénio no reator piloto, o ensaio 2 foi o que forneceu resultados mais satisfatórios.

Relativamente à análise dos metais (Figura 3.1) após o estágio de oxigénio, verificou-se que de entre os metais presentes, o sódio é o mais abundante. Como previsto, ocorre a diminuição do teor de metais após a deslenhificação com oxigénio, com exceção do magnésio devido à adição de $MgSO_4$ à pasta crua, e do cobre e ferro, que apesar de praticamente desprezáveis, indicam a possibilidade da contaminação da tubagem do equipamento.

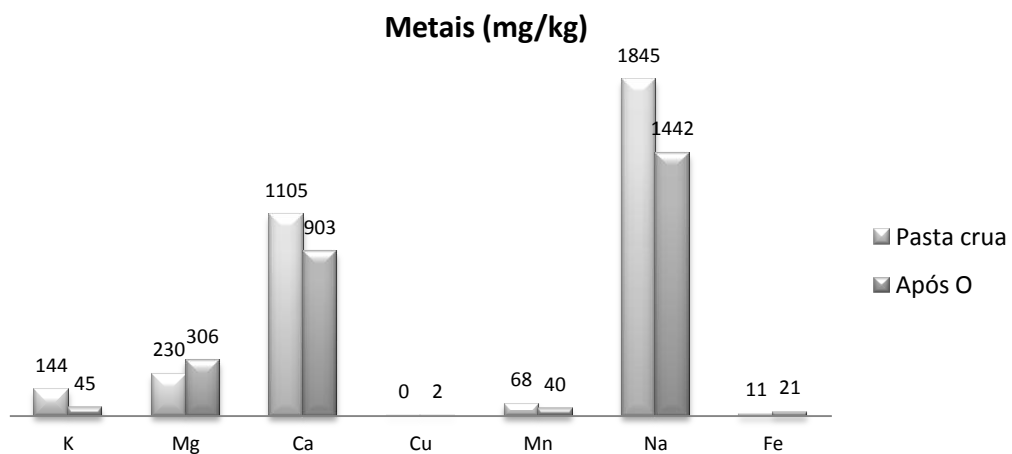


Figura 3.1 - Teor de metais antes e após a deslenhificação com oxigénio.

3.3.2. Branqueamento $D_0E_1D_1D_2$

Após o estágio com oxigênio, as pastas foram branqueadas numa sequência DEDD, de modo a atingir uma brancura aproximadamente 90% ISO.

Para efeitos de comparação foi efetuada uma sequência de branqueamento ODEDD nas mesmas condições ótimas, para um ensaio padrão (sem pré-tratamento hiperbárico). A brancura das pastas foi medida após cada estágio de dióxido de cloro, como se verifica na Figura 3.2.

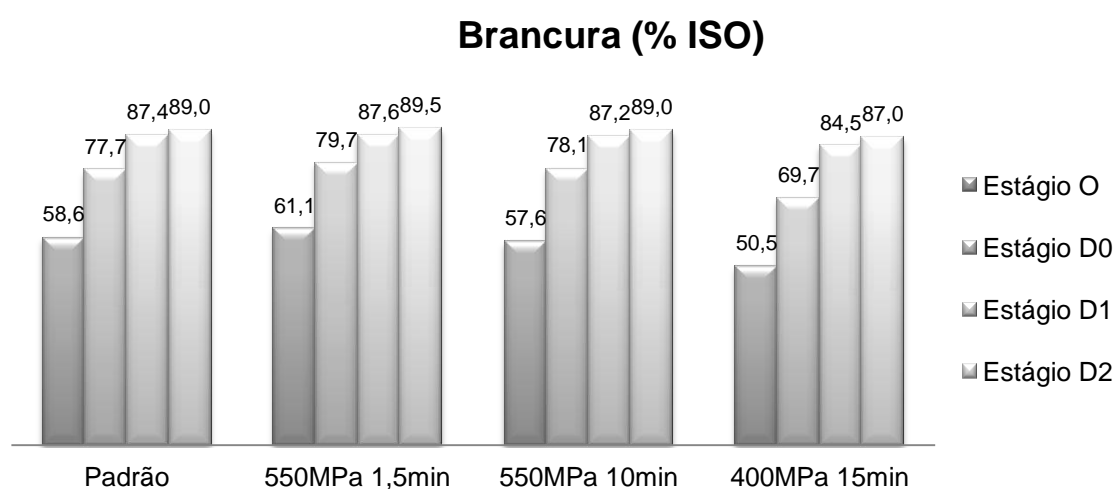


Figura 3.2 – Desenvolvimento da brancura ISO após cada estágio de dióxido de cloro da sequência $OD_0E_1D_1D_2$.

Quando se comparam os ensaios de pastas pré-tratadas a 550MPa com o ensaio padrão verifica-se que a partir do primeiro estágio (D_0) até ao último estágio de dióxido de cloro (D_2), são atingidas brancuras superiores, principalmente quando pressurizadas durante 1,5 minutos, o que demonstra que quanto menor é o tempo de pressurização, melhor é efeito no branqueamento após a sequência ODEDD, atingindo-se 89,5% ISO para este caso e 89,0% ISO para a pasta pré-tratada durante 15 minutos. Para explicar este efeito é apresentada a Figura 3.3 que demonstra os possíveis rearranjos das fibrilas na parede celular da fibra quanto sujeitas à alta pressão.

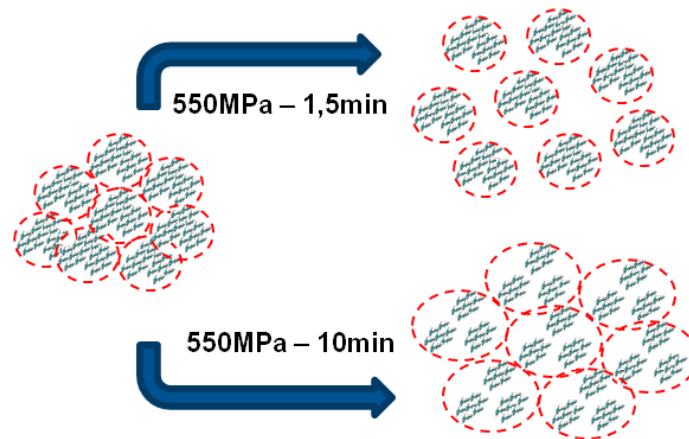


Figura 3.3 - Representação esquemática das microfibrilas da celulose quando submetidas a tratamento hiperbárico em diferentes tempos de pressurização.

Quando a pasta é pré-tratada a 550MPa durante 1,5 minutos, a desagregação das microfibrilas da celulose é mais acentuada, promovendo uma maior acessibilidade dos reagentes, nomeadamente do dióxido de cloro às zonas amorfas e cristalinas da celulose, que reagem mais facilmente com a lenhina. Ao pressurizar a pasta durante 10 minutos, as fibrilas elementares afastam-se entre si mas as microfibrilas permanecem juntas, dificultando a penetração dos reagentes às áreas que se encontram inacessíveis [16]. Portanto, ao favorecer a penetração dos reagentes ao interior das fibras celulósicas, promove-se a melhor brancura das pastas.

