



**Leonardo Lourenço
de Jesus**

**Produção de pasta sulfito com elevado teor de
 α -celulose**



**Leonardo Lourenço de
Jesus**

**Produção de pasta sulfito com elevado
teor de α -celulose**

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

Dedico este trabalho à minha família e aos meus amigos mais próximos

o júri

Presidente

Profª. Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Dmitry Viktorovitch Evtugin

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

Engº. António Fernando dos Santos Prates

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

Engº. José Luís Amaral

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

Agradecimentos

No fim desta caminhada, eu quero agradecer a todos os que me apoiaram desde sempre e me ajudaram neste ano particularmente laborioso.

Assim, na execução deste trabalho, eu quero agradecer ao Prof. Dmitry pela sua pronta disponibilidade, boa disposição e espírito de ajuda e que, com isso, foi determinante na execução deste trabalho. Agradeço à CAIMA S.A. pelas amostras cedidas para a execução experimental, bem como, ao Eng. António Prates por fornecer o protocolo do teste da determinação da reatividade da pasta final.

Para além do Prof. Dmitry, eu quero agradecer à Eng. Ana Caço, Vânia Dias, Joana Mendes e Sónia Prozil pelos momentos de boa disposição e pela pronta colaboração e ajuda na execução das diversas experiências laboratoriais. Por fim, eu agradeço ao laboratório RAIZ pela disponibilidade demonstrada para determinar o grau de brancura da pasta final.

Agradeço aos meus colegas da Universidade de Aveiro pelos momentos inesquecíveis que me proporcionaram ao longo destes quase 6 anos, bem como, pelo companheirismo, amizade e união que desempenharam um papel crucial no meu percurso académico.

Aos meus amigos de sempre, Carlos, Cláudio, Daniel, Luis e Mário que me apoiaram de forma incondicional, mesmo que, tenha estado ausente.

Por fim e não menos importante, eu agradeço aos meus pais pelos sacrifícios pessoais que fizeram por mim e que tiveram que aturar os meus momentos de má disposição. Aos meus irmãos Marisol, Nelson e Johnny pela excelente fraternidade que reina entre nós e que foi um pilar bastante importante nesta etapa. E, finalmente, aos meus maiores orgulhos da minha vida que são os meus sobrinhos Neuza, Sara, Daniel e Sofia que chegou ainda a tempo de ver o tio acabar o curso pois nasceu durante o decorrer deste trabalho.

palavras-chave

E. globulus, pasta sulfito, branqueamento TCF, pasta solúvel, α -celulose, viscosa

Resumo

A viscosa é um derivado de celulose usado como matéria-prima na produção de diversos bens do nosso cotidiano (por exemplo, produção de fibras têxteis e celofane). Este derivado celulósico pode ser produzido de duas formas: a partir do algodão ou de pastas solúveis obtidas de espécies madeireiras. Devido à escassez e, conseqüente, subida abrupta do preço do algodão nos mercados internacionais, o interesse da produção de viscosa a partir de pasta solúvel de espécies madeireiras tem crescido substancialmente.

Neste trabalho pretende-se estudar a capacidade de *E. globulus* para a produção de pasta solúvel. A *E. globulus* é uma espécie de eucalipto que possui um elevado teor de celulose, um teor relativamente baixo de lenhina e baixo teor de compostos extratáveis e que, atualmente, é usada na produção de papel. Assim, a partir de amostras de pasta sulfito desta espécie madeireira cedidas pela CAIMA S.A, foram estudadas duas seqüências de branqueamento: EE_{OP}E_P e EOE_P de forma a se obter uma pasta final com requisitos característicos da pasta solúvel. A temperatura e carga alcalina do estágio de extração inicial (E) e o tempo de operação, pressão de oxigênio aplicada e a carga alcalina do estágio de oxigênio (O) foram os parâmetros processuais otimizados de forma a se obter uma pasta solúvel com um teor de α -celulose elevado (superior a 91%), um teor de lenhina muito reduzido (índice Kappa inferior a 1), moderada viscosidade intrínseca (entre 500-600cm³/g) e elevado índice de reatividade.

No final, a pasta solúvel obtida pela seqüência de branqueamento EOE_P foi a que apresentou melhores resultados. Os parâmetros operatórios ótimos são a carga alcalina de 3% (mNaOH/m_{ps}) e temperatura de T=80°C para o estágio E e tempo de operação de 1h, pressão de O₂ de 8 bar e carga alcalina de 2,8% (mNaOH/m_{ps}) para o estágio O. Esta pasta solúvel apresenta um teor de α -celulose de 98,6%, índice Kappa de 0,9, viscosidade intrínseca de 500 cm³/g, índice de reatividade de 96,2% e grau de brançura de 89,4% ISO.

Keywords

E. globulus, sulphite pulp, TCF bleaching, dissolving pulp, α -cellulose, viscose

Abstract

Viscose is a cellulose derivative that is used as raw material for production of the variety goods of our quotidian (for example, production of textile fibers and cellophane). This cellulose derivative can be produced from two ways: from cotton or from dissolving pulp of wood species. Due to scarcity and, consequent, drastic increase of cotton's price on the international markets, the interest of viscose production from dissolving pulp of wood species has grown up substantially.

The aim of this work is study the ability of *E. globulus* for dissolving pulp production. *E. globulus* is one specie of eucalyptus that has a high cellulose content, relatively low lignin amount and low content of extractive compounds. Thus, from samples of sulphite pulp of this wood specie courtesy of CAIMA S.A, two bleaching sequences were studied: EE_{Op}E_P and EOE_P in order to obtain a final pulp with characteriscal requirements of dissolving pulp Temperature and alkaline charge of E stage and time of operation, oxygen pressure applied and alkaline charge of O stage were optimized to obtain a dissolving pulp with high amount of α -cellulose (above 91%), very low content of lignin (Kappa number less than 1), moderate intrinsic viscosity (between 500-600cm³/g) and high reactivity index.

At the end, dissolving pulp obtained by EOE_P bleaching sequence showed the best results. The optimal operational parameters are alkaline charge of 3% (wNaOH/w_{op}) and temperature of 80°C to E stage and time of operation of 1h, pressure of oxygen at 8 bar and alkaline charge of 2.8% (wNaOH/w_{op}) to O stage. This dissolving pulp has an amount of α -cellulose of 98.6%, Kappa number of 0.9, intrinsic viscosity of 500 cm³/g and reactivity index of 96.2% and brightness 89.4% ISO.

Índice Geral

Índice Geral	xv
Índice de Figuras.....	xvii
Índice de Tabelas	xix
Índice de Equações	xxi
Lista de abreviaturas e simbologia.....	xxiii
Introdução.....	1
1. Revisão Bibliográfica.....	3
1.1 <i>Eucalyptus globulus</i>	3
1.1.1 Estrutura macroscópica e microscópica da <i>E. globulus</i>	3
1.1.2 Composição química da <i>E. globulus</i>	5
1.2 Cozimento da madeira	10
1.2.1 Preparação da madeira.....	10
1.2.2 Cozimento ao sulfato (<i>kraft</i>).....	11
1.2.3 Processo ao sulfito.....	12
1.3 Branqueamento de pastas químicas.....	17
1.3.1 Oxigénio (O).....	19
1.3.2 Peróxido de hidrogénio (P).....	21
1.3.3 Extração alcalina (E)	22
1.4 Pasta solúvel.....	23
1.5 Produção e aplicações da viscosa.....	25
2. Componente Experimental	29
2.1 Descrição do reator.....	30
2.2 Otimização do estágio de branqueamento inicial.....	31
2.3 Estudo do segundo estágio de branqueamento.....	31

2.3.1	Estudo do estágio de branqueamento E _{OP}	32
2.3.2	Estudo do branqueamento com OE _p	33
2.4	Métodos analíticos para caracterização das pastas obtidas.....	34
2.4.1	Humidade e teor seco das diversas pastas obtidas e da pasta crua.....	34
2.4.2	Determinação do teor de açúcares neutros presentes na pasta inicial	35
2.4.3	Índice Kappa	36
2.4.4	Viscosidade intrínseca	37
2.4.5	Resistência alcalina a soluções com 10% e 18% de NaOH.....	39
2.4.6	Carência Química de Oxigênio	40
2.4.7	Determinação do teor de α -celulose	41
2.4.8	Determinação da reatividade da pasta final	42
2.4.9	Determinação da brancura	44
3.	Apresentação e Discussão dos resultados obtidos	45
3.1	Atual sequência de branqueamento da CAIMA S.A. e modificações propostas.....	45
3.2	Caraterização da pasta inicial	47
3.3	Otimização do estágio inicial de extração alcalina.....	48
3.3.1	Otimização da temperatura de extração alcalina inicial	48
3.3.2	Otimização da carga de NaOH no estágio de extração alcalina	53
3.4	Estudo e otimização do segundo estágio de branqueamento	57
3.4.1	Estudo do segundo estágio de branqueamento	57
3.4.2	Otimização do segundo estágio de branqueamento	59
3.5	Caraterização da pasta final	64
4.	Conclusões e sugestões de trabalho futuro	67
5.	Referências bibliográficas	69
A.	Anexos.....	73

Índice de Figuras

Figura 1.1- Estrutura macroscópica de uma espécie madeireira folhosa	4
Figura 1.2- Células da <i>E. globulus</i> : f- fibras, p- parênquima e v- vasos	4
Figura 1.3- Estrutura celular da madeira: M- lamela média, P- Camada primária da parede celular e S ₁ a S ₃ - Subcamadas da segunda camada da parede celular	5
Figura 1.4 - Estrutura molecular da celulose	6
Figura 1.5- Estrutura da glucuronoxilana característica de <i>E.globulus</i>	8
Figura 1.6- Precursores da lenhina: álcool p- cumarílico (H), álcool coniferílico (G) e álcool sinapílico (S).....	8
Figura 1.7- As ligações mais comuns na lenhina: β-O-4, α-O-4 e 5-5	9
Figura 1.8- Esquema de produção de pasta química a partir do processo kraft.....	12
Figura 1.9- Esquema de cozimento ao sulfito usado na CAIMA S.A.	13
Figura 1.10- Mecanismo das reações de sulfonação e condensação em meio ácido.....	15
Figura 1.11- Estrutura de alguns lenhossulfonatos obtidos do cozimento ao sulfito ácido de <i>E. globulus</i>	16
Figura 1.12- Mecanismo da sulfonação das estruturas fenólicas da lenhina no cozimento ao sulfito em meio neutro.....	16
Figura 1.13- Redução de oxigênio a OH ⁻ em 4 passos e respectivos intermediários.....	20
Figura 1.14- Representação do processo de produção de viscosa	27
Figura 2.1- Processo de lavagem da pasta da CAIMA onde se pode visualizar o ponto de recolha da amostra (indicado pela ↴)	29
Figura 2.2- Reator Serie 4581 e controlador Serie 4842 (à esquerda) e veio de agitação (à direita)	30
Figura 2.3- Agitador mecânico usado para determinar baixos valores de índice Kappa.....	37
Figura 2.4- Agitador de braços usado na determinação da viscosidade intrínseca das diferentes pastas	37
Figura 2.5- Viscosímetro usado na determinação da viscosidade intrínseca das diferentes pastas obtidas	38
Figura 2.6- Banho termostatizado usado na determinação de diversos parâmetros de caracterização das diferentes pastas obtidas.....	39
Figura 2.7- Montagem usada na determinação do CQO	41
Figura 2.8- Centrífuga usada na determinação da reatividade da pasta final	43
Figura 2.9- <i>Shaker</i> mecânico com o frasco de vidro com a suspensão de alcalicelulose durante o período de agitação de 3 horas.....	43
Figura 3.1-Esquema de branqueamento atual da CAIMA S.A.	45

Figura 3.2- a) Variação do rendimento com a temperatura para carga alcalina 2% NaOH; b) Variação do rendimento com a temperatura para a carga alcalina de 3% NaOH	49
Figura 3.3- Variação do índice Kappa com a temperatura de extração alcalina	50
Figura 3.4- Variação da viscosidade intrínseca com a temperatura da extração alcalina inicial.....	51
Figura 3.5- a) Resistência alcalina vs Temperatura para carga de 2% de NaOH; b) Resistência alcalina para carga de 3% de NaOH	52
Figura 3.6- Influência da temperatura de operação do estágio de extração inicial na CQO	52
Figura 3.7- Variação do rendimento com a carga alcalina.....	53
Figura 3.8- Variação do índice Kappa com a carga alcalina no estágio de extração alcalina inicial	54
Figura 3.9- Variação da viscosidade com a carga de NaOH no estágio de extração alcalina inicial.....	55
Figura 3.10- Variação da R10 e da R18 com a carga alcalina	55
Figura 3.11- Variação da CQO com a carga alcalina no estágio de extração alcalina inicial	56
Figura 3.12- Mecanismo da reação do H₂O₂ com a lenhina no estágio E_p.....	64
Figura X.1- Procedimento experimental original e metodologia de cálculo do teste GRASIM.....	94

Índice de Tabelas

Tabela 1.1- Composição química de <i>E. globulus</i> (em % de madeira seca)	6
Tabela 1.2- Processos e bases de cozimento, gamas de pH e agentes ativos	13
Tabela 1.3- Agentes de branqueamento mais usados atualmente)	18
Tabela 1.4- Sequências de branqueamento usadas na produção da pasta solúvel.....	24
Tabela 3.1- Parâmetros de qualidade da pasta obtida a partir das condições ótimas dos estágios E_{OP} e E_P	46
Tabela 3.2- Resultados da caracterização da pasta obtida do estágio inicial de extração alcalina nas condições ótimas	57
Tabela 3.3- Parâmetros de branqueamento usados nos estágios E_{OP} e O	58
Tabela 3.4- Resultados da caracterização da pasta obtida do branqueamento com estágio E_{OP} e do branqueamento com estágio O	59
Tabela 3.5- Resultados do estudo comparativo do tempo de operação do branqueamento com oxigênio.....	60
Tabela 3.6- Resultados da caracterização das pastas obtidas do estudo da pressão de oxigênio aplicada.....	61
Tabela 3.7- Condições de operação ótimas do estágio de branqueamento O	62
Tabela 3.8- Resultados da caracterização da pasta obtida do estágio O nas condições operatórias ótimas.....	62
Tabela 3.9- Condições do estágio de branqueamento E_P	63
Tabela 3.10- Resultados da caracterização da pasta obtida após o estágio E_P	63
Tabela 3.11- Caracterização da pasta final obtida pela sequência EOE_P	65
Tabela I.1- Composição química do vaso reaciona T316SS.....	73
Tabela I.2- Especificações do reator Serie 4581(assinalado a preto).....	74
Tabela I.3- Especificações principais do controlador PID Serie 4842.....	74
Tabela II.1- Valores da humidade média das amostras bem como os valores da massa média das amostras antes e depois da secagem na estufa.....	76
Tabela III.1- Cargas alcalinas e respetivas massas aplicadas nos diversos estágios de branqueamento e nos diversos estudos.....	79
Tabela V.1- Valores usados no cálculo do IK das pastas obtidas do estudo da influência da temperatura do estágio E inicial.....	82
Tabela V.2- Valores usados no cálculo do IK das pastas obtidas do estudo da influência da carga alcalina do estágio E inicial.....	82
Tabela V.3- Valores usados no cálculo do IK da pasta obtida do estudo do estágio E_{OP}	83
Tabela V.4- Sequência de cálculo do IK das pastas obtidas do estudo da influência do tempo do estágio O	83

Tabela V.5- Sequência de cálculo do IK da pasta obtida do estudo do estágio E _p	84
Tabela VI.1- Valores usados no cálculo da $[\eta]$ das pastas obtidas do estudo da influência da temperatura do estágio E inicial.....	85
Tabela VI.2- Valores usados no cálculo da $[\eta]$ das pastas obtidas do estudo da influência da carga alcalina do estágio E inicial.....	85
Tabela VI.3- Valores usados no cálculo da $[\eta]$ da pasta obtida do estudo do estágio E _{OP}	85
Tabela VI.4- Sequência de cálculo da $[\eta]$ das pastas obtidas do estudo da influência do tempo do estágio O.....	86
Tabela VI.5- Sequência de cálculo do IK da pasta obtida do estudo do estágio E _p	86
Tabela VII.1- Valores usados no cálculo do IK das pastas obtidas do estudo da influência da temperatura do estágio E inicial.....	88
Tabela VII.2- Valores usados no cálculo da R10 e da R18 das pastas obtidas do estudo da influência da carga alcalina do estágio E inicial.....	89
Tabela VII.3- Valores usados no cálculo da R10 e da R18 da pasta obtida do estudo do estágio E _{OP}	89
Tabela VII.4- Sequência de cálculo da R10 e da R18 para as pastas obtidas do estudo da influência do tempo do estágio O.....	90
Tabela VIII.1- Valores usados no cálculo da CQO das pastas obtidas do estudo da influência da temperatura do estágio E inicial.....	91
Tabela VIII.2- Valores usados no cálculo da CQO para as pastas obtidas do estudo da influência da carga alcalina do estágio E inicial.....	92

Índice de Equações

Equação 1.1.....	25
Equação 1.2.....	25
Equação 2.1.....	30
Equação 2.2.....	31
Equação 2.3.....	31
Equação 2.4.....	31
Equação 2.5.....	33
Equação 2.6.....	34
Equação 2.7.....	34
Equação 2.8.....	36
Equação 2.9.....	36
Equação 2.10.....	38
Equação 2.11.....	40
Equação 2.12.....	41
Equação 2.13.....	42
Equação 2.14.....	42
Equação 2.15.....	44

Lista de abreviaturas e simbologia

Abreviatura/ Símbolo	Descrição
CED	Cuprietildiamina
CQO	Carência química de oxigénio
E	Estágio de branqueamento de extração alcalina
E _{OP}	Estágio de branqueamento de extração alcalina reforçado com oxigénio e peróxido de hidrogénio
E _P	Estágio de branqueamento de extração alcalina reforçado com peróxido de hidrogénio
ECF	Parcialmente livre de cloro
FAS	Sulfato de amónia ferroso hexa-hidratado (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6(H ₂ O)
GC-FID	Cromatografia de gás- Detetor de ionização por chama
IK	Índice Kappa
mH ₂ O ₂	Massa de peróxido de hidrogénio (H ₂ O ₂)
mNaOH	Massa de hidróxido de sódio (NaOH)

m _{ps}	Massa de pasta seca
O	Estágio de branqueamento com oxigênio
PHK	Pré-Hidrólise <i>Kraft</i>
R10	Resistência alcalina à solução aquosa de 10% de NaOH
R17.5	Resistência alcalina à solução aquosa de 17,5% de NaOH
R18	Resistência alcalina à solução aquosa de 18% de NaOH
S10	Solubilidade alcalina à solução aquosa de 10% de NaOH
S18	Solubilidade alcalina à solução aquosa de 18% de NaOH
TCF	Totalmente livre de cloro
[η]	Viscosidade intrínseca (cm ³ /g)

Introdução

A indústria de produção de pasta celulósica é um dos sectores industriais mais importantes a nível mundial. Em 2000, os grandes produtores de pasta celulósica foram o Brasil, Canadá, China, Estados Unidos da América, Japão, Indonésia, Rússia e os denominados países nórdicos, mais concretamente, a Suécia e a Finlândia.^[1-3] Em Portugal, o sector da pasta e papel representa uma das áreas produtivas mais importantes da economia e encontra-se em franco crescimento. A indústria de pasta celulósica e papel é o maior sector produtivo da fileira das indústrias agro-florestais e contribuiu em 5,7% para as exportações nacionais.^[4] No final de 2010, Portugal foi o terceiro maior produtor europeu de pastas químicas. As matérias-primas mais usadas na produção de pastas celulósicas são o pinheiro-bravo e o eucalipto (mais concretamente, *Eucalyptus globulus*). Nos últimos anos, ocorreu uma grande expansão na produção de pasta celulósica a partir do eucalipto devido às suas excelentes propriedades papeleiras em detrimento da produção de pasta a partir do pinheiro.^[5]

As pastas celulósicas estão divididas em quatro categorias: químicas (rendimentos entre 35-65%), semiquímicas (rendimentos entre 70-85%), quimicomecânicas (rendimentos entre 85-95%) e mecânicas (rendimentos superiores a 95%). As pastas com elevado rendimento possuem elevados teores de lenhina.^[6]

As pastas químicas são obtidas pelos processos de cozimento ao sulfato (mais conhecido por processo *kraft*) e cozimento ao sulfito. As pastas semiquímicas são produzidas, essencialmente, através do processo NSSC (*Neutral sulfite semichemical*) em que ocorre inicialmente um tratamento químico com soluções de sulfito de sódio ou bissulfito de sódio e, de seguida, as fibras são separadas por meios mecânicos. As pastas quimicomecânicas são obtidas através do método CTMP (*Chemithermalmechanical pulp*) em que existe a conjugação de um pré-tratamento químico com sulfito de sódio a elevadas temperaturas e meios mecânicos para promover a separação das fibras. As pastas mecânicas são obtidas exclusivamente por meios mecânicos a elevadas temperaturas através do processo TMP (*Thermomechanical pulp*).^[6, 7]

Atualmente, as pastas químicas são usadas na produção de uma vasta variedade de produtos que vão desde o conhecido papel de impressão até à produção de derivados de celulose (como, por exemplo, nitratos de celulose, ésteres de celulose, éteres de celulose,

acetatos de celulose e celulose regenerada (ou viscose)). Estes produtos são aplicados em diferentes ramos industriais como, por exemplo, a indústria têxtil, farmacêutica, pirotécnica, tintas, colas, vernizes, cosmética, alimentar, entre outras.^[6, 7]

A CAIMA S.A. é uma empresa portuguesa sediada em Constância, distrito de Santarém, que produz pasta química a partir do cozimento ao sulfito de *E. globulus*. Para além de ser a única empresa nacional que produz pasta química a partir do cozimento ao sulfito, a CAIMA S.A. é também a única empresa portuguesa do sector de produção de pasta celulósica e papel que usa uma sequência TCF, ou seja, não usa cloro ou outro composto clorado no branqueamento de pastas químicas. Em 2010, a empresa registou uma produção de 113,6 mil toneladas de pasta química.^[8]

Assim, face às crescentes exigências de mercado, é do interesse dos produtores de pasta química que o seu produto final apresente um teor de α -celulose superior a 91%. No entanto, atualmente, a pasta química produzida na empresa possui um teor de α -celulose inferior a 90%. Assim, para produzir uma pasta química com maior teor de α -celulose, a atual sequência de branqueamento será modificada. De entre várias abordagens, as hipóteses estudadas foram a EOE_P e $EE_{OP}E_P$, em que, E representa o estágio de extração alcalina, O representa o estágio de branqueamento com O_2 , E_P representa o estágio de extração alcalina reforçado com H_2O_2 e EO_P representa o estágio de extração alcalina reforçado com O_2 e H_2O_2 . Neste trabalho, será estudado o efeito da modificação das condições operatórias dos estágios de branqueamento nos parâmetros de qualidade da pasta final que são: o grau de eliminação de hemiceluloses e frações de baixo peso molecular da celulose (através dos métodos R10 e R18), o teor de α -celulose (através do método R17,5), a viscosidade intrínseca (por viscosimetria) e extensão de deslenhificação (por determinação do IK). As condições operatórias serão otimizadas de forma a se obter o máximo teor de α -celulose, reduzido índice Kappa, viscosidade intrínseca moderada e elevada reatividade na pasta final. Os parâmetros processuais dos estágios E e O foram otimizados. As condições otimizadas foram a temperatura e a carga alcalina (estágio E) e o tempo de operação, a carga alcalina e a pressão de oxigénio aplicada (estágio O).

1. Revisão Bibliográfica

Este capítulo será dividido em cinco partes. A primeira parte será dedicada à descrição da composição química e componentes celulares da matéria-prima (*E. globulus*). A segunda parte será dedicada ao processo de cozimento para a obtenção de pastas químicas em que os processos principais serão identificados e descritos, sendo dado particular ênfase ao processo de cozimento ao sulfito. A terceira parte será destinada ao branqueamento de pastas celulósicas, em que, serão identificados os principais tipos e agentes de branqueamento, bem como, as condições e reações químicas que decorrem durante o processo, com particular destaque, ao branqueamento com oxigênio, peróxido de hidrogênio e ao estágio de extração alcalina. A quarta secção será dedicada à pasta solúvel. Finalmente, a última secção será dedicada à produção e aplicação de viscosa.

1.1 *Eucalyptus globulus*

A *E. globulus* é uma das cerca de 600 espécies de eucalipto e é originária da região da Tasmânia, Austrália. Introduzida em 1830, esta variedade de eucalipto apresentou uma grande capacidade de adaptação uma vez que os solos nacionais e o clima forneceram as condições ideais para que esta espécie se pudesse propagar pelo país. Assim, a *E. globulus* possui praticamente a mesma expressão que o sobreiro na floresta nacional. Tal como as outras variedades de eucalipto, a *E. globulus* é do tipo folhosa.^[9]

1.1.1 Estrutura macroscópica e microscópica da *E. globulus*

A nível macroscópico e à semelhança de outras espécies madeireiras, a *E. globulus* é constituída por casca (que, por sua vez, é composta por ritidoma ou periderme e floema), câmbio, xilema (que, por sua vez, é composto por borne e cerne) e medula.^[10]

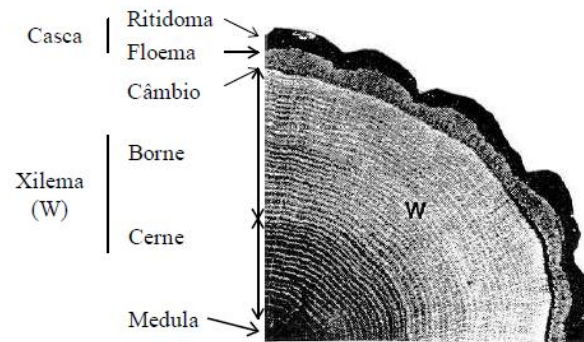


Figura 1.1- Estrutura macroscópica de uma espécie madeireira folhosa^[10]

A nível microscópico, as células de *E. globulus* estão localizadas no xilema e são classificadas de acordo com a função que desempenham. Assim, as células que compõem a estrutura microscópica desta espécie são^[10]:

- **Elementos de vaso.** Estas células providenciam o transporte de fluidos e garantem a comunicação intercelular através de minúsculos orifícios. A nível estrutural, os elementos de vaso são células ocas, largas e as paredes celulares são finas. Como se dispõem no topo umas das outras, os elementos de vaso formam tubos longos que são os vasos;
- **Células de parênquima.** As células de parênquima garantem o transporte e armazenamento de nutrientes. Estas células são finas, pequenas e estão agrupadas em feixes que podem ser radiais (formando os raios lenhosos) e axiais;
- **Fibras.** As fibras são células mais robustas, alongadas, pontiagudas e de parede mais espessa e asseguram o suporte da árvore.

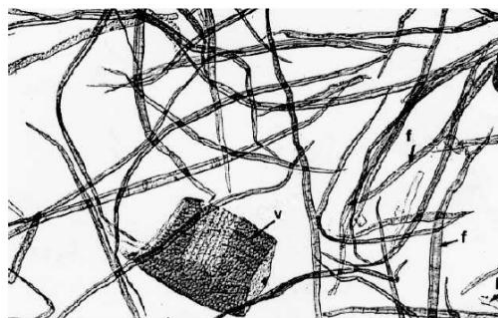


Figura 1.2- Células da *E. globulus*: f- fibras, p- parênquima e v- vasos^[11]

Quanto à sua organização, as células possuem uma parede celular que se encontra dividida em duas camadas: a camada primária (P) e a camada secundária (S). Por sua vez, a camada secundária da parede celular é dividida em três sub-camadas: S_1 , S_2 e S_3 . A lamela média (M) encontra-se localizada no espaço intercelular, permite a ligação entre células e é composta, essencialmente, por lenhina. A camada primária é uma camada fina da parede celular e constituída, essencialmente, por polissacarídeos (celulose, hemiceluloses e pectinas) e lenhina. Finalmente, a camada secundária é a mais grossa da parede celular, é constituída por polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) e encontra-se dividida em três subcamadas: duas subcamadas finas (a subcamada externa S_1 e a subcamada interna S_3) e uma subcamada mais grossa (S_2). A estrutura das células da madeira está representada na Figura 1.3.^[6]

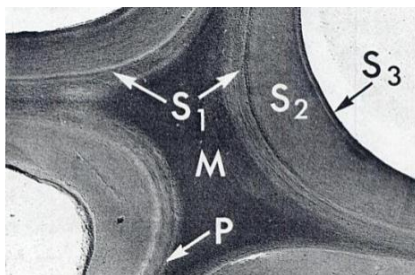


Figura 1.3- Estrutura celular da madeira: M- lamela média, P- Camada primária da parede celular e S_1 a S_3 - Subcamadas da segunda camada da parede celular^[6]

1.1.2 Composição química da *E. globulus*

Esta espécie de eucalipto é muito apreciada na produção de pastas celulósicas pois o período de crescimento é curto (entre 10-15 anos), possui um elevado teor de celulose e um baixo teor de lenhina (o que a torna ideal para produção de pasta com elevado rendimento sem requerer um elevado consumo de agentes de cozimento) e as fibras possuem ótimas propriedades papeleiras. Para além da produção de papel, a *E. globulus* tem sido estudada como matéria-prima para a produção de pasta solúvel que, por sua vez, é usada na produção de diversos derivados celulósicos. A composição química da *E. globulus* encontra-se descrita na Tabela 1.1.^[8, 9, 12]

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

Tabela 1.1- Composição química de *E. globulus* (em % de madeira seca) (adaptado de [7])

	Extratáveis	Lenhina	Celulose	Glucomanana	Glucuronoxilana	Outros polissacarídeos
<i>E. globulus</i>	1,3	21,9	51,3	1,4	19,9	3,9

1.1.2.1 Celulose

Na *E. globulus*, o principal componente químico é a celulose. A celulose é um homopolímero linear cujo monómero é a β -D-glicopirranose. As ligações predominantes são glicosídicas β -(1 \rightarrow 4) que são fortes (daí que a degradação da celulose seja mais difícil que a degradação do amido, que, embora possua a mesma estrutura, as ligações intramoleculares são do tipo α -(1 \rightarrow 4) que são mais fracas) e, no seu estado natural, possui um grau de polimerização que ronda os 5000-10000 unidades de D-glicopirranose. A celulose possui um monómero terminal redutor e um monómero terminal não redutor. A ligação de duas unidades liberta uma molécula de água entre os grupos hidroxílicos dos carbonos 1 e 4. O dissacarídeo resultante da ligação de duas unidades de D-glicopirranose denomina-se celobiose.^[6, 13]

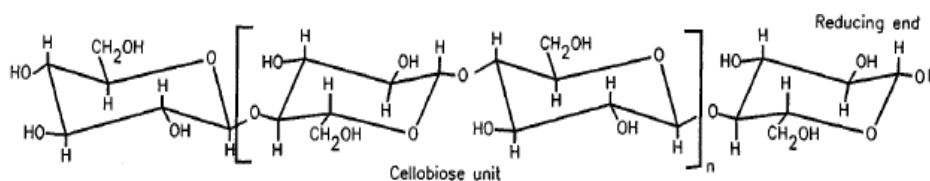


Figura 1.4 - Estrutura molecular da celulose^[14]

Este homopolímero apresenta uma forte tendência para formar ligações de hidrogénio inter e intramoleculares. As cadeias de celulose agregam-se para formar as microfibrilas que possuem a particularidade de serem segmentadas uma vez que as zonas cristalinas alternam com as zonas amorfas. As zonas cristalinas apresentam uma estrutura mais ordenada e ligações mais fortes que as zonas amorfas. As microfibrilas irão agrupar-se formando as fibrilas que, por sua vez, se agrupam formando as fibras celulósicas. O grau de cristalinidade corresponde à proporção de zonas cristalinas presentes na celulose e varia de espécie para espécie. Na *E. globulus*, o grau de cristalinidade da celulose ronda os 68%.

Devido a esta estrutura e também pelo facto de possuir ligações de hidrogénio, a celulose possui uma elevada tensão superficial e também é insolúvel relativamente à maior parte dos solventes.^[6, 10, 13]

Consoante a sua solubilidade, a celulose pode ser classificada de α , β ou γ . A α -celulose não é solúvel nem em meio alcalino nem em meio neutro. A β -celulose apenas é solúvel em meio alcalino e precipita em meio neutro. Finalmente, a γ -celulose corresponde à porção deste polímero que é solúvel nestes dois meios.^[14-17]

1.1.2.2 Hemiceluloses

Ao contrário da celulose, as hemiceluloses são heteropolissacarídeos uma vez que são constituídos por mais do que um monossacarídeo e correspondem a 20-30% do peso seco da madeira. O grau de polimerização das hemiceluloses é baixo pois ronda os 100-200. A estrutura das hemiceluloses é constituída por cadeias amorfas que, nalguns casos, podem ser ramificadas. As ligações predominantes são do tipo Van der Waals, pelo que, são facilmente degradadas por hidrólise alcalina e por hidrólise ácida.^[6, 13]

As hemiceluloses mais abundantes da *E. globulus* são as glucuronoxilanas (15-25%), as glucomananas (1-4%) e as glucanas (<4,5%). Na *E. globulus*, as glucuronoxilanas são do tipo O-acetil-(4-O-metil- α -D-glucurono)-xilana. Esta xilana possui uma cadeia linear de $\beta(1\rightarrow4)$ -D-xilopiranosose e ramificações de ácido metilglucurónico (na forma de ácido 4-O-metilglucurónico, *MeGlcP*A) e grupos acetilo. Aproximadamente 1/3 das posições O-2 do *MeGlcP*A são substituídas por unidades de galactose ou glucose, tornando-se assim, pontos de ligação entre a glucuronoxilana e outros polissacarídeos. A razão molar entre as unidades de β -D-xilopiranosose e os ácidos metilglucurónicos varia entre 11:1 a 5:1. O grau de polimerização da glucuronoxilana característica da *E. globulus* ronda os 160.^[10, 13]

A estrutura da O-acetil-(4-O-metil- α -D-glucurono)-xilana encontra-se na figura 1.5.

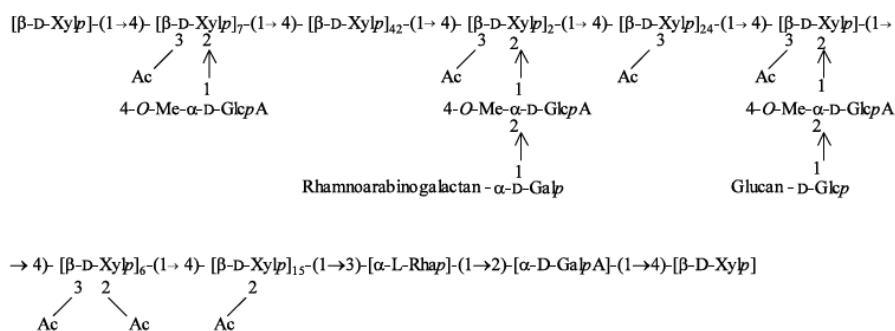


Figura 1.5- Estrutura da glucuronoxilana característica de *E. globulus*^[18]

1.1.2.3 Lenhina

A lenhina representa cerca de 22% do peso seco da madeira de *E. globulus*. Este polímero complexo é sintetizado a partir de três monómeros derivados do fenilpropano que são o álcool *p*-cumarílico (H), álcool coniferílico (G) e álcool sinapílico (S). O álcool *p*-cumarílico é o menos reativo enquanto que o álcool sinapílico é o mais reativo.^[13]

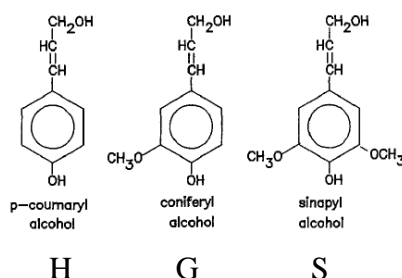


Figura 1.6- Precursores da lenhina: álcool *p*-cumarílico (H), álcool coniferílico (G) e álcool sinapílico (S)^[14]

A lenhina de resinosas é, essencialmente, constituída por unidades G enquanto que a lenhina das folhosas é, essencialmente constituída por unidades G e S. A lenhina constituída por unidades H encontra-se nas plantas rasteiras, como por exemplo, ervas (embora também se possa encontrar pequenos vestígios na lenhina de folhosas).^[6, 15]

As ligações mais predominantes na lenhina são as ligações do tipo éter (β -O-4 e α -O-4) que são mais fáceis de quebrar. No entanto, a lenhina apresenta outras ligações como a ligação β -5, 4-O-5, β -1, a ligação β - β e 5-5 (ou C-C) que são as ligações entre unidades aromáticas que são mais difíceis de quebrar. No entanto, a abundância relativa destas ligações varia de espécie para espécie. Por exemplo, a lenhina das resinosas é mais

condensada uma vez que possui mais ligações de unidades aromáticas que a lenhina das folhosas.^[6, 14, 19]

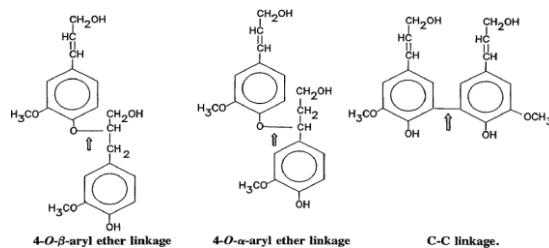


Figura 1.7- As ligações mais comuns na lenhina: β -O-4, α -O-4 e 5-5^[14]

A lenhina de *E. globulus* possui um elevado rácio entre unidades S:G:H (84:14:2). As ligações predominantes da lenhina são as ligações β -O-4 (0,53/ C_6 , em que, C_6 representa o grupo aromático) e as ligações α -O-4 (0,23/ C_6). Relativamente a outras espécies madeireiras, a deslenhificação da *E. globulus* não requer um grande consumo de agentes deslenhificantes durante o cozimento, dado que, o rácio de unidades S:G é elevado, as ligações entre as estruturas são, essencialmente, ligações do tipo éter (como são menos condensadas, logo são mais fáceis de quebrar) e o teor de lenhina presente na madeira é baixo.^[10, 19, 20]

1.1.2.4 Compostos extratáveis

Os compostos extratáveis representam cerca de 1,3% do peso seco da madeira de *E. globulus*. Estes compostos podem ser de natureza hidrofílica ou lipofílica. Os extratáveis estão relacionados com funções não estruturais da madeira. Estes compostos são particularmente importantes devido às suas propriedades fungicidas e reparadoras quando ocorre um dano na árvore. Como a sua composição varia de espécie para espécie, os compostos extratáveis permitem caracterizar quimicamente cada espécie de madeira.^[2, 6]

Os compostos extratáveis são, essencialmente, compostos terpénicos, esteróis, ácidos gordos e compostos fenólicos ou polifenólicos (por exemplo, taninos).

Comparativamente a outras espécies do género *Eucalyptus*, a *E. globulus* possui menor quantidade de compostos polifenólicos e ácidos gordos.^[10]

1.2 Cozimento da madeira

Nesta secção, o tema abordado é o cozimento de madeira. Inicialmente, será descrita a preparação da madeira para o cozimento e, de seguida, serão abordados o cozimento ao sulfato (ou *kraft*) e o cozimento ao sulfito.

1.2.1 Preparação da madeira

Para se transformar a madeira em pasta celulósica, é necessário que haja uma série de procedimentos. Genericamente, a árvore é abatida, depois é transportada e, finalmente, é preparada para o cozimento.

A preparação para o cozimento é um passo muito importante pois influencia a qualidade da pasta final. O objetivo desta fase é transformar a madeira em pedaços que serão designados por aparas.^[14, 21]

Inicialmente, os troncos (ou toros) são descascados por um processo de descasque em seco pois, para além de eliminar as impurezas existentes (por exemplo, sujidade), a casca possui um teor elevado de compostos extratáveis que influenciam negativamente a brancura da pasta final. A casca obtida é queimada para fornecer energia. De seguida, os toros seguem para o destroçador onde são reduzidos a aparas com tamanho uniforme. No entanto, a variável mais importante na produção de aparas é a espessura. Se a espessura das aparas for elevada, a penetração dos agentes de cozimento será mais difícil, pelo que, o cozimento destas será efetuado com maior dificuldade (sobretudo no cozimento *kraft*). Ao invés, se as aparas apresentarem uma espessura muito reduzida, as fibras presentes serão mais curtas (prejudicando assim as propriedades mecânicas da pasta final) e a correta circulação do licor de cozimento é impedida. Idealmente, as aparas devem possuir um comprimento de 10-30 mm e espessura de 2-5 mm.^[3, 7, 14, 21]

As aparas obtidas são encaminhadas para a crivagem, onde, num crivo vibratório (que pode ser retangular ou cilíndrico), as aparas ideais são seleccionadas. As aparas de

grandes dimensões retornam ao destroçador, enquanto que, as aparas mais pequenas são queimadas, fornecendo assim mais energia ao processo. Finalmente, as aparas são armazenadas e prontas a serem consumidas no processo de cozimento.^[3, 7, 21]

1.2.2 Cozimento ao sulfato (*kraft*)

Concebido em 1879, na Alemanha, por Carl F. Dahl, o processo *kraft* consiste no cozimento de aparas de madeira na presença de NaOH e Na₂S. O objetivo deste processo é separar quimicamente as fibras da madeira e dissolver a maior parte da lenhina presente na parede celular. O NaOH e o Na₂S são os agentes de cozimento e constituem o licor branco (licor de cozimento). O processo *kraft* apresenta as seguintes vantagens^[3, 15, 21]:

- ✓ Deslenhificação acelerada;
- ✓ A pasta química obtida possui excelentes propriedades mecânicas;
- ✓ Remoção de grande parte das hemiceluloses;
- ✓ Tempos de cozimento curtos;
- ✓ Independência da espécie madeireira;
- ✓ Os agentes de cozimento podem ser recuperados.

O licor obtido no final do processo de cozimento é denominado de licor negro.^[3, 15, 21]

Como desvantagens, o processo *kraft* apresenta^[7, 15]:

- Problemas de libertação de odores (devido à libertação de mercaptanos);
- A pasta obtida pelo processo *kraft* possui um teor de celulose inferior relativamente ao processo sulfito;
- Também relativamente ao processo sulfito, a pasta é mais escura pelo que requer maior consumo de agentes de cozimento.