Apesar de se atingir aproximadamente 90% ISO de brancura nestas pastas, surgiu a ideia de realizar outro ensaio de modo a estudar o efeito do pré-tratamento hiperbárico na deslenhificação com oxigénio para uma pressão mais baixa. Portanto, realizou-se a pressurização de uma amostra de pasta a 400MPa durante 15 minutos, condições estas que já tinham sido previamente testadas na fase inicial deste trabalho. Para estas pastas previa-se uma melhor eficácia na deslenhificação com oxigénio, atingindo-se níveis de brancura elevados após o estágio D₁, sendo desnecessária a realização do estágio D₂, diminuindo assim a sequência de branqueamento e consequentemente economizavam-se reagentes. No entanto, como referido anteriormente, a deslenhificação desta pasta com oxigénio não foi realizada no reator piloto, e assim ao atingir um nível baixo de brancura neste estágio já não foi possível concretizar o que se pretendia no resto da sequência, tornando esta pasta incomparável às restantes no que se refere ao grau de brancura obtida.

Além da brancura ISO, a viscosidade intrínseca (Figura 3.4) também foi um dos parâmetros analisados no final da sequência de branqueamento.

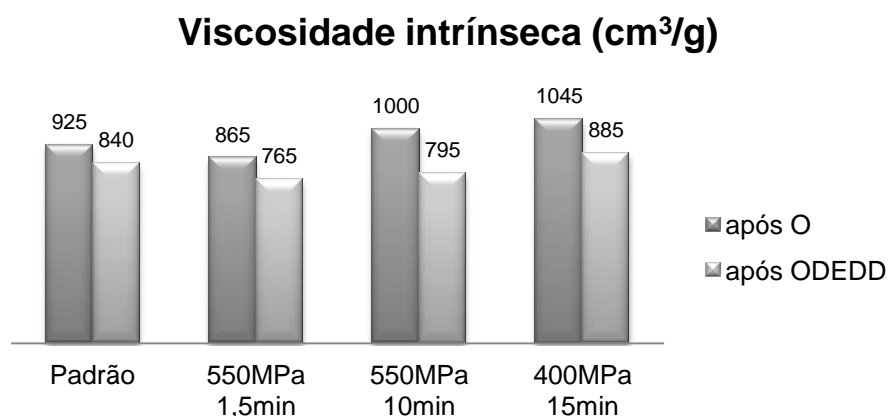


Figura 3.4 - Variação dos da viscosidade intrínseca após o estágio de oxigênio e após a sequência ODEDD.

Como já foi referido, a viscosidade intrínseca está relacionada com a degradação da pasta e com a difusividade dos reagentes no interior das fibras. Para os ensaios realizados nota-se que após a sequência ODEDD, a pasta que apresenta um valor mais baixo neste parâmetro, é a pasta que foi tratada a 550MPa durante 1,5 minutos, como esperado, uma vez que esta atingiu um nível de brancura ISO superior. O ensaio da pasta processada a 550MPa durante 10 minutos, obteve uma viscosidade intrínseca inferior ao ensaio padrão, demonstrando que nesta pasta ocorreu maior difusividade dos reagentes no interior das fibras em relação ao padrão. No entanto, os níveis de brancura ISO obtidos para este ensaio foram semelhantes ao ensaio padrão.

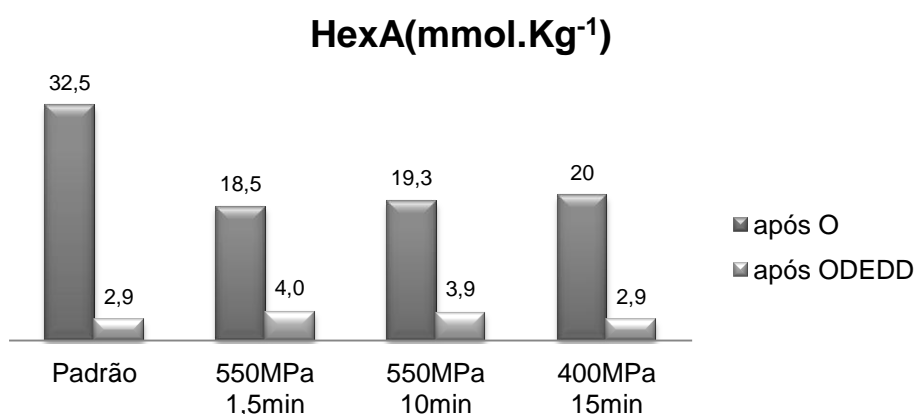
No ensaio da pasta processada a 400MPa durante 15 minutos, a diminuição da viscosidade intrínseca não foi tão acentuada como nos restantes ensaios, devido ao que já foi explicado anteriormente, não sendo comparável.

No final da sequência de branqueamento, foi determinada a reversão da brancura. Esta está associada à perda de brancura em termos percentuais relativamente à brancura inicial da folha, ou seja, relaciona-se com o envelhecimento da pasta. Esta também pode ser expressa em termos do *PC number* (Equações 2.14 e 2.15) que se refere às suas propriedades de absorção, refração e dispersão de luz (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 - Caracterização das pastas relativamente ao seu envelhecimento.

| Após sequência OD ₀ E ₁ D ₁ D ₂ | | | | |
|---|------|------|------|------|
| Ensaio | 1 | 2 | 3 | 4 |
| HPP (MPa) | Não | 550 | 550 | 400 |
| t _p (min) | Não | 1,5 | 10 | 15 |
| Brancura (%) | 89,0 | 89,5 | 89,0 | 87,0 |
| Reversão (%) | 84,0 | 86,0 | 86,0 | 82,5 |
| PC number | 0,82 | 0,55 | 0,46 | 0,81 |

Quanto menor é o valor do *PC number*, menor é o decréscimo na brancura da pasta após o envelhecimento. Portanto, após a sequência OD₀E₁D₁D₂ as pastas que evidenciam maior resistência ao envelhecimento em cerca de 2% são as pastas tratadas por hiperpressão, nomeadamente a 500MPa pressurizadas durante 1,5 minutos e 10 minutos. No entanto, não se pode afirmar que a reversão da brancura está relacionada com o elevado consumo de reagentes por parte dos ácidos hexenurónicos (Figura 3.5), uma vez que não só ocorre um elevado consumo nas pastas do ensaio 2 e 3, mas também no ensaio 4, que ao comparar com o resultado obtido da sua reversão, não há relação entre estes valores.

**Figura 3.5** - Variação dos ácidos hexenurónicos após a deslenhificação com oxigénio e após o estágio ODEDD.

3.4. Análise das propriedades papeleiras

Após a realização da sequência de branqueamento ODEDD, procedeu-se à análise das propriedades físico-mecânicas das pastas para verificar se o pré-tratamento hiperbárico tem influência nestas propriedades em comparação com a pasta padrão (sem tratamento hiperbárico).