No caso particular da pasta solúvel, o processo *kraft* não é usado uma vez que a remoção das hemiceluloses não é tão eficiente como no processo sulfito mas sim o PHK. Este processo é similar ao processo *kraft* mas a sua diferença reside no facto de, no PHK, existir uma pré-hidrólise das aparas com um ácido inorgânico diluído (por exemplo, ácido sulfúrico) ou diretamente com vapor.^[7, 15]

A Figura 1.8 representa o esquema geral da obtenção de pastas químicas a partir do processo *kraft*.

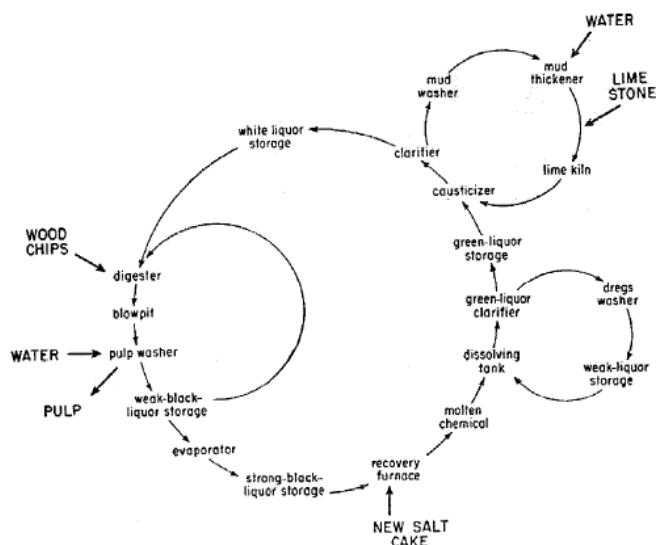


Figura 1.8- Esquema de produção de pasta química a partir do processo *kraft*^[22]

1.2.3 Processo ao sulfito

O processo de cozimento ao sulfito foi desenvolvido em 1857 pelo químico norte-americano Benjamin Tilghman. Inicialmente, Tilghman acreditava que a madeira poderia ser amolecida e desfibrada com ácido sulfuroso (H_2SO_3). No entanto, somente com H_2SO_3 , a pasta obtida não apresentava o resultado esperado. Assim, Tilghman continuou os seus estudos e descobriu que, ao adicionar bases catiónicas, a pasta apresentava um melhor rendimento. As bases catiónicas são, essencialmente, bases de cálcio, magnésio, amónia e sódio. Atualmente, a base de cozimento dominante no processo de cozimento ao sulfito é o magnésio. Normalmente, este processo de cozimento é efetuado em meio descontínuo.^[3, 7]

Relativamente às pastas *kraft*, as pastas obtidas pelo processo de cozimento ao sulfito são mais brancas, pelo que, o seu branqueamento é mais fácil. Para além disso, as pastas químicas obtidas pelo processo de cozimento ao sulfito são facilmente refinadas e possuem elevado rendimento. No entanto, como desvantagens, o processo de cozimento ao sulfito não pode ser aplicável a todas as espécies madeireiras, a recuperação dos agentes de cozimento é difícil e as propriedades mecânicas são mais fracas relativamente ao processo *kraft*.^[3]

A utilização das diferentes bases depende do pH do meio. Em meio ácido, o cozimento ao sulfito é denominado de bissulfito ácido (se o valor de pH considerado for

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

extremamente baixo) ou bissulfito (se o valor de pH for mais elevado mas mantendo-se em meio ácido). Em meio neutro, o cozimento ao sulfito é denominado de sulfito neutro e, em meio alcalino, o cozimento ao sulfito é denominado de sulfito alcalino. Na Tabela 1.3, estão expressos os processos de cozimento, as respectivas gamas de pH e bases catiónicas e respectivos agentes ativos.^[7]

Tabela 1.2- Processos e bases de cozimento, gamas de pH e agentes ativos (adaptado de [7])

Nomenclatura	Gama inicial de pH a 25°C	Bases alternativas	Reagentes ativos
Bissulfito ácido	1-2	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+	H^+ , HSO_3^-
Bissulfito (Magnefite)	3-5	Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+	H^+ , HSO_3^-
Sulfito neutro	6-9	Na^+ , NH_4^+	HSO_3^- , SO_3^{2-}
Sulfito alcalino	10-13,5	Na^+	SO_3^{2-} , OH^-

Atualmente, o processo de cozimento usado na CAIMA S.A. é o bissulfito ácido, sendo que, a base de cozimento usada é a base de magnésio. As condições processuais são definidas de acordo com a viscosidade intrínseca da pasta pretendida.

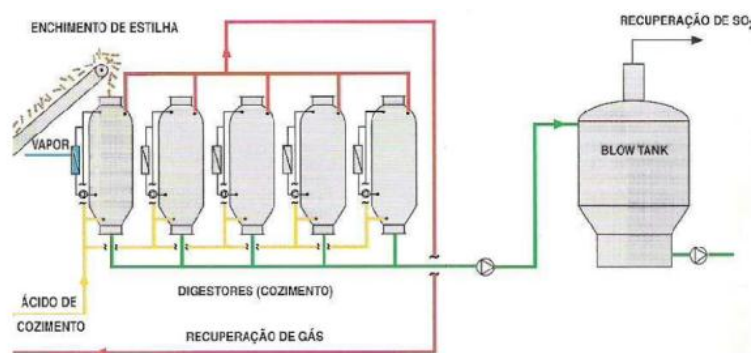


Figura 1.9- Esquema de cozimento ao sulfito usado na CAIMA S.A.^[23]

Por motivos de sigilo empresarial, as condições processuais do cozimento usadas na CAIMA S.A. não serão divulgadas no presente trabalho.

1.2.3.1 Preparação do licor de cozimento

O licor de cozimento do processo sulfito é caracterizado pelo SO_2 livre (SO_2 na forma de H_2SO_3 ou $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), pelo SO_2 combinado (SO_2 na forma de ião bissulfito ou hidrogenossulfito (HSO_3^-)) e SO_2 total (quantidade total de SO_2 presente no licor de cozimento). Neste processo, o licor de cozimento é produzido *in situ*. Inicialmente, o enxofre é oxidado pelo oxigénio através de uma reação de combustão a 1000°C , gerando SO_2 . Na reação de oxidação, a quantidade de oxigénio deve ser muito bem regulada para garantir a oxidação completa do enxofre. No entanto, a oxidação do enxofre não deve ser muito extensa para evitar a formação de SO_3 , uma vez que, ao reagir com água, o SO_3 vai ser transformado em ácido sulfúrico, que é indesejável pois promove a degradação rápida da celulose. De seguida, o dióxido de enxofre é rapidamente arrefecido até uma temperatura próxima de 200°C (para impedir que a reação de equilíbrio de SO_3 com água seja favorecida). Após ser arrefecido, o SO_2 segue para uma torre de absorção onde é transferido para uma corrente de água com a base de cozimento. Inicialmente, ocorre a formação de ácido sulfuroso. Finalmente, o H_2SO_3 reage com a base de cozimento de forma a originar o bissulfito.^[3, 7, 14]

O passo inicial do processo de cozimento ao sulfito é a impregnação das aparas, em que, estas são imersas no licor de cozimento e os agentes de cozimento presentes neste penetram nas cavidades das aparas e difundem-se dentro destas. A difusão dos agentes de cozimento depende da concentração destes no licor e da área de secção recta dos poros disponíveis e é um processo relativamente lento. A penetração do licor de cozimento nas aparas depende do gradiente de pressão, da espécie madeireira e do comprimento médio destas e é um fenómeno mais rápido do que a difusão.^[6, 15]

No processo de cozimento ao sulfito, a impregnação é um passo extremamente importante. Se o transporte de agentes de cozimento para o interior das aparas for deficiente, ocorrerão reações indesejáveis que serão catalizadas por iões H^+ . Um exemplo é a insuficiente concentração de base no cozimento ao sulfito ácido. No cozimento ao sulfito ácido, se a concentração de base não for suficiente para neutralizar o ácido sulfónico formado, então, o pH do licor de cozimento irá diminuir. Com a diminuição do pH, no interior das aparas, as reações de condensação de lenhina e de decomposição do ácido de cozimento serão aceleradas. No final, as aparas tornam-se mais duras e mais

escuras. Assim, na impregnação, os parâmetros mais importantes são o comprimento médio das aparas, a pressão, a temperatura e o tipo de madeira.^[6, 15]

1.2.3.2 Química do processo de cozimento ao sulfito

No processo ao sulfito, a deslenhificação depende do pH do licor de cozimento. No cozimento ao sulfito ácido, a deslenhificação será mais extensa enquanto que, no sulfito neutro, a maior parte da lenhina permanece insolúvel. Em meio ácido, inicialmente, o α -C (carbono α) das unidades fenólicas e não fenólicas da lenhina é sulfonado por adição do ião HSO_3^- , originando assim, lenhossulfonatos. No caso particular do cozimento de *E. globulus* ao sulfito ácido, para além da sulfonação do α -C, as ligações α -O-4 e β -O-4 são clivadas e a estrutura da lenhina sofre uma reação de demetilação.^[2, 6, 15, 24]

No entanto, estas reações não são únicas. Outra reação que ocorre e que não é desejável é a condensação da lenhina. A condensação da lenhina é causada por uma adição nucleofílica no α -C em que se formam ligações entre fragmentos de lenhina nas posições 1-, 5- ou 6-. No final, a lenhina condensada possui maior peso molecular e é menos hidrofílica pelo que é menos solúvel no licor de cozimento. Para além da condensação com outros fragmentos, a lenhina condensada pode ser obtida a partir de compostos extratáveis fenólicos reativos. A estrutura de alguns lenhossulfonatos obtidos do cozimento ao sulfito ácido de *E. globulus* pode ser observada na Figura 1.11.^[6, 15, 24]

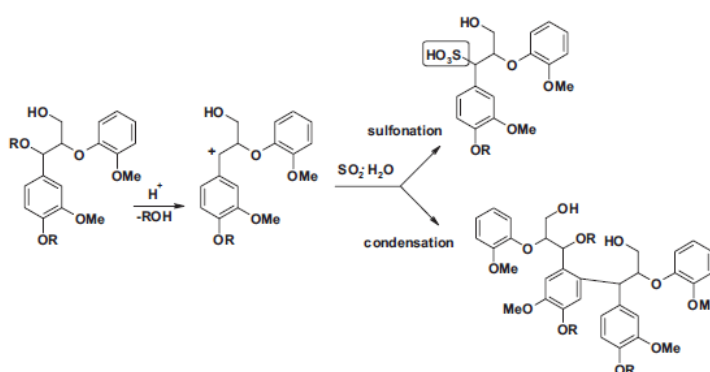


Figura 1.10- Mecanismo das reações de sulfonação e condensação em meio ácido (Adaptado de [7])

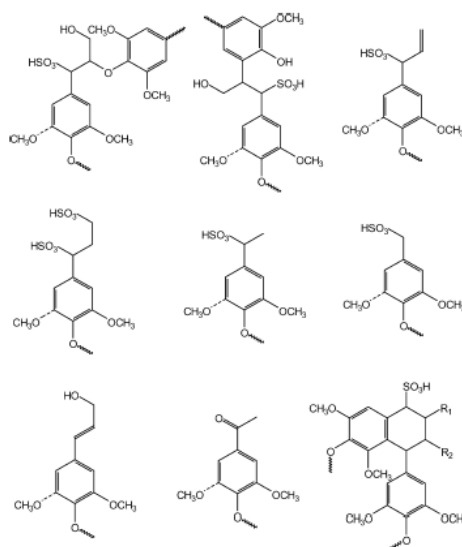


Figura 1.11- Estrutura de alguns lenhossulfonatos obtidos do cozimento ao sulfito ácido de *E. globulus*^[25]

Em meio neutro, a deslenhificação é mais seletiva e apenas ocorre nas unidades fenólicas da lenhina através de adição de íons HSO_3^- . No entanto, nestas condições, poderão ocorrer outras reações de sulfonação. Essas reações ocorrem, essencialmente, nas unidades β -aryl-éter, provocando assim, uma degradação parcial da lenhina em que ocorre a eliminação do grupo OH do α -C. De seguida, o íon hidrogenossulfito (HSO_3^-) ligar-se-á nessa posição. Assim, a ligação β -aryl-éter torna-se mais instável pelo que ocorre a sua clivagem.^[2, 15]

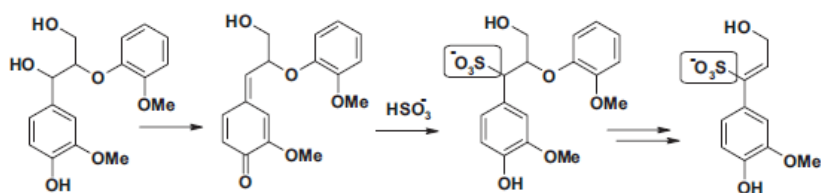


Figura 1.12- Mecanismo da sulfonação das estruturas fenólicas da lenhina no cozimento ao sulfito em meio neutro (Adaptado de [7])

No processo de cozimento ao sulfito ácido, a despolimerização dos polissacarídeos presentes na madeira é inevitável, uma vez que, as ligações possuem maior sensibilidade à hidrólise ácida. As hemiceluloses são os polissacarídeos que se degradam mais facilmente pois possuem um baixo grau de polimerização e possuem zonas amorfas.

A degradação da celulose é mais difícil devido ao facto de possuir estruturas cristalinas. Assim, a despolimerização da celulose é moderada. No entanto, a degradação da celulose é maior quando se efetua uma deslenhificação extremamente extensa e quando as condições de cozimento são mais drásticas. Relativamente à diferença entre resinosas e folhosas, a degradação de polissacarídeos (essencialmente hemiceluloses) é maior nas folhosas do que nas resinosas. Essa maior degradação das hemiceluloses das folhosas é explicada pelo facto das glucuronoxilanas (hemiceluloses mais abundantes das folhosas) possuírem um elevado teor de pentoses que são, essencialmente, xilanas que se degradam mais facilmente que as galactoglucomanas (que são as hemiceluloses dominantes nas resinosas).^[6, 26]

1.3 Branqueamento de pastas químicas

Os objetivos principais do branqueamento são remover lenhina, minimizar a degradação das cadeias de celulose e providenciar brancura às fibras. Para se obter uma brancura aceitável, os compostos cromóforos devem ser eliminados. Os compostos cromóforos são, essencialmente, obtidos a partir dos grupos carbonilo da lenhina. O branqueamento pode ser efetuado por duas vias. A primeira via de branqueamento consiste na conversão e estabilização dos compostos cromóforos sem que ocorra a remoção de lenhina. Esta via é denominada de branqueamento por preservação de lenhina. A segunda via de branqueamento consiste na remoção de lenhina, pelo que, é denominada de branqueamento por remoção de lenhina.^[3, 15]

Os agentes de branqueamento dizem-se seletivos se degradarem os compostos cromóforos sem que ocorra uma perda significativa de celulose. No branqueamento, o controlo do processo é importante. Assim, existem três testes fundamentais que têm de ser efetuados: o índice Kappa, viscosidade intrínseca e a brancura. O índice Kappa permite estudar a extensão da deslenhificação da pasta química através da determinação da quantidade de KMnO_4 0,1N consumida por uma grama de pasta seca. A viscosidade intrínseca indica a extensão da degradação da pasta química durante os processos de cozimento e/ou de branqueamento através da determinação do tempo de escoamento de uma solução de CED com pasta química. A brancura controla o modo de como os compostos cromóforos vão sendo removidos.^[3]

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

O processo de branqueamento de pastas químicas é efetuado em contínuo por sequências que são compostas por estágios que utilizam diferentes agentes químicos de branqueamento.^[3]

Inicialmente, o branqueamento era efetuado com cloro elementar (estágio C) e hipoclorito (estágio H) devido ao baixo custo de produção destes agentes de branqueamento e por serem bons agentes deslenhificantes. No entanto, por motivos ambientais e de saúde pública, estes compostos deixaram de ser usados no branqueamento de pastas químicas, uma vez que, os resíduos produzidos possuem um valor elevado de compostos organoclorados (vulgos AOX). Assim, foram usados outros agentes que continham cloro na sua constituição. Este branqueamento que é efetuado por compostos clorados é denominado por ECF, ou seja, o branqueamento não é efetuado com cloro elementar (C) nem hipoclorito (H). No entanto, devido a normas ambientais mais restritivas, foram desenvolvidas e testadas sequências de branqueamento de pasta química que não contêm quaisquer compostos clorados. Este tipo de branqueamento é denominado de TCF.^[3]

A nível industrial, os agentes de branqueamento mais usados são o dióxido de cloro, o peróxido de hidrogénio, o oxigénio e o ozono.^[7]

Na Tabela 1.3 encontram-se os agentes mais usados atualmente.

Tabela 1.3- Agentes de branqueamento mais usados atualmente (Adaptado de [7])

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

Inicialmente, o branqueamento de pastas químicas obtidas do processo ao sulfito ácido era efetuado por sequências que continham estágios C e H (por exemplo, CEH, CEHD, E_pHH e O_pH). No entanto, estes estágios foram praticamente banidos e, em alguns países, o branqueamento de pastas sulfito é efetuado através de sequências TCF (por exemplo, E_{OP}E_P e E_{OP}P). A lenhina sulfonada da pasta química obtida do processo de

cozimento ao sulfito pode ser facilmente removida através de tratamento alcalino. Para além disso, a lenhina remanescente da pasta sulfito pode ser oxidada e removida. No entanto, a carga alcalina não influencia muito significativamente a deslenhificação da pasta mas sim, em conjunto com a temperatura, promove uma maior solubilização de compostos orgânicos (medida pela CQO). Os metais de transição não apresentam particular influência neste processo de branqueamento, dado que, como o cozimento ao sulfito é efetuado em meio ácido, estes são reduzidos pelo que, geralmente, os estágios quelantes com EDTA não são adicionados. A brancura das pastas sulfito é efetuada através de adição de estágios com H_2O_2 .^[27]

1.3.1 Oxigénio (O)

Nos últimos anos, as restrições ambientais obrigaram a que novos agentes de branqueamento fossem usados no branqueamento de pastas celulósicas. O oxigénio (cujo estágio de branqueamento é simbolizado pela letra O) começou a ser usado como agente de branqueamento na década de 1970 na Suécia e na África do Sul.^[3]

O oxigénio pode ser obtido a partir de dois processos: separação criogénica do ar ou separação por adsorção.^[3]

Como agente de branqueamento, o oxigénio é usado para branquear pastas de média a elevada consistência (10-15% para consistência média e 20-30% para pastas de elevada consistência), a uma pressão entre os 550-700 kPa. A deslenhificação com oxigénio é efetuada durante 20-60 minutos a uma temperatura a rondar os 90-110°C para pasta de elevada consistência e 90-130°C para pastas de média consistência. O meio em que ocorre o branqueamento é o meio alcalino a valores de pH a rondar os 9,5-11. Para prevenir a degradação de polissacarídeos é adicionado magnésio que funciona como agente protetor.^[3, 14]

O oxigénio deve ser reduzido a OH^- por transferência de um electrão em quatro estágios sucessivos. Assim, ocorrerá uma maior presença de produtos intermediários, como os radicais peróxido ($HOO\bullet$), os radicais hidróxilo ($HO\bullet$) e o peróxido de hidrogénio (H_2O_2). O oxigénio pode também reagir com um radical orgânico, originando assim, intermediários orgânicos. Se o pH for suficientemente elevado, ocorrerá a ionização dos produtos intermediários, formando-se $O_2^-\bullet$, $O^-\bullet$ e HO_2^- que serão as espécies reativas na deslenhificação da lenhina residual presente na pasta. A formação destas espécies reativas está relacionada com o pH. A formação de $O_2^-\bullet$ ocorre a um pH mais baixo (cerca de 9),

enquanto que, a formação de $O^{\cdot-}$ ocorre a um pH mais elevado (cerca de 12) e a formação de HO_2^- ocorre a um pH a rondar o valor de 11,5.^[6]

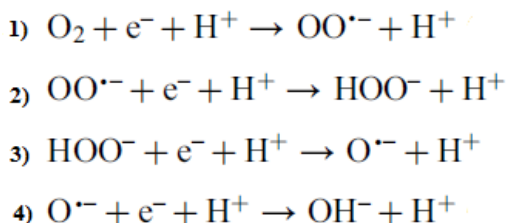


Figura 1.13- Redução de oxigénio a OH^- em 4 passos e respetivos intermediários (adaptado de [27])

Relativamente à deslenhificação, esta começa com o ataque do oxigénio ao grupo hidroxilo ionizado presente na unidade fenólica da lenhina ou a um átomo de hidrogénio que se encontra ligado a um carbono terciário da estrutura fenólica da lenhina. Este passo corresponde à iniciação. De seguida ocorre a propagação da reação em que o oxigénio se vai combinar com os radicais orgânicos obtidos na iniciação. Desta reação, são obtidos hidroperóxidos e radicais de peróxidos orgânicos. A terminação da reação ocorre quando dois radicais se combinam.^[6]

Para além de ocorrer com o oxigénio, a deslenhificação pode ocorrer com as espécies reativas obtidas a partir do oxigénio. As espécies reativas obtidas do oxigénio vão atacar inicialmente unidades fenólicas substituídas com grupos hidróxilo e vão quebrar as unidades fenólicas obtendo-se ácidos dicarboxílicos insaturados.^[6]

Inicialmente, as estruturas da lenhina sofrem uma reação de autooxidação em que, as estruturas fenólicas e enólicas da lenhina são oxidadas formando, assim, carbaniões. De seguida, os carbaniões irão sofrer um ataque eletrofilico provocado pelo oxigénio. Deste ataque eletrofilico, os carbaniões são convertidos em estruturas carbonilo conjugadas. De seguida, estas estruturas carbonilo conjugadas reagem com oxigénio mas, para que esta reação ocorra, é necessário que existam intermediários de peróxido de hidrogénio na lenhina.^[6, 15]

Apesar de a solubilidade da lenhina ser maior, a degradação da lenhina é limitada. Se a deslenhificação for demasiado extensa, a celulose começa a ser despolimerizada. Com a despolimerização da celulose, as propriedades mecânicas serão prejudicadas.^[6]

No processo de branqueamento com oxigénio, os polissacarídeos podem ser degradados por *peeling* e por degradação oxidativa. Estas reações são particularmente

indesejáveis uma vez que vão reduzir o grau médio de polimerização dos polissacarídeos (em particular da celulose). No entanto, na presença de oxigénio, o *peeling* das xilanas é mais rápido que o *peeling* da celulose e das glucomananas.^[7]

A degradação oxidativa é uma reação particularmente indesejável e inevitável. Nesta reação, como são extremamente reativos, os radicais formados a partir do oxigénio vão atacar indiscriminadamente os polissacarídeos e a lenhina. Ao reagir com os polissacarídeos, os radicais poderão gerar um grupo carbonilo no carbono 2 de uma unidade monomérica. Depois, ocorre a quebra da ligação glicosídica através da eliminação β -alcoxi. Outra reação que pode ocorrer é a oxidação simultânea dos carbonos 2 e 3. Desta oxidação simultânea, uma estrutura 2,3-dicetopiranosídica é formada. Esta estrutura pode ser convertida a um grupo carboxifuranosídico que permanece ligado à cadeia de polissacarídeo, ou então, é facilmente degradada em meio alcalino. A degradação oxidativa também forma grupos terminais redutores que podem ser degradados através de *peeling*. Assim, a degradação oxidativa pode ser efetuada através da quebra glicosídica por eliminação β -alcoxi resultante da formação de um grupo carbonilo no carbono 2 de uma unidade monomérica, da degradação alcalina de uma estrutura do tipo carboxifuranosídica resultante da oxidação simultânea dos carbonos 2 e 3 e, devido à formação de terminais redutores, pode ser um precursor da degradação dos polissacarídeos por *peeling*.^[15]

Os radicais também podem ser obtidos por decomposição de oxigénio na presença de metais de transição (como, por exemplo, o manganês e o ferro). Assim, é importante controlar o teor destes metais no licor de branqueamento.^[6, 15]

1.3.2 Peróxido de hidrogénio (P)

O H_2O_2 é um composto usado como agente de branqueamento de pastas químicas e pastas mecânicas. O estágio de branqueamento com peróxido de hidrogénio é simbolizado pela letra P. Este composto é produzido fora da unidade de produção de pasta celulósica e é armazenado em soluções com 50-70% de peróxido de hidrogénio e é diluído antes de ser adicionado à pasta celulósica.^[3, 7]

O branqueamento de pastas químicas com H_2O_2 é efetuada a uma temperatura entre os 70-80°C, com uma consistência de pasta celulósica a rondar os 10%, uma gama de

pH 9-11 e durante 2-4 horas. No entanto, como o H_2O_2 se decompõe em radicais $\text{HO}\cdot$ na presença de metais de transição, poderá ser necessário adicionar aditivos estabilizadores desses íons metálicos, como por exemplo, silicatos de magnésio e agentes sequestrantes. Em alternativa, um estágio com agentes quelantes (como, por exemplo, o EDTA) pode ser introduzido antes do estágio de branqueamento com H_2O_2 para que os agentes quelantes possam complexar com íons metálicos que estejam presentes na pasta.^[3, 6, 14]

Inicialmente, o peróxido de hidrogénio é convertido a HOO^- . O anião peróxido é considerado como uma espécie ativa de branqueamento e vai provocar um ataque nucleofílico às estruturas carbonilo da lenhina, que são responsáveis pela geração de compostos cromóforos. No entanto, por si só, o H_2O_2 não promove uma degradação significativa da lenhina e o seu uso visa, essencialmente, aumentar a brancura da pasta final. Assim, o H_2O_2 é considerado um agente de branqueamento efetivo mas não é considerado como um agente deslenhificante efetivo.^[6]

Tal como acontece com o oxigénio, no branqueamento com peróxido de hidrogénio, os polissacarídeos podem ser degradados. Como o branqueamento com peróxido de hidrogénio ocorre em meio alcalino, poderá ocorrer a formação de radicais livres como, por exemplo, o $\text{HO}\cdot$, $\text{HOO}\cdot$ e o $\text{O}^{2-}\cdot$. Devido à sua baixa seletividade, os radicais podem reagir com a pasta por degradação oxidativa. Estas reações ocorrem de forma similar relativamente às reações de branqueamento de oxigénio.^[6, 28]

1.3.3 Extração alcalina (E)

A extração alcalina é um estágio de branqueamento (representado pela letra E) que, tem como objetivo, extrair os produtos obtidos a partir da oxidação da lenhina através da neutralização dos gupos acídicos e dos grupos carbonilo que estejam presentes na pasta. Normalmente, os estágios de extração alcalina são colocados a seguir aos estágios com agentes deslenhificantes ou no início. O meio alcalino permite a solubilização e dissolução da lenhina, remover os produtos cromóforos e promover a abertura das fibras para que estas sejam sujeitas ao tratamento efetivo no estágio de branqueamento seguinte.^[2, 3, 27]

Este estágio deve ser aplicado a pastas de média consistência (12-18%), a temperaturas entre 60-80 °C, o tempo mínimo de operação é 1h e o pH deve ser muito

elevado. Após a passagem pelo estágio de extração alcalina, o pH da pasta deve rondar o valor de 10,8 uma vez que, se for inferior, a solubilização da lenhina será incompleta.^[2, 3]

Nos últimos anos, foi introduzido o oxigênio e/ou o peróxido de hidrogênio no estágio de extração. Esta adição tem, como finalidade, remover ainda mais lenhina que esteja presente na pasta e reduzir o consumo de agentes de branqueamento. No estágio de extração alcalina, a adição de oxigênio e/ou de peróxido de hidrogênio é feita em pequenas quantidades.^[2, 3]

1.4 Pasta solúvel

A pasta solúvel é um tipo de pasta celulósica química que possui um valor elevado de α -celulose (no mínimo 91%). Este tipo de pasta é usado na produção de derivados celulósicos. Se o teor de α -celulose for inferior a 95%, a pasta solúvel é usada para a produção de celulose regenerada ou viscose, enquanto que, para teores superiores a 95% de α -celulose, a pasta solúvel é usada na produção de acetatos, éteres e ésteres de celulose extremamente puros. Estas pastas podem ser obtidas através dos processos de cozimento PHK ou sulfito ácido de espécies madeireiras. Nos últimos anos, o interesse na produção de viscose através de pasta solúvel tem vindo a aumentar devido à escassez e, consequente, aumento acentuado do preço do algodão nos mercados internacionais.^[7, 29-31]

Como é obtida a partir de espécies madeireiras, a pasta solúvel terá de ser submetida a um processo de branqueamento. Inicialmente, o branqueamento de pastas solúveis era efetuado em sequências com estágios de cloro e hipoclorito integrados. No entanto, as sequências de branqueamento com estes estágios foram substituídas por outras com dióxido de cloro. Gradualmente, sequências de branqueamento TCF têm substituído as sequências ECF. Na Tabela 1.4 encontram-se algumas sequências de branqueamento usadas no branqueamento da pasta solúvel.^[32]

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

Tabela 1.4- Sequências de branqueamento usadas na produção da pasta solúvel (adaptado de [32])

Processo de cozimento	Sequência de branqueamento
Bissulfito ácido	(C+D)HEDEH
	CEHD
	ECHD
	E _{Op} PEP
	DPZE
	PZE
	CEHH
	E _{Op} PP
	OH
Pré-Hidrólise Kraft	CEHEDH
	DED
	ODE _O DH
	ODH

A produção de pasta solúvel deve satisfazer uma vasta variedade de requisitos de qualidade. Esses requisitos são o teor de α -celulose, a viscosidade intrínseca, o teor de lenhina, o teor de hemiceluloses e a brancura. Como a finalidade da pasta solúvel é a produção de viscose ou outros derivados celulósicos então são efetuados testes de reatividade e de solubilidade da mesma com dissulfureto de carbono (CS₂).

A determinação da solubilidade alcalina da pasta branqueada permite conhecer a extensão da eliminação de frações solúveis de celulose e hemiceluloses solubilizadas durante os processos de cozimento e de branqueamento através do tratamento de amostras em soluções alcalinas de 10% (m/v) e 18% (m/v) de NaOH. A solubilidade a 10% de NaOH (S10) permite quantificar o teor de hemiceluloses e de frações solúveis de celulose (por exemplo, β -celulose) dissolvidos enquanto que, a solubilidade a 18% de NaOH (S18) permite determinar a quantidade de hemiceluloses dissolvidas. Através da S10 e S18, as resistências alcalinas a 10% de NaOH e 18% de NaOH (R10 e R18, respetivamente) podem ser determinadas através da Equação 1.1 e Equação 1.2. Assim, a R10 permite conhecer o teor máximo de celulose solubilizado e a quantidade de hemiceluloses dissolvidas, enquanto que, a R18 permite determinar o teor total de hemiceluloses degradadas nos processos de cozimento e de branqueamento. [7, 16, 32]

$$S10 = 100 - R10 \quad \text{Equação 1.1}$$

$$S18 = 100 - R18 \quad \text{Equação 1.2}$$

A determinação do teor de α -celulose é efetuada de forma muito similar à determinação da R10 e da R18. O teor de α -celulose presente na pasta é determinado através do método R17,5 em que a fracção solúvel é, essencialmente, composta por β -celulose e γ -celulose, enquanto que, a fracção insolúvel é composta por α -celulose. Assim, quanto menor forem os teores de β -celulose e γ -celulose, melhor será a pasta pois contém maior teor de α -celulose.^[17]

A viscosidade intrínseca é um indicador da extensão das cadeias de celulose, isto é, indica o grau médio de polimerização da celulose. Na pasta solúvel, a viscosidade intrínseca deve ser aproximadamente entre 500-600 cm³/g. Se for superior, a pasta solúvel não pode ser usada na produção de viscosa uma vez que pode originar o entupimento dos canais por onde passam as fibras de viscosa (designados por *spinnerets*). Se for inferior, a pasta solúvel não pode ser usada na produção de viscosa pois esta possuirá propriedades mecânicas mais fracas.^[7, 31, 32]

A reatividade da pasta solúvel é um parâmetro muito importante na indústria de produção de viscosa. Este parâmetro está relacionado com a acessibilidade dos químicos à celulose e depende da estrutura e morfologia da fibra. Na produção de viscosa, a reactividade é usada para controlar o processos de mercerização e xantogenação da viscosa. Quanto mais reativa for a pasta solúvel, melhor será a mercerização e a xantogenação pelo que se obterão fibras de viscosa de elevada qualidade. Neste trabalho, o teste da reatividade da pasta solúvel foi efetuado de acordo com o teste GRASIM.^[7]

1.5 Produção e aplicações da viscosa

A pasta solúvel é uma das principais matérias-primas da produção de fibras de viscosa. Por sua vez, as fibras de viscosa são aplicadas, como matéria-prima na indústria têxtil e outras finalidades técnicas. Esta deve apresentar um teor de hemiceluloses, lenhina e compostos inorgânicos extremamente reduzido.^[7, 15, 31]

Os compostos extratáveis são prejudiciais na produção de viscose uma vez que, quando atingem uma certa concentração crítica, podem provocar a sua precipitação sobre as fibras (sobretudo quando existe transição de pH), entupimento dos *spinnerets* e amarelecimento das mesmas. Por outro lado, como possuem uma baixa tensão superficial, as resinas aumentam significativamente a acessibilidade da celulose aos reagentes.^[7]

A lenhina influencia significativamente a brancura da pasta, uma vez que, contribui muito significativamente para o amarelecimento da mesma. No entanto, a presença de lenhina na viscose é indesejável pois, quanto maior for a acumulação de resíduos de lenhina, maior será o risco do entupimento dos *spinnerets* e, conseqüentemente, pior será a filtração.^[7, 31]

Os compostos inorgânicos (como, por exemplo, os sais de cálcio, os silicatos e os iões de metais de transição como os iões de ferro (Fe), manganês (Mn), cobalto (Co), entre outros) influenciam negativamente a filtrabilidade da viscose, uma vez que, podem gerar entupimentos nos *spinnerets*.^[7]

O processo de obtenção de viscose a partir da pasta solúvel foi desenvolvido por Charles Cross e Edward Bevan, no ano de 1892. Inicialmente, a pasta solúvel é submetida a uma reacção de alcalização com NaOH (para se obter a alcalicelulose). Após a reacção de alcalização, a pasta vai ser desfibrilada e sujeita a mercerização (onde as fibras de alcali-celulose são intumescidas e as zonas amorfas são eliminadas). De seguida, é adicionado dissulfureto de carbono (CS_2) para que ocorra a xantogenação. Na xantogenação, inicialmente, o dissulfureto de carbono reage com NaOH para originar o xantato de sódio (CS_2OHNa). Este composto vai reagir com a alcalicelulose gerando o xantato de celulose. De seguida, o xantato de celulose será dissolvido pelo NaOH na presença de água gerando uma substância viscosa denominada viscose.^[15]

Depois de obtida, a viscose será filtrada. Após a filtração, a viscose segue para a fase de amadurecimento antes de ocorrer a eliminação dos grupos xantatos das cadeias de celulose. Nesta fase, os grupos xantatos encontram-se uniformemente distribuídos ao longo das cadeias de celulose. Finalmente, ocorre a regeneração da celulose, em que, os grupos xantatos são removidos num banho em ácido que contém sulfatos. Neste passo, a viscose é convertida em fibras ou celofane. A celulose obtida por este processo denomina-se celulose regenerada. Este produto obtido é usado na síntese de outros produtos, como: acetatos de celulose, nitratos de celulose, éteres de celulose, ésteres de celulose,

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

carboximetilcelulose, entre outros. O processo de obtenção de viscose está esquematizado na Figura 1.14.^[15]

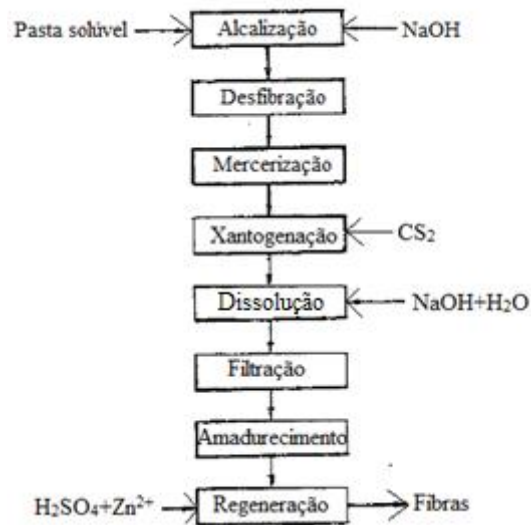


Figura 1.14- Representação do processo de produção de viscose (Adaptado de [15])

Um dos parâmetros importantes na produção de viscose é a distribuição da massa molar das cadeias longas na pasta solúvel. Se existirem muitas cadeias curtas, as fibras serão mais fracas pois quanto menor for a cadeia, menor será o número de moléculas existentes nessa cadeia e menor será o número de ligações na zona cristalina. Como as zonas cristalinas estarão mais fragilizadas, as fibras de cadeia curta possuem piores propriedades mecânicas que as fibras de cadeia longa. Assim, para eliminar o efeito da distribuição das massas moleculares, os parâmetros de produção de viscose e as condições de obtenção de fibras a partir desta devem permanecer constantes.^[7]

2. Componente Experimental

A CAIMA S.A. forneceu uma amostra de pasta crua, lavada recolhida após o processo de lavagem, mais concretamente, na prensa DPA 921. Esta amostra foi dividida em 3 partes. Uma parte foi colocada a secar em tabuleiros devidamente tapados de forma a determinar a humidade da pasta, o índice Kappa da pasta inicial e viscosidade intrínseca. A outra porção foi armazenada num saco plástico devidamente selado para estudo das diferentes condições de branqueamento. Por fim, a terceira porção foi também colocada num saco plástico escuro e foi guardada no frio para ser usada caso fosse necessário.

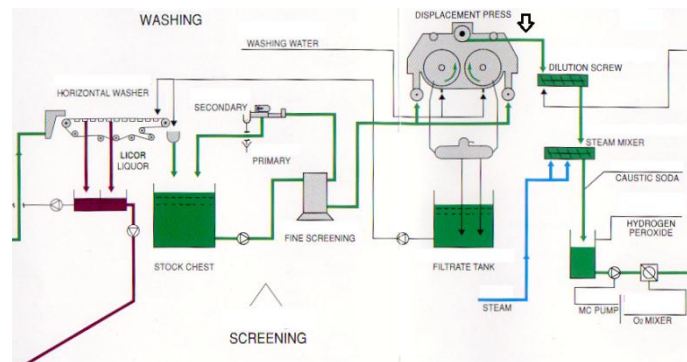


Figura 2.1- Processo de lavagem da pasta da CAIMA onde se pode visualizar o ponto de recolha da amostra (indicado pela ↴) (adaptado de [23])

Nesta secção será descrito todo o procedimento experimental realizado neste trabalho, desde a receção da amostra à execução experimental das diversas análises laboratoriais. Inicialmente, será efetuada uma abordagem relativa à descrição do reator utilizado bem como ao procedimento experimental da otimização das diferentes variáveis de processo de branqueamento com estágios E, O, E_P e E_{OP}. De seguida, será efetuada uma breve descrição das diversas técnicas usadas na caracterização dos parâmetros de qualidade das várias pastas obtidas (desde a caracterização da pasta inicial até à pasta final, passando ainda pela caracterização das diferentes pastas obtidas na extração alcalina inicial).

2.1 Descrição do reator

Neste trabalho, todos os processos de branqueamento foram efetuados no equipamento PARR Serie 4581, com um controlador PID Serie 4842. O controlador permitiu controlar a temperatura de operação dos diversos branqueamentos efetuados neste estudo. Este reator é composto por um vaso cilíndrico T316SS de 1 dm³ constituído por aço inoxidável mas apenas metade deste volume foi usado. Para além disso, este reator possui um veio de agitação PARR Serie A1180HC composto por dois conjuntos de 6 pás de agitação. A velocidade de agitação usada foi de aproximadamente, 600 rpm e foi escolhida de forma a garantir uma agitação uniforme e também para assegurar a preservação das fibras. A Figura 2.2 mostra o reator, o controlador e o veio considerados (mais informação adicional do equipamento está disponível no anexo I). [33]



Figura 2.2- Reator Serie 4581 e controlador Serie 4842 (à esquerda) e veio de agitação (à direita)

Neste trabalho, a consistência experimental foi de 8% e pretende-se obter uma massa de pasta seca de 40g. Através da Equação 2.1 foi possível determinar a massa de pasta a usar neste branqueamento.

$$m_{pasta\ pesada} = \frac{m_{pasta\ seca}}{Consist\ência\ experimental} \quad \text{Equação 2.1}$$

2.2 Otimização do estágio de branqueamento inicial

Neste estudo, o estágio de branqueamento inicial considerado é o estágio de extração alcalina (E).

A quantidade de NaOH usada na otimização deste estágio foi determinada através da Equação 2.2:

$$m_{NaOH} = \%_{NaOH} * m_{pasta\ seca} \quad \text{Equação 2.2}$$

O volume de água adicionado foi determinado a partir da massa de pasta inicial pesada e da massa de pasta seca. Inicialmente foi determinada a “massa de água” presente na pasta inicial.

$$m_{\acute{a}gua} = m_{pasta\ inicial\ pesada} - m_{pasta\ seca} \quad \text{Equação 2.3}$$

Como a densidade da água é aproximadamente 1g/cm^3 , então o volume de água adicionado é determinado a partir da seguinte diferença:

$$V_{adicionado} = V_{reactor\ usado} - V_{\acute{a}gua\ presente\ na\ pasta} \quad \text{Equação 2.4}$$

O procedimento mais detalhado encontra-se no apêndice IV.

2.3 Estudo do segundo estágio de branqueamento

De entre várias opções, duas alternativas foram sugeridas para o segundo estágio de branqueamento. Essas alternativas são:

1. E_{OP}, estágio de extração alcalina reforçado com O₂ e H₂O₂;
2. OE_P, estágio de branqueamento com oxigênio seguido de extração alcalina reforçado com H₂O₂.