Para testar a aptidão papeleira, as pastas brancas produzidas foram levadas a um tratamento mecânico a que se submetem as fibras em meio aquoso, potenciando as suas propriedades mecânicas (refinação). Para refinar as pastas, é necessário reter água nas fibras e na fibrilação interna e externa, formando ligações de hidrogénio entre as moléculas de água e os grupos hidroxilo da celulose e hemiceluloses, levando a refinação ao corte das fibras, formando finos. As pastas branqueadas dos ensaios realizados foram refinadas para 2000 rotações do PFI e foram avaliadas em termos da sua drenabilidade, medida através do grau de Schopper Riegler (°SR).

Também foi feito um estudo das propriedades físico-mecânicas das pastas branqueadas sem refinação. Na Tabela 3.5 são apresentados os resultados correspondentes à drenabilidade das pastas com e sem refinação.

Tabela 3.5 - Drenabilidade das pastas (°SR).

| Ensaio | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
|----------------|--------|------|----------------|------|----------------|------|----------------|------|
| Pasta | Padrão | | 550MPa; 1,5min | | 550MPa; 10 min | | 400MPa; 15 min | |
| Rotações (rpm) | 0 | 2000 | 0 | 2000 | 0 | 2000 | 0 | 2000 |
| °SR | 17 | 25 | 17 | 25 | 17 | 26 | 17 | 27 |

Ao analisar os resultados obtidos, verifica-se que as drenabilidades (°SR) são iguais nas pastas não refinadas. No entanto, as pastas refinadas a 2000 rpm nos ensaios 3 e 4 apresentam um ligeiro aumento no °SR, apresentando-se mais resistentes à drenagem. Em comparação com as pastas não refinadas, as pastas refinadas apresentam maior °SR, ou seja, possuem menores características de drenabilidade. Este facto está associado a uma menor retenção de hemiceluloses na pasta, uma vez que estas devido ao seu carácter fortemente hidrofílico, fornecidos pelos grupos hidroxilos, carboxilos e amorfo, potenciam a capacidade da fibra em absorver água (intumescimento).

Para comprovar o grau de intumescimento, determinou-se o índice de retenção de água (WRV) nas pastas brancas (Figura 3.6). Verificou-se o que foi referido anteriormente, uma vez que as pastas refinadas retêm mais água no interior das fibras em relação às pastas não refinadas. A pasta pré-tratada a 400 MPa durante 15min quando é refinada retém mais 4% de água no seu interior em relação ao padrão. Sem refinação, verifica-se que a pasta padrão é a que apresenta maior retenção.

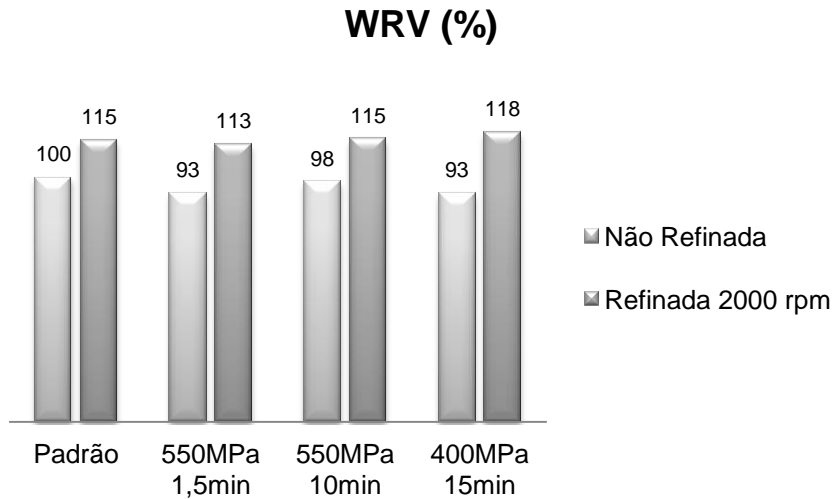


Figura 3.6 - Índice de retenção de água nas pastas brancas.

3.4.1. Propriedades de resistência mecânica

Quanto às propriedades de resistência mecânica, foram analisados os índices de tração, rasgamento, rebentamento e as ligações internas de Scott.

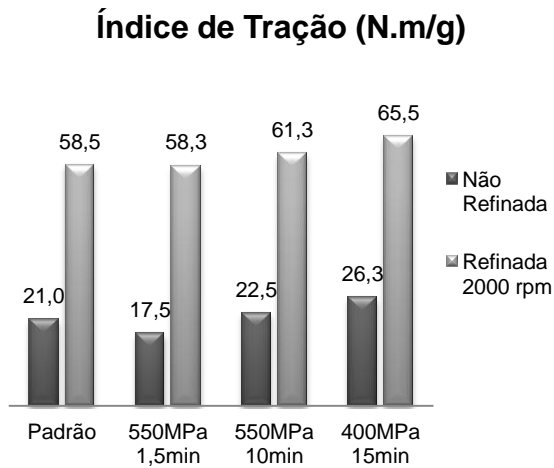


Figura 3.7 - Índice de tração das pastas brancas.

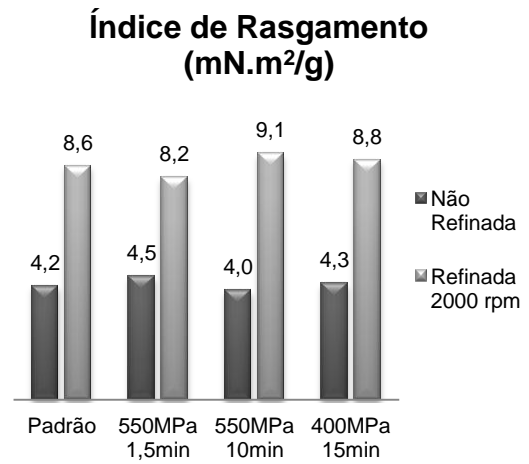


Figura 3.8 - Índice de rasgamento das pastas brancas.

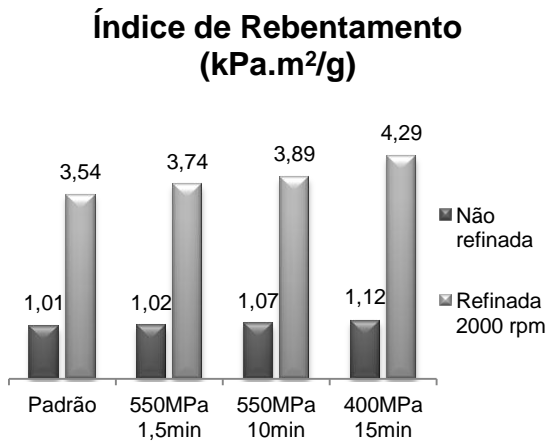


Figura 3.9 - Índice de rebentamento das pastas brancas.