O estágio E_{OP} permite combinar duas propriedades num único espaço: A deslenhificação com oxigénio e a ação branqueadora com o peróxido de hidrogénio. Para além desta razão, este estágio de branqueamento já é usado na empresa. No entanto, como a temperaturas superiores a 90°C , a decomposição do H_2O_2 em radicais é mais fácil, a deslenhificação é limitada.

Relativamente ao estágio O, este apresenta como grande vantagem uma maior deslenhificação porque, como opera a temperaturas mais elevadas, esta é efetuada de forma mais extensa. No entanto, o oxigénio não possui uma grande capacidade branqueadora, pelo que, é necessário que seja acompanhado com um estágio de branqueamento com peróxido de hidrogénio. Atualmente, o estágio E_P é o segundo de estágio de branqueamento presente na CAIMA S.A e tem, como função principal, providenciar a brancura à pasta final. Assim, este estágio foi escolhido para fornecer a brancura à pasta final.

Este subcapítulo será dividido em duas partes. A primeira parte será dedicada ao estudo do estágio E_{OP} , enquanto que, a segunda parte será dedicada à otimização do estágio O seguido de E_P .

2.3.1 Estudo do estágio de branqueamento E_{OP}

Este branqueamento foi efetuado somente uma vez que, tal como foi explicado no início deste subcapítulo, a deslenhificação não seria muito extensa. Assim, seria previsível que a pasta obtida deste estágio de branqueamento apresentasse um índice Kappa superior do que a pasta obtida do estágio de branqueamento O. Assim, a pasta química obtida do estágio E_{OP} foi caracterizada de forma a conhecer o seu índice Kappa, a viscosidade intrínseca a resistência alcalina a soluções de 10% (m/v) de NaOH e 18% (m/v) de NaOH.

Como o índice Kappa da pasta obtida é superior ao índice Kappa da pasta obtida pelo branqueamento com O seguido de E_P , a determinação da α -celulose não efectuada.

Como a temperatura não pode ser superior a 90°C , este branqueamento foi efetuado a 80°C . A pressão de oxigénio aplicada foi 3 bar, a carga de peróxido de hidrogénio foi 1,2% ($\text{mH}_2\text{O}_2/\text{m}_{\text{ps}}$) e a carga alcalina foi 2,1% ($\text{mNaOH}/\text{m}_{\text{ps}}$).

A massa de NaOH usada neste estudo foi determinada da mesma forma que no estágio de extração alcalina inicial, ou seja, foi determinada a partir da Equação 2.2. O volume de solução comercial adicionado ao licor foi determinado através da Equação 2.5.

$$V_{comercial} \text{ (em mL)} = \%_{H_2O_2 \text{ fixada}} \times \frac{m_{pasta \text{ seca}}}{35\%} \times \frac{1}{\rho_{mistura}} \quad \text{Equação 2.5}$$

em que 35% (m/m) representa a concentração em volume de H_2O_2 na solução aquosa original e o $\rho_{mistura}$ foi considerado como sendo praticamente 1g/cm^3 .

2.3.2 Estudo do branqueamento com OE_P

O estudo de branqueamento com OE_P foi efetuado de forma a averiguar se constituía uma alternativa credível ao branqueamento com E_{OP} . Assim, o estudo do estágio de branqueamento com O foi desencadeado por otimização do tempo de operação, da carga alcalina e da pressão de oxigénio aplicada. Os valores de tempo considerados foram 1h e 1,5h, as cargas alcalinas foram 2,5% (mNaOH/ m_{ps}) e 2,8% (mNaOH/ m_{ps}) enquanto que, as pressões de oxigénio aplicadas foram 6 e 8 bar. Por motivos de segurança, o branqueamento com oxigénio a 10 bar não foi efetuado. A temperatura do branqueamento com O foi igual em todos os estudos e o seu valor foi 105°C .

Neste estudo, a quantidade de NaOH pesada foi determinada da mesma forma que na optimização da extracção alcalina inicial, ou seja, foi determinada a partir da Equação 2.2.

Relativamente ao estágio E_P , a temperatura de branqueamento foi fixada a 80°C , a carga alcalina foi 1% (mNaOH/ m_{ps}) de NaOH e a carga de H_2O_2 considerada foi 1,4% (m H_2O_2 / m_{ps}). A quantidade de NaOH necessária de NaOH também foi determinada pela Equação 2.2 enquanto que o volume de H_2O_2 adicionado foi determinado a partir da Equação 2.5. O volume de água adicionado a este branqueamento foi determinado de acordo com o mesmo procedimento usado na otimização da extração alcalina inicial.

2.4 Métodos analíticos para caracterização das pastas obtidas

Neste trabalho, os parâmetros considerados para a caracterização das diversas pastas foram a humidade da pasta, o índice Kappa, a viscosidade intrínseca, as resistências alcalinas às soluções de 10% (m/v) de NaOH e 18% (m/v), o teor de α -celulose e a reatividade da pasta final. Nesta secção será efetuada uma descrição das diferentes técnicas de determinação desses parâmetros.

2.4.1 Humidade e teor seco das diversas pastas obtidas e da pasta crua

A determinação da humidade da pasta crua foi efetuada de acordo com a norma TAPPI T 412 om-06. Assim, duas amostras de pasta foram pesadas numa balança analítica. De seguida, essas amostras foram colocadas na estufa a 105°C para que ocorresse um processo de secagem durante aproximadamente 7h. Findo esse período de tempo, as amostras foram retiradas da estufa. Por fim, as amostras secas foram pesadas e, com essas massas, foi possível determinar a humidade da pasta inicial através da Equação 2.6.

$$\text{Humidade (\%)} = \frac{m_{\text{pasta inicial}} - m_{\text{pasta final}}}{m_{\text{pasta inicial}}} \times 100 \quad \text{Equação 2.6}$$

Este procedimento apenas foi efectuado na pasta inicial e na pasta final. A humidade foi importante na determinação do índice Kappa da pasta inicial. Na pasta final, a humidade foi importante na determinação da massa de pasta a considerar no teste da reactividade.

O teor seco da pasta apenas foi determinado na pasta final dado que era importante conhecer este parâmetro na determinação de α -celulose. Este parâmetro foi determinado através da Equação 2.7.

$$\text{Teor seco (\%)} = \frac{m_{\text{pasta final}}}{m_{\text{pasta inicial}}} \times 100 \quad \text{Equação 2.7}$$

O exemplo de cálculo de ambos encontra-se no Apêndice II.

2.4.2 Determinação do teor de açúcares neutros presentes na pasta inicial

A determinação do teor de açúcares neutros presentes na pasta inicial foi efetuado em quatro partes: hidrólise de polissacarídeos, redução dos açúcares, acetilação e análise com GC-FID.

Inicialmente, uma amostra de 10mg de pasta crua foi rigorosamente pesada e colocada num tubo suviril. Os polissacarídeos presentes nesta amostra foram inicialmente hidrolisados através da adição de 400 μ L de H₂SO₄ a 72%, durante 3 horas e a 30°C. Após este tratamento inicial, 4,4mL de água destilada foram adicionados e uma nova hidrólise foi efetuada durante 2,5 horas e à temperatura de 100°C. Depois de o hidrolisado estar arrefecido, 200 μ L de 2-desoxiglucose (10mg/mL) foram introduzidos como padrão interno. Da mistura obtida, 1mL da mesma foi recolhida e foram adicionados 200 μ L de NH₃ a 25% e 100 μ L de uma solução de NH₃ a 3M e de NaBH₄ (cujas concentração é 150mg/mL). A seguir, a redução de monossacarídeos a alditóis foi promovida através da incubação desta mistura durante 1 hora a 30°C. Após este período de incubação, o excesso de NaBH₄ presente no meio foi removido através da adição de 2 porções de 50 μ L ácido acético glacial. Para promover a acetilação dos alditóis, 0,3 mL desta mistura foram recolhidos e adicionaram-se 0.45mL de 1-metilimidazol e 3mL de anidrido acético. Após um período de incubação de 30 minutos e a 30°C, os acetatos de alditol foram extraídos com dlclorometano enquanto que a fase orgânica foi várias vezes lavada com água. Após a evaporação do diclorometano em atmosfera de azoto, a quantificação dos diversos monossacarídeos foi efetuada através de GC-FID. O aparelho usado foi o cromatógrafo de gás Varian 3350 cujas retas de calibração foram previamente elaboradas. Este equipamento é composto por uma coluna capilar DB-225 J&W ligado a um detetor FID (que possui 30 m de comprimento e o diâmetro interno é 0,25 mm e o filme apresenta uma espessura de 0.15 μ L). A amostra foi dissolvida em 100 μ L de acetona e 0,5 μ L desta amostra foram colocadas no cromatógrafo de gás. O gás inerte considerado foi o N₂. De referir também que a temperatura do injetor foi igual à temperatura da coluna (220°C) enquanto que a temperatura do detetor foi ligeiramente superior (230°C).^[34]

2.4.3 Índice Kappa

O IK da pasta inicial foi determinado de acordo com a norma TAPPI T 236 om-99. Inicialmente foi determinado o volume de solução de tiosulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,2N consumido por uma mistura composta por 185 mL de água destilada, 25 mL de KMnO_4 0,1N e 25 mL de H_2SO_4 4,0N e que foi agitada com um agitador magnético. Esta mistura é denominada de branco uma vez que não contém pasta.

De seguida, com um valor teórico de IK e com o volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2N consumido no branco, foi possível determinar a massa de pasta necessária. Após a pesagem, a pasta foi desintegrada com água destilada previamente aquecida as temperaturas próximas de 25°C . Após a adição de 25 mL de KMnO_4 0,1N e 25 mL de H_2SO_4 4,0N à mistura com pasta, a reação de oxidação ocorreu durante 10 minutos sempre com a temperatura controlada (muito próxima de 25°C). Findo este período de tempo, a reação de oxidação foi parada por adição de 10 mL de KI 1,0N. Imediatamente após esta adição, a mistura foi titulada com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2N até que ocorresse a transição de cor de castanho para branco. Este procedimento foi igualmente usado na determinação do volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2N consumido na titulação da mistura branco.

A agitação foi controlada de forma a não provocar uma destruição significativa de fibras. No entanto, como o IK é inversamente proporcional à massa de pasta, o modo de agitação usado não foi sempre o mesmo. Assim, para a determinação do IK da pasta inicial e da pastas obtidas da extração alcalina inicial, a mistura com pasta foi agitada com um agitador magnético. Para a determinação do IK das pastas obtidas do estudo do estágio O, E_{OP} e E_P , a mistura com pasta foi agitado através do agitador mecânico da Figura 2.3.

Após a determinação do volume de Na_2SO_3 consumido, foi possível determinar o valor de índice Kappa da pasta através da seguinte Equação 2.8^[35]:

$$IK = \frac{p \times f}{m_{\text{pasta pesada}}} \times [1 + 0.013 \times (25 - T)] \quad \text{Equação 2.8}$$

em que p corresponde à quantidade de KMnO_4 consumida pela amostra e é dada por:

$$p = \frac{(V_{\text{Na}_2\text{SO}_3, \text{branco}} - V_{\text{Na}_2\text{SO}_3, \text{amostra}}) \times N_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}{N_{\text{KMnO}_4}} \quad \text{Equação 2.9}$$

f representa um factor corretivo para um consumo de 50% de KMnO_4 e é dependente de p . Finalmente, T representa a temperatura medida após 5 minutos da reação e deve ser muito próxima de 25°C .^[35]

Um exemplo de cálculo de IK encontra-se descrito no Apêndice V.

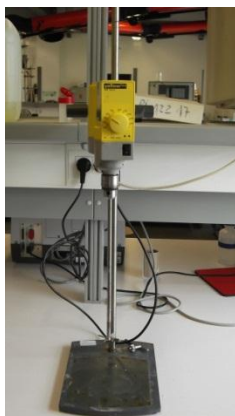


Figura 2.3- Agitador mecânico usado para determinar baixos valores de índice Kappa

2.4.4 Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca das diversas pastas foi determinada através da norma ISO 5351:2009. De acordo com esta norma, a viscosidade intrínseca de pastas celulósicas pode ser determinada através da dissolução destas em CED (Cuprietenodiamina).

Assim, aproximadamente 150 mg de pasta seca foram pesadas numa balança analítica e colocados num frasco escuro. Após a adição de 25 mL de água destilada e quatro barras de cobre, o frasco foi colocado em agitação durante 30 minutos num agitador de braços a 600 rpm.



Figura 2.4- Agitador de braços usado na determinação da viscosidade intrínseca das diferentes pastas

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

Após esse período de agitação de 30 minutos, 25 ml de CED foram adicionados para que ocorra degradação de polissacáridos. De forma a encher completamente o frasco, uma solução 1:1 de água destilada com CED foi adicionada e o volume desta solução que foi necessário adicionar ao frasco foi anotado. De seguida, o frasco foi colocado novamente em agitação no agitador de braços a 600 rpm durante 50 minutos.

No final deste período de agitação, através do viscosímetro da Figura 2.5 e à temperatura de 25°C, o tempo de escoamento da mistura da pasta com CED foi medido 10 vezes. Dos 10 valores de tempo de escoamento obtidos, 5 valores próximos foram selecionados para calcular o tempo médio de escoamento ($t_{médio}$). Com o tempo médio de escoamento, a viscosidade relativa (η_{ratio}) foi determinada pela Equação 2.10.

$$\eta_{ratio} = h \times t_{médio} \quad \text{Equação 2.10}$$

Em que h representa a constante do viscosímetro que, neste caso, já tinha sido previamente determinada e o seu valor é $0,0928 \text{ s}^{-1}$.

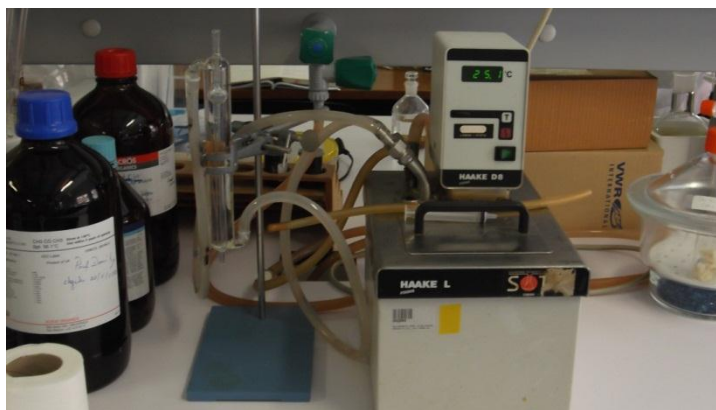


Figura 2.5- Viscosímetro usado na determinação da viscosidade intrínseca das diferentes pastas obtidas

De seguida, através da norma ISO 5351:2009, o seu valor correspondente ao produto $[\eta] \times \rho$ foi determinado. Por fim, a partir do valor de $[\eta] \times \rho$ correspondente, foi determinado o valor da viscosidade intrínseca ($[\eta]$).

Um exemplo de cálculo da $[\eta]$ é exemplificado no Apêndice VI.

2.4.5 Resistência alcalina a soluções com 10% e 18% de NaOH

A R10 e a R18 foram determinadas através da norma TAPPI T 235 cm00. Inicialmente, uma porção de 75 mL de solução aquosa de 10% (m/v) de NaOH e outra porção de 75 mL de solução aquosa de 18% (m/v) de NaOH aquecidos num banho termostaticado (Figura 2.6) a 25°C. Enquanto estas soluções estiveram a aquecer, duas amostras de 1,5000g de pasta obtida foram pesadas numa balança analítica. No instante em que as amostras de pasta obtida foram adicionadas aos respetivos copos, a contagem de tempo de 60 minutos foi iniciada. De seguida, foram adicionados 25 mL de solução de NaOH 10% (m/v) e 25 mL de solução alcalina de NaOH 18% (m/v) ao respetivo copo de forma a perfazer um volume de 100mL de solução. Após este período de 60 minutos, as suspensões foram filtradas a vácuo.

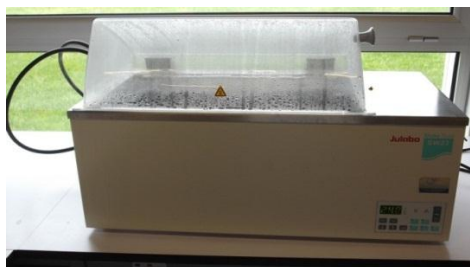


Figura 2.6- Banho termostaticado usado na determinação de diversos parâmetros de caracterização das diferentes pastas obtidas

De seguida, para cada erlenmeyer de 250 mL, foram colocados 10 mL de filtrado, 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.5N e 30 mL de H_2SO_4 concentrado (96-98%) e a reação de oxidação ocorreu durante 15 minutos. Findo este período de tempo, foram adicionados 50mL de água destilada a cada erlenmeyer e estes foram arrefecidos até à temperatura ambiente. Por fim, estas soluções foram tituladas com solução de FAS 0,1N. A transição de cor ocorreu de cor de laranja para cor de tijolo.

Dois ensaios contendo apenas soluções alcalinas a 10% (m/v) e 18% (m/v) de NaOH foram efetuados de forma a ser possível conhecer o volume de solução de FAS 0,1N consumido nos ensaios em branco. O procedimento foi igual ao descrito acima.

Por fim, a solubilidade alcalina a solução de 10% (m/v) de NaOH (S10) e a solubilidade alcalina para a solução 18% (m/v) de NaOH (S18) foram determinadas através da Equação 2.11:

$$Sx(\%) = \frac{(V_{FAS\ consumido,branco} - V_{FAS\ consumido,extracto}) \times N_{solução\ de\ FAS} \times 6.85 \times 10}{V_{extracto\ adicionado} \times m_{pasta\ pesada}} \quad \text{Equação 2.11}$$

em que x representa a percentagem de NaOH presente em solução alcalina (por exemplo, 10% (m/v)). As resistências alcalinas para a solução alcalina a 10% (m/v) NaOH e para a solução de 18% (m/v) de NaOH foram determinadas respetivamente pela Equação 1.1 e Equação 1.2. Um exemplo de cálculo encontra-se descrito no Apêndice VII.

2.4.6 Carência Química de Oxigénio

A CQO foi determinada através do método de refluxo. Este método encontra-se descrito na norma ASTM D 1252-00. Assim, ao extrato resultante do branqueamento foram adicionados 2,0 mL H₂SO₄ concentrado para que o pH fosse menor que 2. Num erlenmeyer de ponta esmiralada de 250 mL, foram colocados 50 mL de extrato, 5 mL de H₂SO₄ concentrado, 25 mL de K₂Cr₂O₇ 0,25N, 50 mL de H₂SO₄ concentrado e reguladores de ebulição. De seguida, este conteúdo foi colocado na montagem da Figura 2.7 onde este foi aquecido a uma temperatura entre 200-250°C. No instante em que começou a ocorrer a fervura, a contagem de 2 horas foi iniciada e, durante esse intervalo de tempo, a mistura esteve em ebulição controlada. Após 2h, o aquecimento foi desligado e deixou-se que a ebulição parasse de ocorrer. A seguir, 25 mL de água destilada foram adicionados e o erlenmeyer de ponta esmiralada foi arrefecido até se atingir a temperatura ambiente. De seguida, o conteúdo do erlenmeyer foi titulado com uma solução FAS 0,25N.



Figura 2.7- Montagem usada na determinação do CQO

Em paralelo, um ensaio branco foi efetuado. O procedimento foi igual ao descrito acima. A diferença reside no facto de se ter utilizado 50mL de água destilada em detrimento de 50 mL de extrato recolhido. Com este ensaio, pretendia-se conhecer o valor do volume de FAS 0,25N consumido na titulação do ensaio branco.

O valor de CQO foi calculado através da Equação 2.12.

$$CQO \left(\frac{mg \text{ equivalentes de } O_2}{L} \right) = \frac{(V_{FAS,branco} - V_{FAS,amostra}) * N_{FAS} * 8000 * 10}{V_{amostra}} \quad \text{Equação 2.12}$$

Durante a determinação da CQO, foi possível verificar que ocorria um consumo elevado de FAS 0,25N. A tal ponto em que houve situações em que o volume de FAS 0,25N consumido na titulação da amostra era superior ao volume de FAS 0,25N consumido na titulação do ensaio branco. Por este motivo, as amostras foram diluídas a um factor de diluição 10 e que foi tido em conta no cálculo da CQO. Posteriormente, o valor de CQO foi convertido para miligramas equivalentes de O_2 por quilograma de pasta seca. Um procedimento de cálculo pode ser encontrado no Apêndice VIII.

2.4.7 Determinação do teor de α -celulose

O teor de α -celulose foi determinado de acordo com a norma TAPPI T203 cm-99. Inicialmente, dois copos contendo 150 ml de solução de 17,5% (m/v) de NaOH foram aquecidos a 25°C no banho termostatizado indicado na Figura 2.6. De seguida, duas amostras de pasta de 1,5000g foram pesadas numa balança analítica e cada uma foi

colocada noutra copo. Por fim, 75mL de solução aquecida de 17,5% (m/v) de NaOH foram adicionados ao respetivo copo. Neste instante, o período de tempo de 30 minutos foi iniciado e foram colocadas no banho termostaticado a 25°C. De seguida, foram adicionados mais 25mL de solução alcalina de 17,5% (m/v) de NaOH. Findo este procedimento, as suspensões foram deixadas em repouso. Após 30 minutos, 100 mL de água destilada foram adicionados a cada uma das suspensões e um novo período de tempo de 30 minutos foi iniciado em que as suspensões permaneceram em repouso. Findo este segundo período de 30 minutos, as suspensões foram filtradas a vácuo.

De seguida, em cada erlenmeyer de 250mL foram colocados 25 mL de filtrado, 10 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,5N e 50mL de ácido sulfúrico concentrado (96-98%) e a reação de oxidação ocorreu durante um período de 15 minutos. Findo este período de tempo, 50mL de água destilada foram adicionados a cada erlenmeyer e estes foram arrefecidos até à temperatura ambiente. Por fim, esta mistura foi titulada com solução de FAS 0,1N.

Em paralelo, um ensaio branco foi efetuado para determinar o volume de FAS 0,1N consumido na titulação deste. Neste ensaio, a mistura foi composta por 12,5mL de água destilada e 12,5mL de solução alcalina de 17,5% (m/v) de NaOH. O procedimento usado foi igual ao procedimento descrito acima. Este parâmetro foi determinado através da Equação 2.13.

$$Teor\ de\ \alpha -\ cellulose\ (\%) = \frac{(V_{FAS,branco} - V_{FAS,filtrado}) \times N_{FAS} \times 20 \times 6,85}{V_{filtrado} \times m_{pasta\ pesada} \times teor\ seco} \quad \text{Equação 2.13}$$

O procedimento de cálculo está descrito no Apêndice IX.

2.4.8 Determinação da reatividade da pasta final

A reactividade da pasta final foi determinada através do teste GRASIM. Inicialmente, a massa de pasta a pesar foi determinada através da Equação 2.14.

$$m_{pasta} = \frac{1.647 \times 10000}{Teor\ de\ \alpha -\ cellulose \times (100 - Humidade)} \quad \text{Equação 2.14}$$

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

Esta amostra foi pesada numa balança analítica e foram adicionados 20ml de solução alcalina de 18% (m/v) de NaOH previamente aquecidos a 20°C no banho termostaticado da Figura 2.6. Após o período de 1h em repouso, a suspensão foi transferida para dois tubos centrífugos que foram sujeitos a centrifugação até se obter um “bolo”. Esta centrifugação foi efetuada durante 12 minutos a 4200 rpm.



Figura 2.8- Centrífuga usada na determinação da reatividade da pasta final

Este “bolo” foi transferido para uma garrafa escura em que também foram adicionados 70mL de solução alcalina de 14% (m/v) de NaOH que foi agitada até se obter uma suspensão homogênea. De seguida, 1,0 mL de CS₂ foi adicionado à suspensão e a garrafa foi cuidadosa e rapidamente fechada e foi colocada num *shaker* mecânico durante 3 horas, 28°C e a 195 rpm.



Figura 2.9- *Shaker* mecânico com o frasco de vidro com a suspensão de alcalicelulose durante o período de agitação de 3 horas

Após este período de tempo, 70 mL de água destilada foram adicionadas à garrafa e esta foi agitada. De seguida, o conteúdo da garrafa foi dividido em quatro partes

iguais que foram colocadas cada uma num tubo de centrifugação. Inicialmente, estes tubos foram centrifugados durante 10 minutos a uma velocidade de rotação de 4000 rpm na centrífuga exposta na Figura 2.8. Após 10 minutos, o clarificado foi removido. Uma pequena quantidade de solução de NaOH 1,0N seguido de agitação foi adicionada ao resíduo obtido. A centrifugação deste clarificado foi repetida durante 6-8 minutos à mesma velocidade de rotação. O procedimento executado desde a centrifugação do conteúdo da garrafa nos tubos de centrifugação foi executado mais 4 a 5 vezes. No fim da última centrifugação, as fibras existentes são transferidas para um copo de 250mL.

Depois de se adicionar uma gota de fenolftaleína, a solução de 10% (v/v) de CH_3COOH foi adicionada até se observar uma alternância de cor (passando de cor de rosa para branco). Por fim, a suspensão de fibras foi mantida em repouso durante 1 hora. O resíduo obtido foi filtrado com filtro microporoso G2 seco. Após a lavagem com água destilada aquecida a 60°C , o referido resíduo foi seco na estufa durante 6 horas à temperatura de 110°C . Depois de arrefecido, a massa de resíduo seco foi determinada. A reatividade foi determinada através da Equação 2.15.

$$\text{Índice de reatividade (T46)} = \frac{m_{\text{pasta não dissolvida}} * 100 * 100}{m_{\text{amostra}} * (1 - \text{Humidade})} \quad \text{Equação 2.15}$$

O procedimento de cálculo bem como o procedimento experimental original do teste GRASIM encontram-se no Apêndice X.

2.4.9 Determinação da brancura

O grau de brancura da pasta final foi determinado pelo laboratório RAIZ segundo a norma ISO 2470:1999.

3. Apresentação e Discussão dos resultados obtidos

Nesta secção do trabalho, todos os resultados obtidos experimentalmente são apresentados e discutidos. Inicialmente, a escolha da sequência é justificada e, de seguida, serão apresentados os resultados da caracterização da pasta inicial, seguidos da otimização do estágio inicial de extracção alcalina, passando depois para a comparação do segundo estágio de branqueamento e, por fim, os resultados obtidos da caracterização da pasta final.

3.1 Atual sequência de branqueamento da CAIMA S.A. e modificações propostas

Atualmente na CAIMA S.A, o branqueamento de pasta sulfito é efetuado através da sequência $E_{OP}E_P$. O estágio E_{OP} combina a ação deslenhificante do oxigênio com a ação branqueadora do peróxido de hidrogénio. O estágio de branqueamento E_P apenas possui ação branqueadora pois incrementa a brancura na pasta final.^[23]

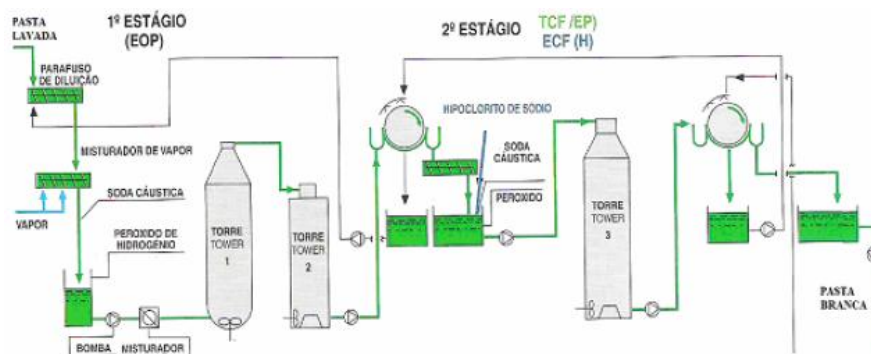


Figura 3.1-Esquema de branqueamento atual da CAIMA S.A.^[23]

Num trabalho de investigação e desenvolvimento efetuado anteriormente, esta sequência de branqueamento foi otimizada. Através da conclusão desse trabalho foi possível observar que os parâmetros de qualidade da pasta química obtida não satisfazem os requisitos para a produção de pasta solúvel, uma vez que, o índice Kappa, o teor de lenhina, a viscosidade intrínseca, e o teor de pentosanas são muito elevados.

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

A caracterização da pasta obtida da pasta obtida da otimização da atual sequência de branqueamento pode ser consultada na Tabela 3.1.^[36]

Tabela 3.1- Parâmetros de qualidade da pasta obtida a partir das condições ótimas dos estágios E_{OP} e E_P
(Adaptado de [36])

	E_{OP}	E_P
IK	9,1	8,5
[η] (cm^3/g)	1150	1120
Pentosanas (%)	Não aplicável	5,8
Lenhina (%)	Não aplicável	1,6
Brancura ISO (%)	80,4	87,2

Assim, de forma a se obter uma pasta solúvel que satisfaça os requisitos necessários para a produção de viscose, a sequência de branqueamento será modificada. No entanto, essa modificação deve ter em conta a atual sequência usada na empresa, isto é, as modificações a introduzir na atual sequência de branqueamento devem ser mínimas. Assim, de entre várias abordagens, as propostas consideradas para o branqueamento de pasta sulfito são a $EE_{OP}E_P$ e a EOE_P .

A extração alcalina foi escolhida como sendo o primeiro estágio de branqueamento das sequências propostas. Este estágio de branqueamento visa extrair a lenhina degradada na pasta sulfito e, conseqüentemente, poupar reagentes químicos usados nos estágios de branqueamento seguintes. O estágio E_{OP} foi considerado, uma vez que, é usado atualmente na empresa e possui a vantagem de combinar a ação deslenhificante do O_2 com a ação branqueadora do H_2O_2 num único local. O estágio O foi escolhido de forma a aprofundar a deslenhificação e regular a viscosidade intrínseca. Como estágio branqueador, o estágio E_P foi o escolhido dado que é usado atualmente na empresa.^[37]

3.2 Caracterização da pasta inicial

A pasta crua proveniente da empresa foi caracterizada para conhecer as suas principais características necessárias para o estudo do branqueamento. Com esta caracterização, os parâmetros mais importantes da pasta inicial foram conhecidos. Os parâmetros de qualidade determinados nesta caracterização da pasta inicial foram os seguintes: humidade (e, conseqüentemente, a consistência) da pasta, índice Kappa, viscosidade intrínseca e teor de açúcares presente na mesma. Os resultados da caracterização da pasta inicial encontram-se expressos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Valores finais da caracterização da pasta inicial

Consistência (%)	27,0
$[\eta]$ (cm³/g)	740
IK	11,0
Glucose (%)	94,4
Galactose (%)	0,4
Manose (%)	0,3
Xilose (%)	4,8
Arabinose (%)	0,1
Ribose (%)	Vestígios
Fucose (%)	Vestígios
Ramnose (%)	Vestígios

De acordo com a caracterização efetuada, esta pasta não deve ser considerada como ideal para a produção de pasta solúvel, dado que, o índice Kappa desta pasta crua é muito superior ao índice Kappa da pasta crua ideal (IK situado entre 6-8). Com base na quantificação dos açúcares, o teor de hemiceluloses presentes nesta pasta crua é muito elevado. Idealmente, a pasta crua usada na produção de pasta solúvel deve possuir um baixo teor de hemiceluloses.

Com base nestes parâmetros, os estágios envolvidos no processo de branqueamento foram otimizados de forma a se obter uma pasta final com um teor de α -celulose superior a 91%, um índice Kappa menor que 1 e uma viscosidade intrínseca situada entre 500-600 cm³/g.

3.3 Otimização do estágio inicial de extração alcalina

Na extração alcalina inicial, a lenhina degradada no cozimento da pasta sulfito é extraída com base forte (NaOH). Com esta extração de lenhina degradada presente na pasta é possível poupar reagentes químicos usados nos estágios de branqueamento seguintes. No entanto, na pasta sulfito e em meio alcalino, a lenhina residual tanto pode ser extraída como sofre reações secundárias indesejáveis de condensação. Normalmente, a extração alcalina ocorre a uma temperatura situada entre 70-90°C, durante 1-2 horas, com uma carga alcalina entre 0,5-5% (mNaOH/m_{ps}) e para uma consistência de pasta entre 3-22%.^[37]

A otimização da extração alcalina depende, essencialmente, de dois parâmetros processuais: a carga alcalina e a temperatura de operação. Este subcapítulo será dividido em duas partes. A primeira parte será dedicada à otimização da temperatura do estágio de extração alcalina, enquanto que, a segunda parte será dedicada à otimização da carga alcalina do referido estágio.

Os valores de temperatura de operação e de carga alcalina no estágio de extração alcalina foram selecionados com base nos seguintes critérios:

- Diminuição do índice Kappa com mínimo de perdas de rendimento e viscosidade intrínseca da pasta;
- Como a finalidade desta pasta é a produção de pasta solúvel, as resistências alcalinas devem ser as mais elevadas possíveis.

3.3.1 Otimização da temperatura de extração alcalina inicial

A temperatura de operação foi o primeiro parâmetro a ser otimizado dado que esta afeta a extensão da degradação da pasta celulósica. Os valores considerados para a temperatura de operação do extração alcalina inicial foram 70°C, 80°C e 90°C e foram escolhidos com base na literatura. Idealmente a consistência de pasta considerada deveria ser 10%. No entanto, devido a limitações laboratoriais, a consistência de pasta usada neste estágio é 8%. O tempo em que ocorreu a extração alcalina inicial foi 1h. As pastas que foram objeto de estudo na otimização da temperatura do estágio de extração alcalina inicial foram as que possuíam uma carga alcalina de 2% (mNaOH/m_{ps}) e 3% (mNaOH/m_{ps}).

A temperatura definida como temperatura ótima de estágio extração alcalina foi escolhida de forma a se obter uma pasta química com o máximo rendimento possível, índice Kappa mais baixo possível, viscosidade intrínseca aceitável, elevadas R10 e R18 e o valor de CQO elevado.^[37]

O rendimento foi o primeiro parâmetro de qualidade a ser considerado e corresponde ao rácio entre a massa de pasta seca obtida após o estágio E e a massa de pasta seca obtida teoricamente no final do processo de branqueamento. Este parâmetro foi estudado dado que é importante conhecer a extensão de perdas durante o processo. A variação do rendimento com a temperatura às cargas alcalinas de 2% (mNaOH/m_{ps}) e 3% (mNaOH/m_{ps}) pode ser visualizado na figura 3.2.

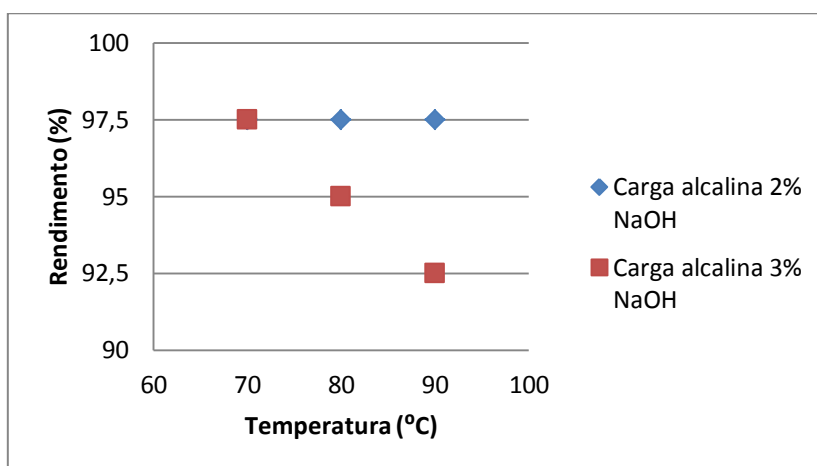


Figura 3.2- Variação do rendimento com a temperatura para as cargas alcalinas 2% NaOH e 3% NaOH

Tal como se pode observar da Figura 3.2, o rendimento obtido é bastante elevado. No caso da carga alcalina 2% (mNaOH/m_{ps}), o rendimento é constante dado que esta é insuficiente para promover uma grande deslenhificação e degradação da pasta química. Quanto à carga alcalina de 3% NaOH, o rendimento diminui com o aumento da temperatura. Este facto pode ser explicado pelo aumento da degradação da pasta química.

Como é possível observar através da Figura 3.3, a deslenhificação foi ligeiramente mais extensa quando a temperatura do extração alcalina foi 80 °C. No entanto, também se pode verificar que a temperatura não afeta significativamente a deslenhificação da pasta dado que os valores de índice Kappa obtidos são muito semelhantes.

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

Como a carga alcalina foi menor, então a deslenhificação das pastas químicas, às temperaturas consideradas e com carga alcalina de 2% (mNaOH/m_{ps}) será menos extensa do que a deslenhificação das pastas químicas, às temperaturas consideradas e com carga alcalina de 3% (mNaOH/m_{ps}). Por esta razão, o IK é maior para as pastas químicas branqueadas às temperaturas consideradas e carga alcalina de 2% (mNaOH/m_{ps}) do que nas pastas químicas branqueadas nas mesmas condições mas com carga alcalina de 3% (mNaOH/m_{ps}).

No entanto, também se pode verificar que, tanto na carga alcalina de 2% (mNaOH/m_{ps}) como na carga alcalina de 3% (mNaOH/m_{ps}), o índice Kappa foi maior à temperatura de 90°C do que à temperatura de 80°C. Esta situação pode se dever ao fraco intumescimento das fibras a 90°C e a reações de condensação da lenhina. A 90°C, a resistência das fibras ao intumescimento é maior do que a 80°C. Como o intumescimento é menor, então a difusão dos agentes deslenhificantes é mais lenta pelo que a deslenhificação é menos extensa a 90°C do que a 80°C. Outra causa para que o índice Kappa seja maior a 90°C do que a 80°C é a condensação da lenhina. Esta reação secundária pode ocorrer com maior facilidade a 90°C do que a 80°C. Esta reação é particularmente indesejada dado que a lenhina condensada é muito mais difícil de remover pelo que requer maior consumo de agentes químicos nos estágios de branqueamento subsequentes.

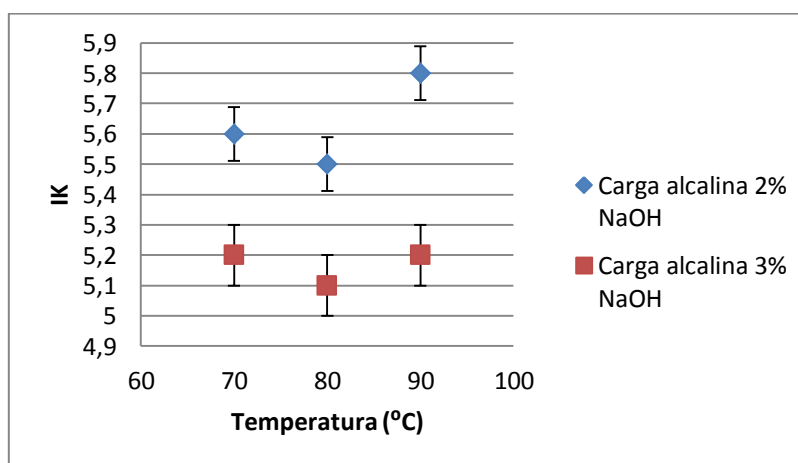


Figura 3.3- Variação do índice Kappa com a temperatura de extração alcalina

Como se pode verificar na Figura 3.4, na carga alcalina de 2% (mNaOH/m_{ps}), a diminuição da viscosidade intrínseca com a temperatura foi linear mas a variação foi pouco

significativa. Como a carga alcalina aplicada foi baixa, a degradação de polissacarídeos e de componentes de baixo peso molecular é fraca. No entanto, para a carga alcalina de 3% (mNaOH/m_{ps}), a influência da temperatura na viscosidade intrínseca não é muito nítida, dado que, inesperadamente, a viscosidade intrínseca aumenta quando a temperatura passa de 80°C para 90°C.

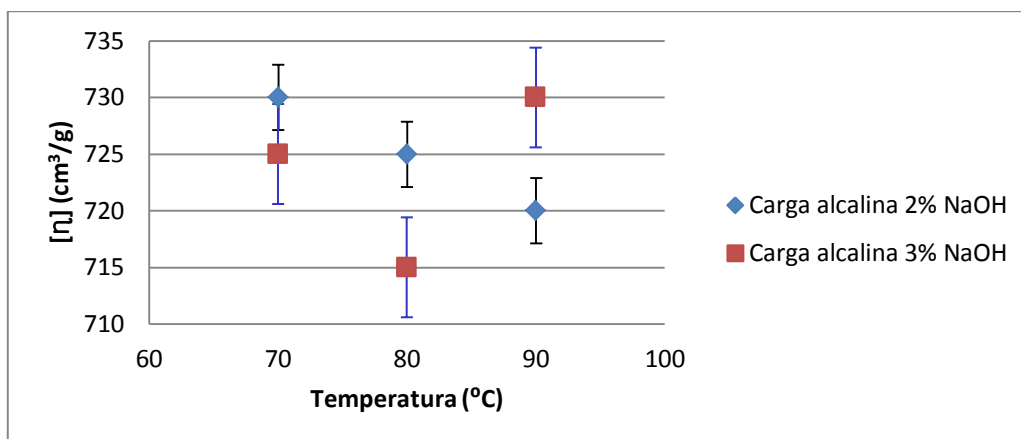
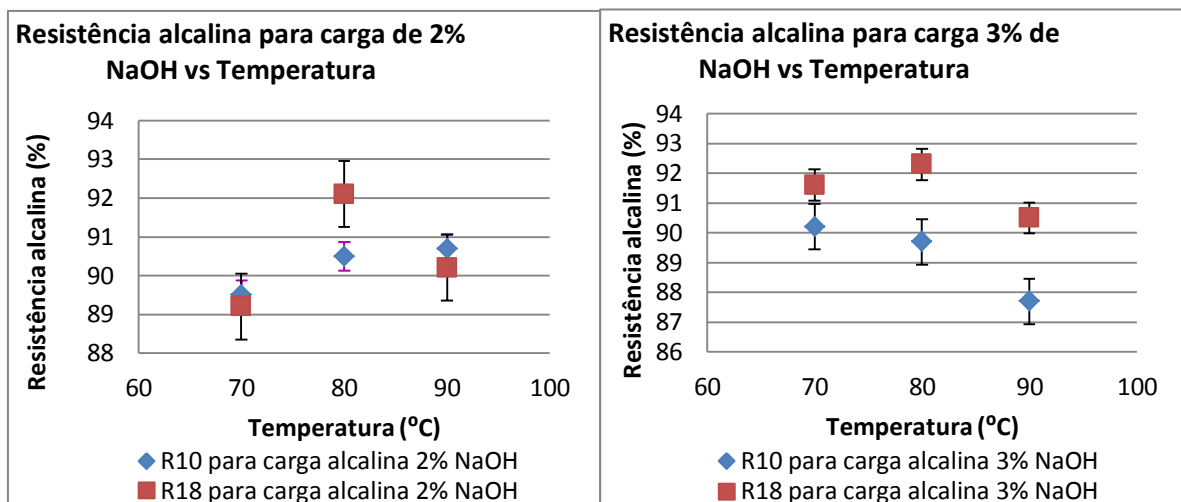


Figura 3.4- Variação da viscosidade intrínseca com a temperatura da extração alcalina inicial

Outros parâmetros que foram estudados na caracterização destas foram a R10 e R18 e a CQO. Tal como mencionado em 1.4, a R10 e a R18 são parâmetros específicos pasta solúvel. A R10 indica a quantidade máxima de frações solúveis celulose e o teor de hemiceluloses que foram solubilizados, enquanto que, a R18 indica o teor máximo de hemiceluloses presente na pasta.