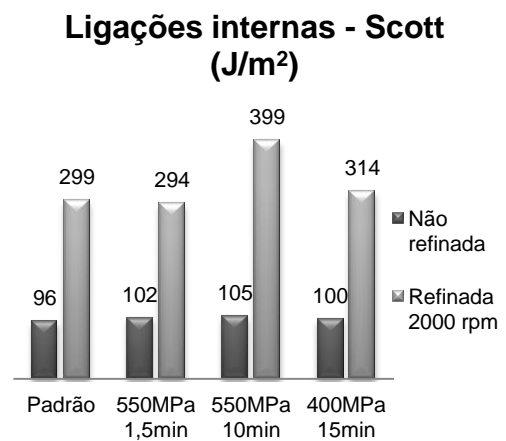


Figura 3.10 - Ligações internas (Scott) das pastas brancas.

Quando se usa o critério de avaliação baseado no índice de tração (Figura 3.7), verifica-se que tanto para as pastas refinadas, como para não refinadas, os resultados são melhores para as pastas processadas a alta pressão, nomeadamente a 550MPa

durante 10 minutos e a 400MPa durante 15 minutos. Esta propriedade encontra-se relacionada com a força requerida para existir rutura da folha quando esta é submetida à tração exercida nas suas extremidades. No geral, as pastas pré-tratadas a alta pressão mostram melhores características de resistência das fibras, sendo relevantes para a produção de papel.

Relativamente ao índice de rasgamento (Figura 3.8) e ao índice de rebentamento (Figura 3.9), as pastas refinadas e tratadas a alta pressão, nomeadamente a 550MPa durante 10 minutos e a 400MPa durante 15 minutos, são as que apresentam melhores resultados. As pastas refinadas e tratadas a 550MPa durante 10 minutos apresentam maior resistência nas fibras quando estas se deslocam ou separam umas das outras no ato do rasgamento. No caso do rebentamento, as pastas refinadas e tratadas a 400MPa durante 15 minutos apresentam maior capacidade de suportar a pressão exercida até rebentar, mostrando-se mais robustas em cerca de 21% face ao ensaio padrão.

Também se observa que o processo de refinação aumenta o grau de ligações entre as fibras (Figura 3.10), tornando-as mais resistentes, sendo o caso da pasta tratada a 550MPa durante 10 minutos a que apresenta características mais evidentes em cerca de 33%.

Também foi determinado o zero span a seco e húmido das pastas brancas não refinadas, cujos resultados se apresentam na Figura 3.11.

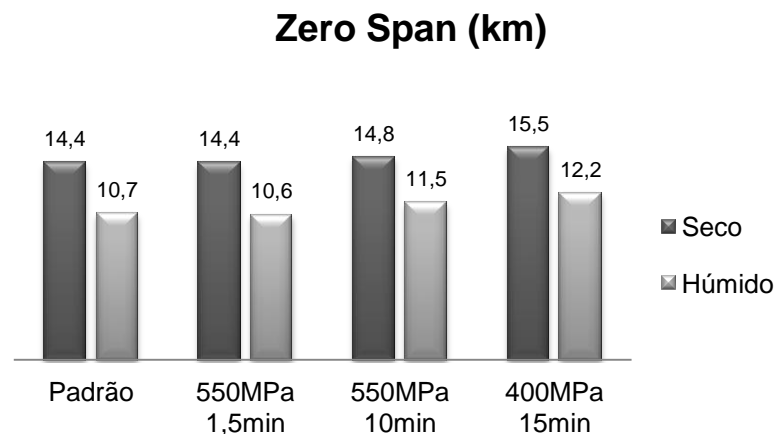


Figura 3.11 - Zero Span seco e húmido das pastas brancas não refinadas.

Esta propriedade mecânica relaciona-se com a resistência intrínseca das fibras. Para as pastas em estudo, verifica-se que a resistência das fibras das pastas humedecidas é inferior às pastas secas porque a água ocupa mais espaço entre as fibrilas, tornando-as mais fracas.

Apesar de pouco significativo, a pasta pré-tratada a 400MPa durante 15 minutos é a que apresenta fibras mais resistentes, como esperado, uma vez que recorrendo à Figura 3.4 nota-se que esta pasta foi a que sofreu menor degradação (viscosidade intrínseca elevada) após a sequência de branqueamento ODEDD. A resistência das fibras desta pasta também pode estar associada às alterações estruturais das fibrilas resultantes do tratamento a alta pressão.

3.4.2. Propriedades físicas estruturais

Para estudar o efeito do pré-tratamento hiperbárico das pastas brancas na aptidão papelreira, analisou-se o nível das suas propriedades físicas estruturais, ou seja, o índice de mão, a resistência ao ar de Gurley e a rugosidade ao ar de Bendtsen, para as pastas com e sem refinação.

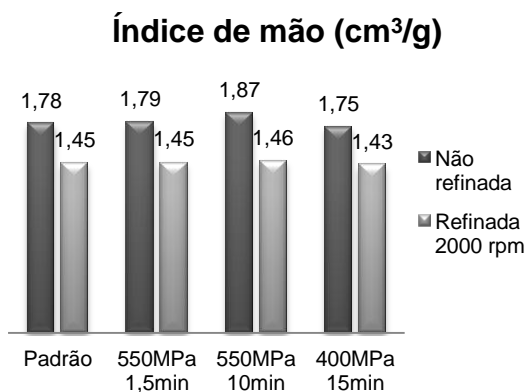


Figura 3.12 - Índice de mão das pastas brancas.

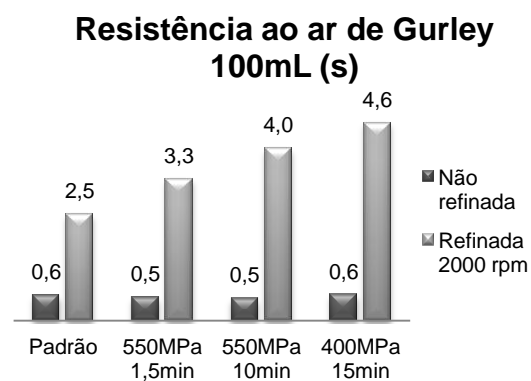


Figura 3.13 - Resistência ao ar Gurley das pastas brancas.

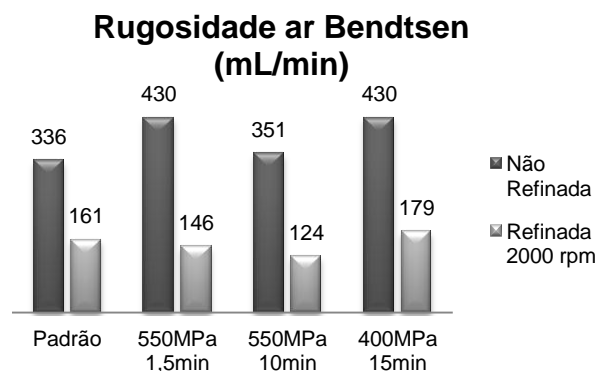


Figura 3.14 - Rugosidade ao ar Bendtsen das pastas brancas.