A Figura 3.5 mostra a variação da R10 e da R18 com a temperatura para as cargas alcalinas de 2% (mNaOH/m_{ps}) e 3% (mNaOH/m_{ps}), respetivamente. A partir desta figura é possível constatar que a solubilização da β -celulose, γ -celulose e das hemiceluloses é maior com a temperatura. No entanto, à temperatura de 90°C, as resistências alcalinas são mais baixas em ambas as cargas alcalinas. Este facto indicia que existe perda de celulose através de reações de hidrólise alcalina e/ou *peeling*.

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose



a)

b)

Figura 3.5- a) Resistência alcalina vs Temperatura para carga de 2% de NaOH

b) Resistência alcalina vs Temperatura para carga de 3% de NaOH

O efeito da eliminação dos lenhossulfonatos, polissacarídeos e das substâncias de baixo peso molecular no estágio de extração inicial foi estudado através da variação da carência química de oxigênio com a temperatura. Os resultados podem ser observados na Figura 3.6.

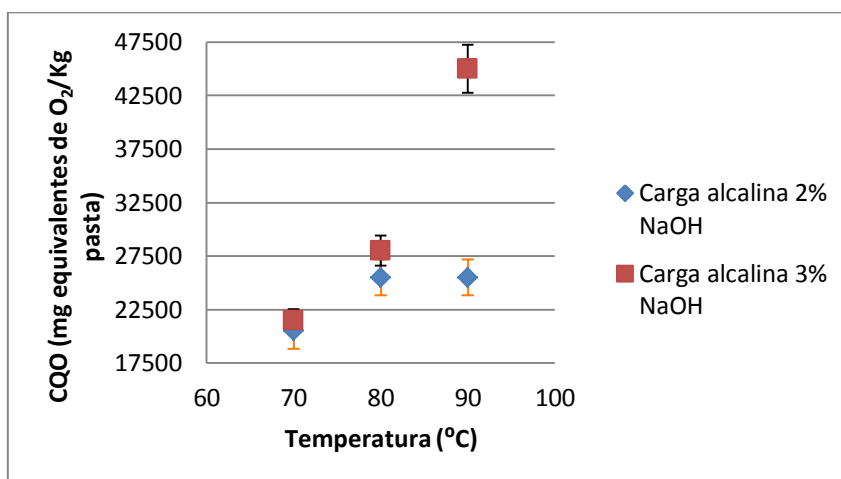


Figura 3.6- Influência da temperatura de operação do estágio de extração inicial na CQO

Na carga de 3% (mNaOH/m_{ps}) verifica-se que ocorre um grande aumento de CQO quando a temperatura transita de 70°C para 90°C. Como o valor de CQO a 90°C é elevado então significa que existe uma grande quantidade não só de produtos resultantes da solubilização da lenhina mas também de produtos obtidos da degradação de celulose e hemiceluloses. Essa perda é causada, essencialmente, por reações de hidrólise alcalina e *peeling*. No entanto, para a carga de 2% (mNaOH/m_{ps}), a CQO permanece inalterada, o que significa o aumento de temperatura não aumenta a eficiência da extração de produtos de deslenhificação. Assim, como não aumenta a eficiência do branqueamento ou como provoca a degradação da celulose, o valor da temperatura de 90°C foi excluído.

Como o valor de índice Kappa é o mais baixo, o rendimento obtido é muito elevado, não há grandes perdas de celulose e a R10 e R18 são elevadas então a temperatura de operação do estágio E inicial foi selecionada como sendo 80°C.

3.3.2 Otimização da carga de NaOH no estágio de extração alcalina

Na extração alcalina, a carga de NaOH é outro parâmetro importante que deve ser otimizado. A carga alcalina influencia na deslenhificação da pasta celulósica e na extensão da degradação desta. Assim, as cargas alcalinas usadas nesta otimização foram 2%, 3%, 4% e 5% NaOH. As percentagens estão expressas em mNaOH/m_{ps}. A caracterização da pasta obtida foi efetuada com base no índice Kappa, viscosidade intrínseca, R10 e R18 e CQO.

Tal como é mostrado pela Figura 3.7, o rendimento diminui com a carga alcalina. Esta diminuição do rendimento está relacionada com a degradação da pasta química que incrementa com o aumento da carga de NaOH aplicada.

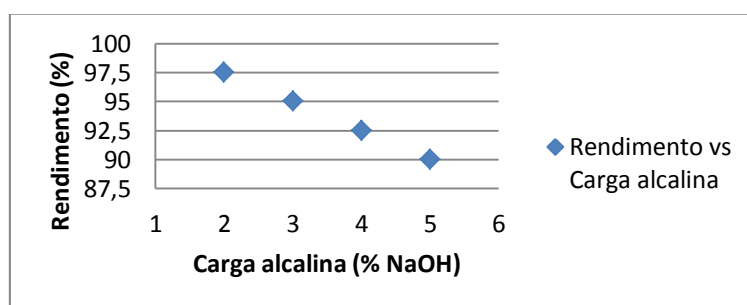


Figura 3.7- Variação do rendimento com a carga alcalina

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

A Figura 3.8 mostra como a carga alcalina influencia a deslenhificação através da medição do IK a diferentes cargas alcalinas. Como é possível observar da figura mencionada, a deslenhificação da pasta é maior quando se transita de uma carga de 2% de NaOH para uma carga de 3% de NaOH e permanece praticamente inalterada para cargas alcalinas superiores. Isto significa que, a partir de uma carga alcalina de 3% de NaOH, as estruturas mais solúveis da lenhina foram eliminadas. Por este motivo, o estágio inicial de branqueamento com extração alcalina com uma carga de 2% de NaOH foi excluído. Para além disso, o ligeiro aumento do IK está relacionado com a possível decomposição de lenhossulfatos e também por reações secundárias de condensação.

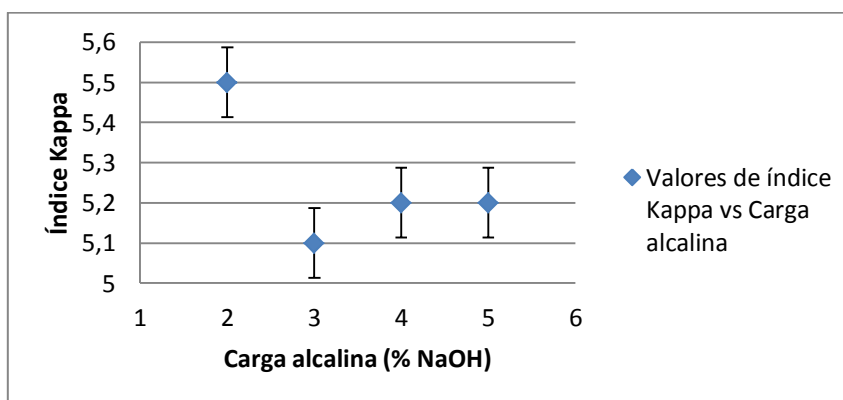


Figura 3.8- Variação do índice Kappa com a carga alcalina no estágio de extração alcalina inicial

A Figura 3.9 indica como a viscosidade intrínseca varia com a carga alcalina. Esta diminuição da viscosidade intrínseca é linear com a carga alcalina e significa que a degradação da pasta química é maior a cargas alcalinas elevadas. Esta degradação da pasta indica que existe uma grande perda associada à despolimerização de polissacarídeos como hemiceluloses e celulose. Como o branqueamento é sequencial então não se pretende que a $[\eta]$ seja demasiado baixa neste estágio de extração alcalina inicial.

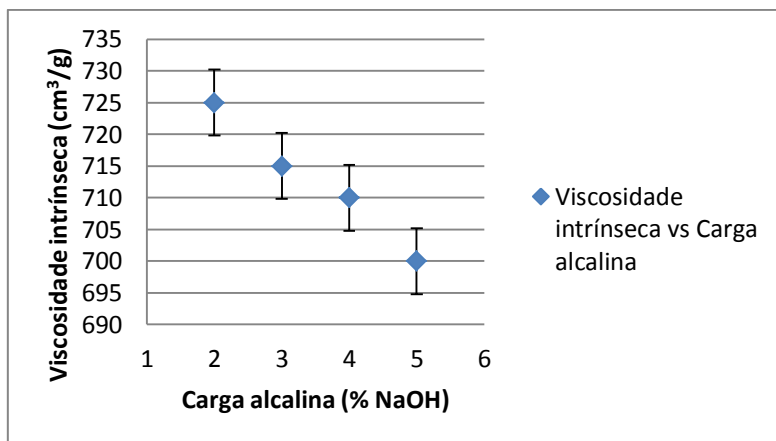


Figura 3.9- Variação da viscosidade intrínseca com a carga de NaOH no estágio de extração alcalina inicial

Tal como é ilustrado na Figura 3.10, a R18 é maior que a R10 para a mesma carga de NaOH. A R10 e a R18 aumentam entre as cargas 2% e 4% de NaOH. Na carga alcalina de 5% de NaOH, a R10 é muito baixa, pelo que, se verifica que ocorre uma maior degradação de celulose. Por este motivo, a carga alcalina usada neste estágio de branqueamento não deve ser superior a 4% de NaOH.

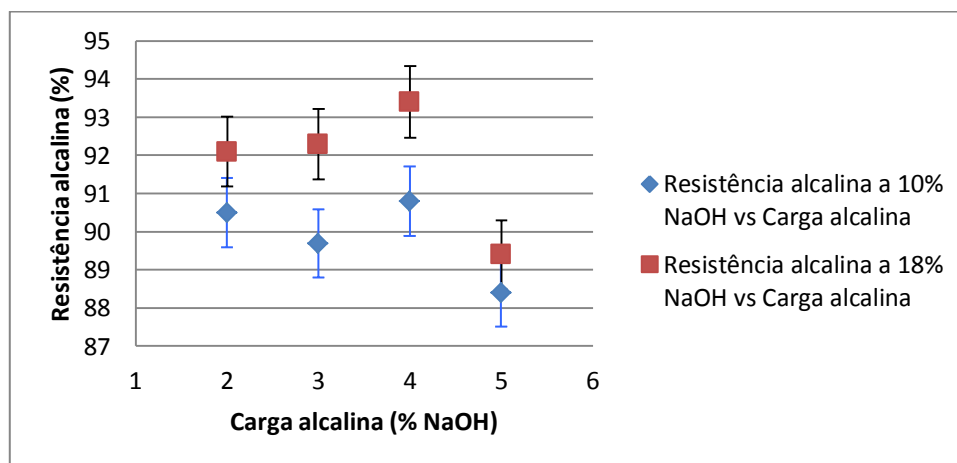


Figura 3.10- Variação da R10 e da R18 com a carga alcalina

Na indústria de pasta e papel, a CQO é usada como indicador da eficiência de extração alcalina da pasta. A variação da CQO com a carga alcalina aplicada no estágio inicial de branqueamento pode ser vista na Figura 3.11. Os valores elevados de CQO são indicativos de que existem perdas significativas de polissacarídeos. No entanto, neste trabalho, a perda de celulose é particularmente indesejável, dado que, a pasta final deve

apresentar um teor bastante elevado desse polissacarídeo. Por este motivo, o estágio de extração alcalina com uma carga aplicada de 5% de NaOH foi excluído pois apresenta um valor de CQO extremamente elevado relativamente aos valores de CQO obtidos para cargas alcalinas mais baixas.

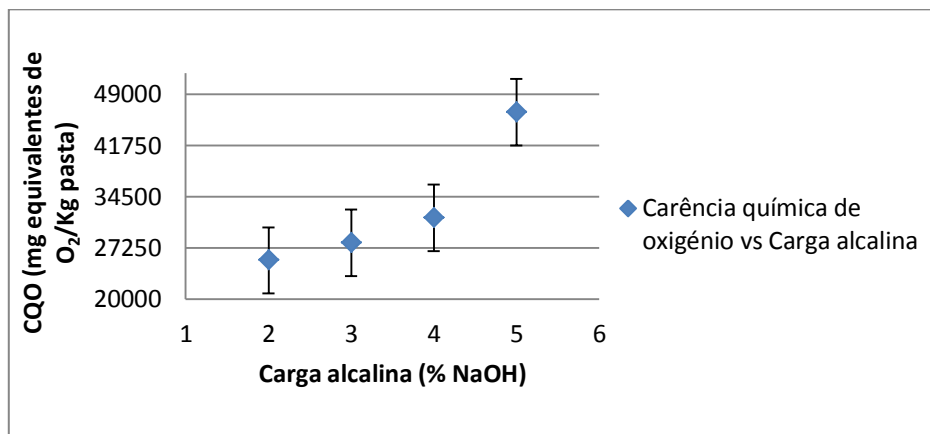


Figura 3.11- Variação da CQO com a carga alcalina no estágio de extração alcalina inicial

Assim, a carga alcalina ótima a aplicar no estágio inicial de branqueamento deve ser 3% de NaOH pois apresenta um valor de índice Kappa mais baixo, a viscosidade intrínseca pode ser considerada como razoável, as resistências alcalinas são elevadas e o valor de CQO obtido pode ser considerado como um valor interessante, dado que, não existe uma grande perda de celulose.

No entanto, a carga alcalina de 4% de NaOH pode ser aplicável dado que, para além de ser onde se observou maior resistência alcalina, a degradação não é significativamente maior que a 3% de NaOH. O critério de seleção foi a deslenhificação, dado que, a extensão da deslenhificação da pasta com cargas de 3% de NaOH e 4% de NaOH foi praticamente igual.

Em síntese, o estágio inicial de branqueamento com extração alcalina deve ser efetuado com uma carga alcalina de 3% de NaOH e à temperatura de 80°C. Assim, a pasta obtida do estágio de branqueamento de extração alcalina inicial nas condições ótimas estabelecidas foi caracterizada. Os resultados dessa caracterização podem ser visualizados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2- Resultados da caracterização da pasta obtida do estágio inicial de extração alcalina nas condições ótimas

IK	5,1
[η] (cm³/g)	715
R10 (%)	89,7
R18 (%)	92,3
CQO (mg equivalentes de O₂/Kg pasta)	28000

3.4 Estudo e otimização do segundo estágio de branqueamento

Após a otimização da extração alcalina inicial, o passo seguinte do trabalho foi o estudo e otimização do segundo estágio de branqueamento. De várias propostas consideradas, os estágios E_{OP} e O foram considerados como hipóteses para o segundo estágio de branqueamento.

Este subcapítulo será dividido em duas partes. A primeira parte será dedicada à escolha do segundo estágio de branqueamento. Nesta secção, será descrito todo o estudo do branqueamento com E_{OP}, bem como, o estudo de branqueamento com o estágio O. A segunda parte será dedicada à otimização do estágio de branqueamento escolhido.

3.4.1 Estudo do segundo estágio de branqueamento

No segundo estágio de branqueamento, a propriedade deslenhificante deve imperar, dado que, a pasta proveniente da extração alcalina inicial possui um teor elevado de lenhina. Para além da deslenhificação, a viscosidade intrínseca foi outro parâmetro a ser considerado dado que permite conhecer a extensão da degradação da pasta obtida.

O estágio de branqueamento E_{OP} foi um dos estágios de branqueamento considerados. Como vantagens, este estágio permite combinar a ação deslenhificante do O₂ com a ação branqueadora do H₂O₂ num único local, o branqueamento é efetuado de forma mais rápida e, atualmente, é o primeiro estágio de branqueamento da CAIMA S.A. No entanto, este estágio não pode ser operado a temperaturas superiores a 90°C pois, acima deste valor, o H₂O₂ sofre uma reação de decomposição, gerando assim radicais à base de

oxigénio (como, por exemplo, os radicais $\text{HO}\bullet$ e $\text{HOO}\bullet$) que são muito reativos que podem provocar a degradação de celulose. Como opera a temperaturas inferiores a 90°C , a deslenhificação da pasta não é muito extensa.

A outra alternativa proposta para segundo estágio de branqueamento é o estágio O. O branqueamento com O_2 apresenta, como grande vantagem, uma excelente capacidade deslenhificante a elevadas temperaturas. No entanto, o oxigénio não possui uma grande ação branqueadora, pelo que, requer um estágio adicional de branqueamento. Como na CAIMA S.A, o estágio com ação branqueadora usado é o estágio E_P então este foi escolhido para providenciar a brancura à pasta química proveniente do estágio O.

A escolha do segundo estágio de branqueamento foi efetuada com base na comparação da caracterização da pasta obtida pelo estágio E_{OP} com a caracterização da pasta obtida pelo estágio O. A carga alcalina aplicada no estágio de branqueamento E_{OP} foi 2,1% ($\text{mNaOH}/\text{m}_{ps}$) enquanto que, no estágio de branqueamento O, a carga alcalina aplicada foi 2,5% ($\text{mNaOH}/\text{m}_{ps}$). Tanto a pasta química usada no estudo do branqueamento com estágio E_{OP} como a pasta química usada no estudo do branqueamento com estágio O foram previamente branqueadas no estágio de extração alcalina inicial nas condições otimizadas determinadas em 3.2. As condições de branqueamento dos estágios considerados podem ser observadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3- Parâmetros de branqueamento usados nos estágios E_{OP} e O

	E_{OP}	O
T ($^\circ\text{C}$)	80	105
Carga de NaOH (% $\text{mNaOH}/\text{m}_{ps}$)	2,1	2,5
Carga H_2O_2 (% $\text{mH}_2\text{O}_2/\text{m}_{ps}$)	1,2	Não aplicável
Pressão O_2 (bar)	3	6
Tempo (h)	2	1

No estágio E_{OP} , a pressão de O_2 aplicada não foi superior a 3 bar uma vez que o aumento da pressão de O_2 aplicada não possui o mesmo impacto na deslenhificação que o aumento da temperatura, isto é, a deslenhificação com O_2 será maior com aumento da temperatura do que o aumento da pressão. A carga alcalina não foi aumentada pois irá promover um aumento no pH. Este aumento do pH promove um incremento da decomposição do H_2O_2 .

As pastas branqueadas pelos estágios E_{OP} e O foram caracterizadas. Os resultados dessa caracterização podem ser observados na tabela 3.4.

Tabela 3.4- Resultados da caracterização da pasta obtida do branqueamento com estágio E_{OP} e do branqueamento com estágio O

	E_{OP}	O
IK	2,7	2,6
[η] (cm³/g)	455	710
R10 (%)	98,3	98,6
R18 (%)	97,2	98,7
Rendimento (%)	87,5	92,5

Tanto no estágio E_{OP} como no estágio O, a deslenhificação da pasta, o rendimento, a R10 e a R18 são relativamente semelhantes. No entanto, a pasta sofreu uma degradação muito mais extensa no estágio E_{OP}, uma vez que, a viscosidade intrínseca da pasta obtida do referido estágio é muito mais baixa que a viscosidade intrínseca da pasta obtida do estágio O. Nesta situação, o reator desempenhou um papel bastante importante. Como o reator usado é constituído por aço inoxidável, a decomposição do H₂O₂ em radicais HO• é catalisada. Ora os radicais HO• são extremamente reativos e podem reagir com a lenhina e com os polissacarídeos, observando-se assim, uma grande degradação da pasta.

No estudo do branqueamento com E_{OP}, a adição de estágios de branqueamento subsequentes é inviável dado que a degradação da pasta será ainda maior, pelo que, a viscosidade intrínseca será ainda mais reduzida. Assim, como a viscosidade intrínseca é muito baixa, então o estágio de branqueamento E_{OP} foi excluído e o estágio O foi escolhido como sendo o segundo estágio de branqueamento desta sequência.

3.4.2 Otimização do segundo estágio de branqueamento

Tal como foi mencionado em 3.4.1, o estágio O foi selecionado como segundo estágio de branqueamento. A temperatura de operação considerada na otimização do estágio de branqueamento foi 105°C e foi mantida constante em todos os ensaios. No branqueamento com oxigénio, a otimização foi baseada em 3 parâmetros: tempo, carga alcalina e a pressão de oxigénio aplicada.