Relativamente a estas propriedades, os resultados demonstram que as pastas refinadas a 2000 rotações PFI apresentam menores volumes específicos, originando um maior empacotamento de fibras nas folhas, tornando-as mais densas (Figura 3.12), e menos rugosas, logo mais lisas (Figura 3.14), sendo o ensaio da pasta processada a 550MPa durante 10 minutos a que apresenta melhores características de lisura em cerca de 30%. Por outro lado, a diminuição do volume específico reflete-se numa maior resistência à passagem de ar (Figura 3.13) e para este caso a pasta processada a 400MPa durante 15 minutos é a que oferece a resistência mais significativa em cerca de 84%, devido à melhor plasticidade das fibras (porosidade mais baixa), o que impede a passagem de ar.

3.4.3. Propriedades óticas

As pastas também foram avaliadas ao nível das suas propriedades óticas, nas quais se inclui a opacidade e o coeficiente de dispersão de luz (C.E.D.L.).

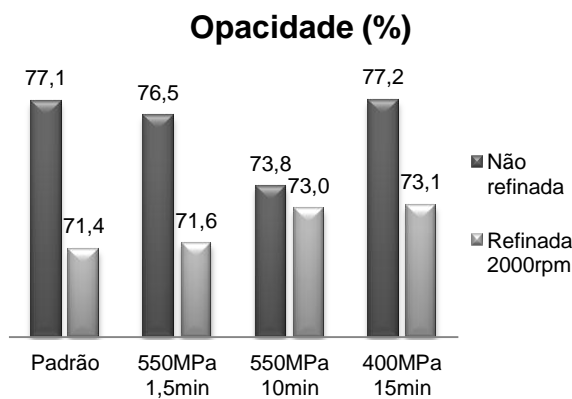


Figura 3.15 - Opacidade das pastas brancas.

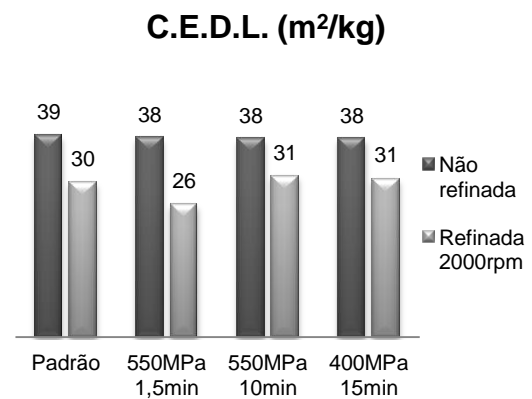


Figura 3.16 - Coeficiente de dispersão de luz das pastas brancas.

A opacidade e o coeficiente de dispersão de luz são propriedades óticas que se relacionam entre si.

O processo de refinação aumenta o teor de finos e estes por sua vez ligam-se intrinsecamente entre si, diminuindo a área de dispersão de luz e por consequência a

opacidade que é a capacidade de impedir a observação de caracteres impressos na face oposta da folha de papel.

Pela análise da Figura 3.16, verifica-se que a pasta refinada e processada a 550MPa durante 1,5 minutos conduz a uma menor capacidade de dispersar luz e consequentemente menor opacidade (Figura 3.15) de entre as pastas tratadas a alta pressão.

Capítulo 4. Conclusões

Os objetivos do presente estudo centram-se na avaliação do efeito do pré-tratamento hiperbárico de pasta crua na deslenhificação com oxigénio, bem como nos restantes estágios de branqueamento ECF numa sequência DEDD e finalmente na qualidade final das pastas brancas.

Laboratorialmente verificou-se que a alta pressão tem um efeito significativo em cerca de 8% na deslenhificação com oxigénio, sobretudo quando aplicados tempos reduzidos de pressurização. À escala piloto, as pastas sujeitas a este tratamento favorecem o nível de brancura ao atingir 61,1% ISO após o estágio de oxigénio. Nos restantes estágios de branqueamento ECF, finalizou-se a sequência OD₀E₁D₁D₂ com 89,5% ISO, com características satisfatórias ao nível da reversibilidade da brancura.

Ao nível da qualidade final das pastas brancas, os testes físico-mecânicos revelam que comparativamente ao processo convencional, o tratamento hiperbárico em estudo beneficia as características da aptidão papeleira. Foram obtidas folhas de papel mais lisas e mais resistentes à passagem de ar, com melhor opacidade. As propriedades de resistência mecânica são melhores, tornando as folhas mais resistentes à tração e ao rebentamento.

Portanto, é evidente que o tratamento hiperbárico gera alterações estruturais nas fibras devido à desagregação das microfibrilas da celulose que promovem a penetração em profundidade dos reagentes de branqueamento ao interior destas. Este efeito reflete-se não só na brancura da pasta obtida mas também nas propriedades físico-mecânicas do papel final, o que torna este tratamento vantajoso sob o ponto de vista de produção de pasta e papel à escala industrial.

Referências bibliográficas

1. Fengel, D., Wegener, G., *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. In: New York, USA: (1981)
2. Valente, A. C.; Sousa, A. P. M.; Furtado; Carvalho, A. P., Improvement program for *Eucalyptus globulus* at Portucel: Technological component. *Appita Journal*. Vol. 42, p. 403-407 (1992)
3. Clayton, D., The alkaline degradation of some hardwood 4-O-methyl-D-glucuronoxylans. *Svensk Papperstidning*. Vol. 66, n.º 4, p. 115-124 (1963)
4. Celpa - Associação da Indústria Papeleira. Consultado em Outubro 2011. Disponível em <http://www.celpa.pt>.
5. Boletim-estatístico - "Indústria Papeleira Portuguesa.". Consultado em Outubro 2011. Disponível em <http://www.celpa.pt>.
6. Soporcel, g. P. - Portucel Soporcel. Consultado em Outubro 2011. Disponível em <http://www.portucelsoporcel.com>.
7. Sjöström, E., *Wood Chemistry. Fundamentals and Applications. 2nd edition*. Finland: Academic Press, (1993)
8. Neto, C. P.; Evtuguin, D., *Química de Polímeros: Componentes Macromoleculares da Madeira*. Imprensa da Universidade de Coimbra, p. 545-569 (2004)
9. Smook, G. A., *Handbook for Pulp & Paper Technologist, 3 edition*. Vancouver: Angus Wilde Publications Inc., (2002)
10. Biermann, C. J., *Handbook of Pulping and Papermaking (2nd Edition)*. Elsevier, (1996)
11. Foelkel, C. - *Eucalyptus - Pinus - Grau Celsius*. Consultado em Janeiro 2012. Disponível em <http://www.celso-foelkel.com.br/>.
12. Sixta, H., *Handbook of pulp*. Weinheim: WILEY-VCH, (2006)
13. Clayton, D. W.; Einspahr, D.; Easty, D. L.; W. Malcolm, E.; McDonough, T.; Shroeder, L.; Thompson, N., *Alkaline Pulping*. In: Grace T.M., B. L., E.W. Malcolm e M.J. Kocurek - *Pulp and Paper Manufacture Atlanta: Tappi e CPPA*, (1983)
14. Casey, J. P., *Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology*. 3rd (1981)

15. Mimms, A.; Kocurek, M.; Pyatte, J. A.; Wright, E. E., *Kraft pulping: a compilation of notes*. Tappi Press, (1989)

16. Ferreira, A. R. F. C.; Figueiredo, A. B.; Evtuguin, D. V.; Saraiva, J. A., High pressure pre-treatments promote higher rate and degree of enzymatic hydrolysis of cellulose. *Green Chemistry*. Vol. 13, n.º 10, p. 2764-2767 (2011)

17. Dahlman, O. B.; Reimann, A. K.; Stromberg, L. M.; Morck, R. E., High-molecular-weight effluent materials from modern ECF and TCF bleaching. *Tappi Journal*. Vol. 78, n.º 12, p. 99-109 (1995)

18. Lachenal, D.; Fernandes, J. C.; Froment, P., Behaviour of Residual Lignin in Kraft Pulp During Bleaching *Journal of pulp and paper science*. Vol. 21, n.º 5, p. J173-J177 (1995)

19. Dence, C. W.; Reeve, D. W., *Pulp bleaching: principles and practice*. Technical Association of the Pulp Paper Industry: Tappi, (1996)

20. Ni, Y.; Kubes, G. J.; Van Heiningen, A. R. P., Mechanism of chlorate formation during bleaching of kraft pulp with chlorine dioxide. *Journal of Pulp and Paper Science*. Vol. 19, n.º 1, p. 1-6 (1993)

21. Olm, L.; Teder, A., The Kinetics of Oxygen Bleaching. *Tappi Journal*. Vol. 62, p. 43-46 (1979)

22. Iribarne, J.; Shroeder, L. R., High Pressure Oxygen Delignification of Kraft Pulps I - Kinetics. *Tappi Journal*. Vol. 80, n.º 10, p. 241-250 (1997)

23. Iribarne, J.; Shroeder, L. R., *High-pressure oxygen delignification of kraft pulps. Part I: kinetics*. Norcross: Tappi, (1997)

24. Vincent, A. H. D.; Nguyen, K. L.; Mathews, J. F., Kinetics of oxygen delignification of eucalypt kraft pulp. *Appita*. Vol. 47, n.º 3, p. 217-220 (1994)

25. Gratzl, J. S., Reactions of Polysaccharides and Lignins in Bleaching with Oxygen and Related Species. *Tappi Oxygen Delignification Symposium Notes*. p. 1 (1990)

26. Abbot, J.; Ginting, Y. A., *Development of kinetic models for alkaline peroxide bleaching*. Canada: Pulp and Paper Technical Association of Canada, p. J85–J93 (1992)

27. Myers, M. R.; Edwards, L. L., *Tappi Journal*. Vol. 72, n.º 9, p. 215 (1989)

28. Daniel, A. I. D.; Neto, C. P.; Evtuguin, D. V.; Silvestre, A. J. D., Hexenuronic acid contents of eucalyptus globulus kraft pulps: variation with pulping conditions and effect on ecf bleachability. *Tappi Journal*. Vol. 2, n.º 5, p. 3-8 (2003)

29. Jiang, Z.; Lierop, B.; Berry, R., Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. *Tappi Journal*. Vol. 83, n.º 1, p. 167-175 (2000)
30. Venterim, G.; Caraschi, J. C.; Colodette, J. L.; Gomide, J. L., A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa kraft. *Química Nova*. Vol. 32, n.º 2, p. 373-377 (2009)
31. Clark, J., *Pulp Technology and Treatment for Paper*. San Francisco: Miller Freeman Publications, Inc., (1985)
32. Yordanov, D. G.; Angelova, G. V., High Pressure Processing for Foods Preserving. *Biotechnol. & Biotechnol. Eq.* Vol. 24, n.º 3, p. 1940-1945 (2010)
33. Welti-Chanes, J.; Lopez-Malo, A.; Palou, E.; Bermudez, D.; Guerrero-Beltran, J. A.; Barbosa-Canovas, G. V., *Fundamentals and applications of high pressure processing to foods: Novel Food Processing Technologies*. New York, (2005)
34. Figueiredo, A.; Evtuguin, D. V.; Saraiva, J., Effect of high pressure treatment on structure and properties of cellulose in eucalypt pulps. *Cellulose*. Vol. 17, p. 1193-1202 (2010)
35. Hendrickx, M.; Broeck, I. V. D.; Weemaes, C., Effects of high pressure on enzymes related to food quality. *Trends in Food Science & Technology* Vol. 9, n.º 5, p. 197-203 (1998)
36. Campos, F. P., Dosualdo, G.L., Cristianini, M., The use of high pressure technology in food processing. *Brazilian Journal of Food Technology* Vol. 6, n.º 2, p. 351-368 (2003)
37. Guerrero-Beltran, J. A.; Barbosa-Canovas, G.; Swanson, B. G., High hydrostatic pressure processing of fruit and vegetable products. *Food Reviews International*. Vol. 21, n.º 4, p. 411-425 (2005)
38. Buckow, R.; Heinz, V., High pressure processing – a database of kinetic information. *Chemie Ingenieur Technik*. Vol. 80, n.º 8, p. 1081-1095 (2008)
39. Yaldagard, M.; Mortazavi, S. A.; Tabatabaie, F., The principles of ultra high pressure technology and its application in food processing/preservation: A review of microbiological and quality aspects. Vol. 7, p. 2739-2767 (2008)
40. Rahman, M. S., *Handbook of Food Preservation*. USA: Marcel Dekker, (1998)
41. Brites, A.; Rosa, F.; Rendeiro, J.; Gomes, M.; Vieira, T., Altas pressões na indústria alimentar. *Trabalho académico Instituto Politécnico* (2010)
42. Rasanayagam, V.; Balasubramaniam, V. M.; Ting, E.; Sizer, C. E.; Bush, C.; Anderson, C., Compression Heating of Selected Fatty Food Materials during High-pressure Processing. *Journal of Food Science*. Vol. 68, p. 254-259 (2003)

43. Diniz, J. M. B. F.; Gil, M. H.; Castro, J. A. A. M., Hornification—its origin and interpretation in wood pulps. *Wood Sci Technol*. Vol. 37, p. 489–494 (2004)
44. Rebuzzi, F.; Evtuguin, D. V., Effect of Glucuronoxylan on the Hornification of Eucalyptus globulus Bleached Pulps. *Macromolecular Symposia*. Vol. 232, n.º 1, p. 121-128 (2005)
45. Weise, U., *Hornification : mechanisms and terminology*. Helsinki, Finland: Suomen paperi, (1998)
46. Newman, R., Carbon-13 NMR evidence for cocrystallization of cellulose as a mechanism for hornification of bleached kraft pulp. *Cellulose*. Vol. 11, n.º 1, p. 45-52 (2004)
47. Neto, C. P.; Silvestre, A. J. D.; Evtuguin, D. V.; Freire, C. S. R.; Pinto, P. C. R.; Santiago, A. S., Bulk and surface composition of ECF bleached hardwood kraft pulp fibres. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. Vol. 19, n.º 4, p. 513-520 (2004)

Anexos

Exemplos de cálculo

Os exemplos de cálculo a seguir demonstrados referem-se à pasta sujeita ao pré-tratamento hiperbárico a 550MPa durante 10 minutos, após a deslenhificação com oxigénio ao nível piloto (ensaio 3).

Determinação do índice *kappa* (IK)

Ensaio em branco → $V_{\text{gasto}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 49,37 \pm 0,05 \text{ mL}$

Teor seco da pasta = 34,92%

$m_{\text{pasta}} = 12,1930 \pm 0,0001 \text{ g}$

$V_{\text{gasto}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 31,44 \pm 0,05 \text{ mL}$

Utilizando a Equação 2.10:

$$p = \frac{(b - a)N}{0,1} = \frac{(49,37 - 31,44) \times 0,2}{0,1} = 35,85 \approx 36$$

Consultando na tabela da norma T 236 cm-85: $p = 36 \rightarrow f = 0,970$

Utilizando a Equação 2.9:

$$IK = \frac{p \times f}{w} = \frac{35,85 \times 0,979}{12,1930 \times 0,3492} = 8,17 \approx 8,2$$

Determinação da viscosidade intrínseca

Teor seco da pasta = 91,96%

$m_{\text{pasta}} = 0,1681 \pm 0,0001 \text{ g}$

Tempos de escoamento: 84,94 s; 85,52 s; 85,06 s $\rightarrow t_n = 85,17 \text{ s}$

Utilizando a Equação 2.11:

$$\eta_{rel} = h \times t_n = 0,1030 \times 85,17 = 8,77$$

Consultando a Tabela da norma Scan – CM 15:88, $[\eta] \times c = 3,085$

$$m = 0,1681 \times 0,9196 = 0,1546 \text{ g}$$

$$C = \frac{0,1546 \times 2}{100} = 0,003092 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

$$\eta = \frac{3,085}{0,003092} = 997,7 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \approx 1000 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

Determinação dos ácidos hexenurónicos (HexA)

Teor seco da pasta = 91,96%

$m_{\text{pasta}} = 0,5446 \pm 0,0001 \text{ g}$

$A(245\text{nm}) = 0,344$

$A(480\text{nm}) = 0,007$

Utilizando a Equação 2.12:

$$\text{HexA} = \frac{\left[\frac{(A_{245} - A_{480})}{\varepsilon \times m} \right]}{4} = \frac{\left[\frac{(0,344 - 0,007)}{8,7 \times 0,5446 \times 10^{-3} \times 0,9196} \right]}{4} = 19,3 \text{ mmol/Kg}$$

Tabelas auxiliares

Tabela A.1 - Registo de massas para determinação de metais.

| | Peso seco (%) | m _{cadinho} (g) | m _{pasta} (g) | m _{pasta seca} (g) | cinzas + cadinho (g) | cinzas (g) |
|---------------------------------|---------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------|----------------------|------------|
| Pasta Crua | | | | | | |
| Réplica 1 | 90 | 62,1297 | 11,1102 | 9,999 | 62,2186 | 0,0889 |
| Réplica 2 | 90 | 61,854 | 11,1137 | 10,002 | 61,9434 | 0,0894 |
| Pasta após O₂ | | | | | | |
| Réplica 1 | 34,1 | 62,7833 | 29,3281 | 10,001 | 62,8742 | 0,0909 |
| Réplica 2 | 34,1 | 63,4692 | 29,3262 | 10 | 63,5606 | 0,0914 |

Tabela A.2 - Concentração de metais na pasta crua.

| Metais | Conc. metais na pasta crua (mg/L) | | Conc. metais na pasta crua (ppm) | | |
|--------------------|-----------------------------------|-----------|----------------------------------|-----------|-------------|
| | Réplica 1 | Réplica 2 | Réplica 1 | Réplica 2 | Média (ppm) |
| Potássio Total, K | 29,28 | 28,39 | 146,4 | 141,9 | 144,2 |
| Magnésio Total, Mg | 44,97 | 47,01 | 224,9 | 235,0 | 229,9 |
| Cálcio Total, Ca | 219,84 | 222,21 | 1099,3 | 1110,8 | 1105,0 |
| Cobre, Cu | 0,028 | 0,047 | 0,1 | 0,2 | 0,2 |
| Manganês, Mn | 14,16 | 12,94 | 70,8 | 64,7 | 67,7 |
| Sódio, Na | 363,77 | 374,27 | 1819,0 | 1870,9 | 1845,0 |
| Ferro, Fe | 2,26 | 2,19 | 11,3 | 10,9 | 11,1 |

Tabela A.3 - Concentração de metais na pasta após deslenhificação com oxigénio.

| Metais | Conc. metais na pasta após O ₂ (mg/L) | | Conc. metais na pasta após O ₂ (ppm) | | |
|--------------------|--|-----------|---|-----------|-------------|
| | Réplica 1 | Réplica 2 | Réplica 1 | Réplica 2 | Média (ppm) |
| Potássio Total, K | 9,36 | 8,64 | 46,8 | 43,2 | 45,0 |
| Magnésio Total, Mg | 58,49 | 63,88 | 292,4 | 319,4 | 305,9 |
| Cálcio Total, Ca | 167,75 | 193,37 | 838,7 | 966,8 | 902,8 |
| Cobre, Cu | 0,283 | 0,326 | 1,4 | 1,6 | 1,5 |
| Manganês, Mn | 7,74 | 8,39 | 38,7 | 41,9 | 40,3 |
| Sódio, Na | 263,29 | 313,61 | 1316,3 | 1568,0 | 1442,2 |
| Ferro, Fe | 4,23 | 4,32 | 21,1 | 21,6 | 21,4 |

Tabela A.4 - Estudos de branqueamento.

| Ensaio | 1 | | | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | | |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | D ₀ | E ₁ | D ₁ | D ₂ | D ₀ | E ₁ | D ₁ | D ₂ | D ₀ | E ₁ | D ₁ | D ₂ | D ₀ | E ₁ | D ₁ | D ₂ |
| Peso Seco (g) | 157 | 153 | 153 | 133 | 145 | 138 | 138 | 134 | 159 | 152 | 152 | 145 | 79,3 | 72,3 | 72,3 | 68,3 |
| Peso húmido (g) | 453 | 559 | 601 | 405 | 454 | 564 | 542 | 371 | 454 | 605 | 629 | 418 | 241 | 321,4 | 333 | 297 |
| Quant. Água (mL) | 296 | 406 | 448 | 272 | 309 | 426 | 404 | 237 | 296 | 453 | 477 | 274 | 161 | 249 | 261 | 201 |
| Concentração de ClO ₂ (g/L) | 12,77 | --- | 12,77 | 12,74 | 12,74 | 40,15 | 12,74 | 11,03 | 10,95 | --- | 10,95 | 11,03 | 10,68 | --- | 10,68 | 10,52 |
| Carga ClO ₂ (%) | 2 | --- | 1 | 0,5 | 2 | --- | 1 | 0,5 | 2 | --- | 1 | 0,5 | 2 | --- | 1 | 0,5 |
| m ClO ₂ (g) | 3,14 | --- | 1,53 | 0,67 | 2,9 | --- | 1,38 | 0,67 | 3,17 | --- | 1,52 | 0,72 | 1,59 | --- | --- | 0,34 |
| V ClO ₂ (mL) | 246 | --- | 120 | 52,3 | 228 | --- | 108 | 60,7 | 289 | --- | 138 | 65,5 | 148 | --- | --- | 32,4 |
| Concentração de NaOH (g/L) | --- | 40,15 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 40,15 | --- | --- | --- | 40,15 | --- | --- |
| Carga NaOH (%) | --- | 2 | --- | --- | --- | 2 | --- | --- | --- | 2 | --- | --- | --- | 2 | --- | --- |
| m NaOH (g) | --- | 3,06 | --- | --- | --- | 2,76 | --- | --- | --- | 3,03 | --- | --- | --- | 1,45 | --- | --- |
| V NaOH (mL) | --- | 76,2 | --- | --- | --- | 68,7 | --- | --- | --- | 75,5 | --- | --- | --- | 36 | --- | --- |
| Consistência (%) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| V total (mL) | 1413 | 1377 | 1377 | 1199 | 1305 | 1242 | 1242 | 1206 | 1427 | 1364 | 1364 | 1301 | 713,2 | 650 | 650 | 614 |
| V ácido a adicionar (mL) | 10 | --- | 10 | 10 | 5 | --- | 10 | 5 | 5 | --- | 5 | 5 | 5 | --- | 5 | 5 |
| V água a adicionar (mL) | 1413 | 895 | 799 | 865 | 764 | 747 | 720 | 903 | 837 | 835 | 743 | 957 | 398 | 365 | 317 | 375 |
| Temperatura (°C) | 60 | 70 | 70 | 70 | 60 | 70 | 70 | 70 | 60 | 70 | 70 | 70 | 60 | 70 | 70 | 70 |
| tempo (min) | 40 | 90 | 180 | 180 | 40 | 90 | 180 | 180 | 40 | 90 | 180 | 180 | 40 | 90 | 180 | 180 |
| pH final | 3,07 | 12,58 | 3,37 | 1,9 | 3,72 | 12,6 | 2,33 | 1,88 | 3,63 | 12,42 | --- | --- | 2,5 | --- | 2,55 | 1,99 |
| Cloro residual (mL) | 18,45 | --- | 0 | 0 | 22,02 | --- | 0 | 0 | 19,13 | --- | 0 | 0 | 20,02 | --- | 0 | 0 |
| Cloro residual (mg/L) | 327,5 | --- | 0 | 0 | 390,9 | --- | 0 | 0 | 339,6 | --- | 0 | 0 | 355,3 | --- | 0 | 0 |
| Consumo ClO ₂ (%) | 1,71 | --- | 1 | 1 | 1,65 | --- | 1 | 1 | 1,77 | --- | 1 | 1 | 1,68 | --- | 1 | 1 |

Tabela A.5 - Ensaio físico-mecânicos realizados às pastas brancas após sequência ODEDD.

| Ensaio | Normas | Pasta Branqueada pela sequência ODEDD | | | | | | | |
|---|---------------------|---------------------------------------|------|-------------------------|------|------------------------|------|------------------------|------|
| | | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
| | | Padrão | | HPP 550MPa ; 1,5 min | | HPP 550MPa ; 10 min | | HPP 400MPa ; 15 min | |
| Brancura ISO, % | ISO 2470-1:2009 | 89,0 | | 89,5 | | 89,0 | | 87,0 | |
| Reversão, % | M. Interno | 84,0 | | 86,0 | | 86,0 | | 82,5 | |
| PC number | M. Interno | 0,82 | | 0,55 | | 0,49 | | 0,81 | |
| Zero Span Seco, km | T 231-cm:96 | 14,4 | | 14,4 | | 14,8 | | 15,5 | |
| Zero Span Húmido, km | T 273-pm:95 | 10,7 | | 10,6 | | 11,5 | | 12,2 | |
| Viscosidade, ml/g | ISO 5351:2010 | 839 | | 765 | | 796 | | 883 | |
| | | | | | | | | | |
| Rotações, nº | | 0 | 2000 | 0 | 2000 | 0 | 2000 | 0 | 2000 |
| Drenabilidade, SR | ISO 5267-1:2001 | 17 | 25 | 17 | 25 | 17 | 26 | 17 | 27 |
| Gramagem, g/m ² | ISO 5270:1998 | 65,2 | 63,6 | 65,2 | 63,5 | 62,5 | 65,6 | 63,0 | 63,4 |
| Massa Volúmica, g/cm ³ | NP EN 534:2005 | 0,56 | 0,69 | 0,56 | 0,69 | 0,53 | 0,68 | 0,57 | 0,70 |
| Índice de Mão, cm ³ /g | NP EN 534:2005 | 1,78 | 1,45 | 1,79 | 1,45 | 1,87 | 1,46 | 1,75 | 1,43 |
| Índ.de Rebentamento, kPa.m ² /g | ISO 2758:2001 | 1,01 | 3,54 | 1,02 | 3,74 | 1,07 | 3,89 | 1,12 | 4,29 |
| Índice de Tracção, N.m/g | ISO 1924-2:2008 | 21,0 | 58,5 | 17,5 | 58,3 | 22,5 | 61,3 | 26,3 | 65,5 |
| V. de alongamento; mm/min | ISO 1924-2:2008 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Extensão, % | ISO 1924-2:2008 | 1,6 | 3,7 | 1,8 | 3,9 | 2,0 | 3,9 | 1,4 | 3,5 |
| Tensile Stiffness, kN/m | ISO 1924-2:2008 | 355 | 523 | 370 | 509 | 327 | 520 | 407 | 534 |
| Índice T.E.A., J/g | ISO 1924-2:2008 | 0,2 | 1,5 | 0,3 | 1,6 | 0,3 | 1,7 | 0,3 | 1,6 |
| Índice de Rasgamento, mN.m ² /g | NP EN 21974:1995 | 4,2 | 8,6 | 4,5 | 8,2 | 4,0 | 9,1 | 4,3 | 8,8 |
| C.E.D.L., m ² /kg | ISO 9416:2009 | 39 | 30 | 38 | 26 | 38 | 31 | 38 | 31 |
| Opacidade, % | ISO 2471:2008 | 77,1 | 71,4 | 76,5 | 71,6 | 73,8 | 73,0 | 77,2 | 73,1 |
| Ligações internas (Scott), J/m ² | TAPPI UM 403 (1991) | 96 | 299 | 102 | 294 | 105 | 399 | 100 | 314 |
| Resistência ao ar Gurley (100ml), s | ISO 5636-5:2003 | 0,6 | 2,5 | 0,5 | 3,3 | 0,5 | 4,0 | 0,6 | 4,6 |
| Rug. ar Bendtsen (FL); ml/min | ISO 8791-2:1990 | 336 | 161 | 430 | 146 | 351 | 124 | 430 | 179 |
| Índice de Retenção de Água, % | M. Interno | 100 | 115 | 93 | 113 | 98 | 115 | 93 | 118 |
| Ligações internas (Scott), J/m ² | TAPPI UM 403 (1991) | 96 | 299 | 102 | 294 | 105 | 399 | 100 | 314 |