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

O tempo em que ocorreu o branqueamento com oxigénio foi um dos parâmetros de operação otimizados. Esta condição operatória pode interferir de forma significativa com a extensão da deslenhificação e a degradação da pasta. De acordo com a literatura, a deslenhificação da pasta química no estágio O segue uma cinética de primeira ordem no início até a um valor de tempo em que estabiliza.^[38]

Assim, para as cargas alcalinas 2,5% (mNaOH/m_{ps}) e 2,8% (mNaOH/m_{ps}) foram efetuados dois ensaios à temperatura de 105°C, a pressão de oxigénio aplicada foi 6 bar durante 1 hora e 1,5 horas. Uma vez mais, os parâmetros usados na caracterização das diversas pastas obtidas foram o IK, a $[\eta]$, a R10 e a R18. Na carga alcalina de 2,5% (mNaOH/m_{ps}), a deslenhificação não foi extensa, pelo facto de, a carga alcalina não ser suficiente para reduzir ainda mais o teor de lenhina presente na pasta.

Tabela 3.5- Resultados do estudo comparativo do tempo de operação do branqueamento com oxigénio

Tempo (h)	1	1,5	1	1,5
Carga alcalina (% mNaOH/m_{ps})	2,5	2,5	2,8	2,8
IK	2,6	2,8	1,9	1,6
$[\eta]$ (cm³/g)	710	650	670	560
R10 (%)	98,6	96,2	99,7	98,9
R18 (%)	98,7	96,5	98,9	98,5
Rendimento (%)	92,5	87,5	87,5	87,5

Tal como se pode observar da Tabela 3.5, o incremento de tempo de operação no estágio O de 1h para 1,5h não traduziu um aumento significativo da deslenhificação da pasta. No entanto, também é possível verificar que ocorreu a degradação da pasta química, dado que, a viscosidade intrínseca diminuiu de forma significativa quando o tempo de operação do estágio passou de 1h para 1,5h. Assim, a R10 e a R18 diminuíram ligeiramente quando o tempo de operação do estágio O foi aumentado em 0,5h. Como o aumento do tempo de operação provoca uma degradação significativa da pasta química e a deslenhificação permanece praticamente inalterada, o tempo de operação do estágio O de 1,5h foi excluído. Assim, todos os estudos de branqueamento com oxigénio efetuados posteriormente tiveram como tempo de operação 1 hora.

Após o estudo da influência do tempo de operação no branqueamento com oxigénio, a pressão de oxigénio aplicada e a carga alcalina foram as seguintes condições

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

operatórias a ser otimizadas. A pressão de oxigénio aplicada influencia a deslenhificação da pasta, uma vez que, quanto maior for a pressão de oxigénio, mais fácil será a difusão dos agentes de branqueamento nas fibras. Assim, quanto maior for a pressão de oxigénio aplicada, a deslenhificação será mais extensa. Como consequência, a degradação será maior pelo que a viscosidade intrínseca será menor. Neste trabalho, dois valores de pressão foram considerados: 6 e 8 bar. Para valores inferiores a 6 bar, a deslenhificação não é eficaz enquanto que os ensaios para pressões superiores a 8 bar não foram efetuados por motivos de segurança relacionados com as especificações do reator PARR 4581. As cargas alcalinas aplicadas foram 2,5% (mNaOH/m_{ps}) e 2,8% (mNaOH/m_{ps}), o tempo de operação foi 1 hora e a temperatura em que os diversos branqueamentos foram efetuados foi 105°C. As diversas pastas obtidas deste estudo foram caracterizadas. Os parâmetros considerados nesta caracterização foram o IK, a $[\eta]$, R10 e R18.

Na Tabela 3.6 encontram-se os resultados relativos à caracterização das diversas pastas obtidas do estudo da otimização da pressão de oxigénio aplicada.

Tabela 3.6- Resultados da caracterização das pastas obtidas do estudo da pressão de oxigénio aplicada

Pressão (bar)	6	8	6	8
Carga alcalina (% mNaOH/m_{ps})	2,5	2,5	2,8	2,8
IK	2,6	2,2	1,9	1,6
$[\eta]$ cm³/g	710	680	670	640
R10 (%)	98,6	99,6	99,7	98,4
R18(%)	98,7	98,9	98,9	98,4
Rendimento (%)	92,5	90,0	92,5	90,0

Como se pode observar da Tabela 3.6, a deslenhificação foi maior na pressão de oxigénio aplicada de 8 bar. Este aumento da extensão da deslenhificação pode ser explicado pelo facto de, como a pressão de oxigénio aplicada é maior, então a difusão dos agentes deslenhificantes na pasta será mais fácil. Daí que, um incremento de 0,3% de carga de NaOH provoque uma diminuição de IK muito mais acentuada do que no estágio de extração alcalina inicial. Para além de um grande poder deslenhificante, também é possível constatar uma degradação significativa da pasta química. Para a mesma carga alcalina, a degradação da pasta química pode ser explicada pelo facto de a seletividade do oxigénio ser baixa. Isto significa que o oxigénio tanto pode reagir com a lenhina como pode reagir

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

com os polissacarídeos. Por este motivo, a $[\eta]$ decresceu de forma significativa quando a pressão de oxigênio passou de 6 bar para 8 bar. Por outro lado, para a mesma pressão, o aumento da carga de NaOH provocou uma maior incidência de reações de hidrólise alcalina. No entanto, essa incidência foi maior à pressão de 8 bar em detrimento da pressão de 6 bar. Assim, como a deslenhificação é maior e a $[\eta]$ é mais baixa então a pressão de oxigênio aplicada definida como ótima foi 8 bar e a carga alcalina ótima a ser aplicada neste estágio de branqueamento foi definida como sendo 2,8% (mNaOH/m_{ps}).

Em síntese, as condições ótimas de operação do estágio O são as que podem ser observadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7- Condições de operação ótimas do estágio de branqueamento O

Temperatura (°C)	105
Carga alcalina (% NaOH)	2,8
Pressão O₂ (bar)	8
Tempo (h)	1

Com base nestas condições operatórias ótimas foram determinados os parâmetros de caracterização da pasta obtida. Estes parâmetros ótimos podem ser visualizados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8- Resultados da caracterização da pasta obtida do estágio O nas condições operatórias ótimas

$[\eta]$ (cm³/g)	640
IK	1,6
R10 (%)	98,4
R18 (%)	98,4
Rendimento (%)	90,0

No entanto, o estágio O não providencia a brancura necessária à pasta final. Por isso, um novo estágio de branqueamento foi adicionado. Como é usado na CAIMA S.A., o estágio com ação branqueadora escolhido foi o E_P. As condições de operação foram fixadas tendo em conta os parâmetros processuais atuais do estágio E_P, valor de IK existente na pasta química obtida do estágio O e com base em experiências laboratoriais

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

previamente efetuadas. Neste estágio, a brancura da pasta final deve ser, no mínimo, 89% ISO. Estes parâmetros operatórios podem ser visualizados na Tabela 3.9.^[36]

Tabela 3.9- Condições do estágio de branqueamento E_P

Temperatura (°C)	80
Carga alcalina (% NaOH)	1
Carga H₂O₂ (%)	1,4
Tempo (h)	2,5

Se a carga de H₂O₂ for excessiva então a degradação da pasta será muito extensa devido à hidrólise alcalina. Por este motivo, este estágio de branqueamento não foi otimizado. A pasta obtida após esta sequência de branqueamento foi caracterizada. Tal como na caracterização das pastas anteriores, os parâmetros considerados foram o IK, a $[\eta]$, a R10 e a R18. Os resultados dessa caracterização encontram-se na Tabela 3.10.

Tabela 3.10- Resultados da caracterização da pasta obtida após o estágio E_P

IK	0,9
$[\eta]$ (cm³/g)	500
R10 (%)	99,7
R18 (%)	98,9
Rendimento (%)	87,5

Como se pode observar pela tabela acima, a pasta obtida após a sequência EOE_P apresenta um índice Kappa extremamente reduzido após o estágio E_P . Neste estágio, o H₂O₂ reage com as estruturas quinônicas e estruturas carbonilo da lenhina. Os produtos obtidos desta reação são muito hidrofílicos, pelo que, a sua extração é mais facilitada. O mecanismo da reação pode ser visualizado na Figura 3.12.

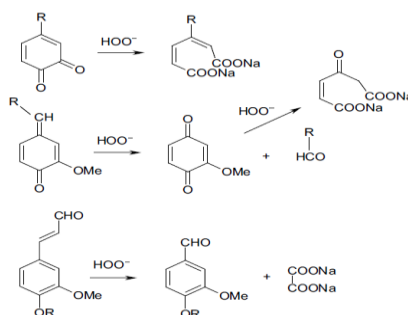


Figura 3.12- Mecanismo da reação do H_2O_2 com a lenhina no estágio E_P ^[27]

No entanto, o H_2O_2 promoveu uma grande degradação da pasta química. Tal como no estudo do estágio de branqueamento E_OP , a degradação da pasta foi muito extensa. Como o reator usado para estudar este estágio de branqueamento foi exatamente o mesmo que foi usado no estudo do estágio E_OP , então a explicação para esta degradação pode estar pelo facto de a decomposição do H_2O_2 ter sido catalisada. Assim, a viscosidade intrínseca da pasta química diminuiu consideravelmente após a passagem pelo estágio E_P .

Como o IK e a $[\eta]$ satisfazem os requisitos pretendidos, então esta pasta foi considerada como pasta final e foi caracterizada com um pouco mais de detalhe.

3.5 Caracterização da pasta final

A pasta final que apresenta melhores propriedades é a pasta química obtida pela sequência EOE_P . Como a finalidade desta pasta é a produção de viscosa, então foram determinados o teor de α -celulose e a reatividade. Devido à extensão dos ensaios e também ao facto de faltar pouco tempo para o fim deste trabalho, não foi possível efetuar a determinação do teor de extratáveis, a determinação do teor de pentosanas e do teor de compostos inorgânicos presentes na pasta química obtida. Assim, como sugestão de trabalho futuro, uma caracterização mais completa desta pasta deve ser efetuada.

A pasta final apresenta um teor de α -celulose de 98,6%. Idealmente, para a produção de viscosa, a pasta solúvel deve apresentar um teor mínimo de α -celulose de 91% enquanto que, para a produção de acetatos de celulose e outros derivados de celulose, a pasta química deve apresentar um teor mínimo de α -celulose de 95%. Assim, como o teor de α -celulose obtido é 98,6% então a pasta química obtida apresenta um elevado potencial

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

para ser usada como matéria-prima na produção de viscosa e na produção de outros derivados celulósicos.

Para além do teor de α -celulose, a reatividade desta pasta foi outro parâmetro qualitativo estudado. Na produção de viscosa, a reatividade é um parâmetro extremamente importante, dado que, indica o grau de conversão de celulose durante a produção de viscosa. A reatividade foi determinada através do teste GRASIM e o seu valor é 96,2%. Assim, como a reatividade é elevada então é possível confirmar que esta pasta química possui potencial para a produção de viscosa e de derivados celulósicos.

Assim, o resultado da caracterização da pasta química final pode ser observado na Tabela 3.11.

Tabela 3.11- Caracterização da pasta final obtida pela sequência EOE_p

IK	0,9
[η] cm³/g	500
R10 (%)	99,7
R18 (%)	98,9
Teor de α-celulose	98,6
Índice de reatividade	96,2
Brancura (% ISO)	89,4
Rendimento (%)	87,5

4. Conclusões e sugestões de trabalho futuro

O branqueamento de pasta química ao sulfito ácido de *E. globulus* produzida na CAIMA S.A. pode ser otimizado de forma a satisfazer os parâmetros de qualidade para a produção de pasta solúvel e para tornar possível o seu uso na produção de viscoso e/ou outros derivados celulósicos. Para tal, foram sugeridas sequências de branqueamento alternativas existentes na indústria que implicam a introdução de estágio E no início do processo de branqueamento de pasta sulfito, seguido de um estágio deslenhificante de oxigénio e um estágio final com peróxido de hidrogénio (H_2O_2). É de salientar que a sequência de branqueamento proposta é, em grande parte, baseada nos equipamentos existentes na empresa. O único equipamento proposto e que não existe na fábrica é o estágio O.

No estágio E inicial, a temperatura ótima de operação selecionada foi 80°C uma vez que, a esta temperatura, a deslenhificação foi mais extensa e a degradação da pasta foi mínima. A 70°C, a degradação da pasta química obtida não é muito significativa mas a deslenhificação não é muito extensa. Por contraste, a 90°C, a degradação da pasta química é muito maior e esta é, essencialmente, provocada por reações de hidrólise alcalina e de *peeling*.

Relativamente ao estágio O, o tempo de operação, a carga alcalina aplicada e a pressão de oxigénio aplicada foram as condições operatórias a ser otimizadas. À temperatura selecionada (105°C), o aumento do tempo de operação de 1h para 1,5h provocou um incremento da degradação da pasta, sem que, a deslenhificação tenha aumentado de forma significativa. Relativamente à pressão de oxigénio aplicada, o aumento do mesmo de 6 bar para 8 bar provocou uma melhor deslenhificação da pasta. Com maior pressão de oxigénio, a difusão dos agentes deslenhificantes é mais facilitada. No entanto, como o oxigénio é pouco seletivo, a degradação da pasta química é maior pelo que se observou uma grande queda da viscosidade intrínseca. Finalmente, o aumento da carga alcalina de 2,5% (mNaOH/m_{ps}) para 2,8% (mNaOH/m_{ps}) provocou uma maior incidência na degradação da pasta química. Assim, a viscosidade intrínseca baixou de forma considerável devido a reações de hidrólise alcalina e de *peeling*. Assim, como se pretende uma extensa deslenhificação da pasta, a carga alcalina de 2,8 % (mNaOH/m_{ps}) foi selecionada em detrimento da carga alcalina de 2,5% (mNaOH/m_{ps}).

Finalmente, o último estágio de branqueamento escolhido foi o estágio E_P (atualmente existente na empresa). As condições operatórias aplicadas neste estágio são iguais às que são aplicadas na empresa, de forma a acertar uma brancura da pasta final de, pelo menos, 89% ISO.

A pasta química obtida da sequência EOE_P desenvolvida neste trabalho foi caracterizada e obteve-se um teor de brancura de 89,4% ISO, viscosidade intrínseca de 500 cm^3/g , teor de α -celulose de 98,6% e uma reatividade de 96,2%. Assim, esta pasta química possui um grande potencial para ser usada como matéria-prima na produção de viscoso e de outros derivados celulósicos.

Finalmente, como sugestões de trabalho futuro, é recomendada uma caracterização química mais detalhada da pasta final, um estudo de viabilidade econômica do processo e um ensaio-piloto da sequência escolhida com a consistência de pasta crua obtida atualmente na empresa. Na caracterização da pasta final, o teor de extratáveis, o teor de compostos inorgânicos e o teor de pentosanas devem ser determinados, dado que, estes parâmetros influenciam de forma negativa a produção de viscoso.

5. Referências bibliográficas

1. Forstall, F., Industry Trade Summary: wood pulp and waste paper., United States International Trade Commission Washington DC, EUA, p. 39 (2002)
2. Hon, D.N.S.S., N., Wood and cellulosic chemistry. 2^a ed., Nova Iorque, Estados Unidos da América, Marcel Dekker, 275- 901 (2001).
3. Smook, G.A., Handbook for pulp & paper technologists. 3^a ed., Vancouver, Canada: Angus Wilde Publications, 28-177 (2002)
4. Honório, J., O Papel de Portugal no Mundo é maior do que imagina! em *Congresso das Exportações- Indústria florestal*, Grupo Portucel-Soporcel, Santa Maria da Feira, Portugal (2011)
5. CELPA, Boletim estatístico da Indústria Papeleira 2010., CELPA- Associação da Indústria Papeleira: Lisboa, Portugal, p. 23-24;82 (2011)
6. Sjöström, E., Wood chemistry: fundamentals and applications, 2^a ed., Academic Press, San Diego, EUA (1993)
7. Sixta, H., Handbook of pulp, Vol. 1, 1^a ed., Weinheim, Alemanha, WILEY-VCH, (2006).
8. <http://www.altri.pt/pastadepapel/Caima/>, Altri SGPS S.A., Consulta em setembro de 2011
9. <http://www.portucelsoporcel.com/pt/group/docs/03.html>, Grupo Portucel-Soporcel, Consulta em novembro de 2011
10. Carvalho, M.d.G.V.S., Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas Kraft de *Eucalyptus globulus* [Tese de Doutoramento], em Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra: Coimbra, Portugal. p. 11-25 (1999)
11. Aitken, Y., Cadel, F., Voillot, C., Constituants fibreux des pâtes, papiers et cartons. Pratique de l'analyse. 1^a ed. Centre Technique du Papier; Ecole Francaise de Papèterie et des Industries Graphiques, Grenoble, França (1988)
12. dos Santos, F.R., Efeito do teor e estrutura de xilana de pastas brancas de *E. Globulus* na sua tendência para a hornificação [Tese de Mestrado], em Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, p. 28-29 (2005)

13. de Melo, J.S., Moreno, M. J.; Burrows, H.D.; Gil, M.H., Química de Polímeros, Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal (2004)
14. Biermann, C.J., *Handbook of pulping and papermaking*. 2^a ed., Academic Press, San Diego, EUA (1996)
15. Fengel, D. and Wegener, G., Wood: chemistry, ultrastructure, reactions, W. de Gruyter, Munique, Alemanha (1984)
16. TAPPI, Alkali solubility of pulp at 25°C, TAPPI- Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, EUA (2003)
17. TAPPI, Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp (Reaffirmation of T 203 cm-99), TAPPI- Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, EUA (2009).
18. Evtuguin, D.V., Tomás, J.L., Silva, A.M.S., Neto, C.P., Characterization of an acetylated heteroxylan from *Eucalyptus globulus* Labill, *Carbohydrate Research*, 338(7): 597-604 (2003)
19. Neto, C.P., Evtuguin, D.V., Pinto, P.C., Silvestre, A.J.D. e Freire, C.S.R. Química da madeira de *Eucalyptus globulus*: especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento, *Pasta e Papel*, 7:32-42 (2005)
20. Evtuguin, D.V., Neto, C. P., Silva, A. M. S., Domingues, P. M., Amado, F. M. L., Robert, D., Faix, O., Comprehensive Study on the Chemical Structure of Dioxane Lignin from Plantation *Eucalyptus globulus* Wood, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(9): p. 4252-4261, (2001)
21. Mimms, A.K., Michael J.; Pyatte, Jeff A.; Wright, Elizabeth E., *Kraft pulping: a compilation of notes*, Tappi Press, Atlanta, EUA, 35-47, 55 (1993)
22. Kocurek, M.J.G., Thomas M.; Malcolm, E.; Leopold, B., Pulp and paper Manufacture- Alkaline Pulping, Canadian Pulp and Paper Association- Technical Section, Montréal, Canadá (1989)
23. Martins, M.G.F., Modelação da Circulação dos NPE's na Produção de Pastas Celulósicas [Tese de Mestrado], em Departamento de Química, Universidade de Aveiro: Aveiro, Portugal, p. 20 (2008)

24. Marques, A.P., Magina, S., Evtuguin, D.V., Amado, F. M., Behaviour of E. globulus lignin in acidic sulphite pulping, em *Proceedings of International Symposium on Wood, Fiber and Pulping Chemistry*. 15-18 de junho, Oslo, Noruega, p. 116 (2009)
25. Marques, A.P., Evtuguin, D. V., Magina, S., Amado, F. M. L., Prates, A., Structure of Lignosulphonates from Acidic Magnesium-Based Sulphite Pulping of *Eucalyptus globulus*, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 29(4): p. 337-357 (2009)
26. Ingruber, O.V.K., Kocurek, M.J.; Wong, A., Pulp and Paper Manufacture- Sulfite Science & Technology, Vol. 4, Canadian Pulp and Paper Association- Technical Section, Montreal, Canadá, 24-41 (1985)
27. Suess, H.U., Pulp bleaching today, Hubert & Co, Göttingen, Alemanha, 111-129 (2010)
28. Gierer, J., Chemistry of delignification Part 2- Reactions of lignins during bleaching. *Wood Science and Technology*, 20: 1-33 (1986)
29. <http://www.fppaea.org/static.php?contentid=10660>, Florida Pulp and Paper Association, Consulta em novembro de 2011
30. <http://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=cotton&months=360>, Indexmundi. Consulta em maio de 2012
31. Christov, L., Biotechnology in dissolving pulp manufacture em *TAPPI Pulping Conference Proceedings*, Orlando, EUA (1999)
32. Woodings, C., Regenerated cellulose fibres, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Reino Unido, 24-34 (2001)
33. PARR Instrument Company, Stirred Reactors and Pressure Vessels, Volume 11, PARR Instrument Company, Molines, EUA, p. 10, 58-59, 92 (2011)
34. Mendes, J.A.S., Estudo sobre a composição química e possíveis aplicações do folhelho de uva [Tese de Mestrado], em Departamento de Química, Universidade de Aveiro: Aveiro, Portugal, p. 30-31 (2008)
35. TAPPI, Kappa number of pulp, TAPPI- Technical Association of the Pulp and Paper Industry: Atlanta, Estados Unidos da América (1999)

36. Magina, S., Evtyugin, D., Prates, A., Estágio redutor final para o melhoramento da alvura de celulose sulfito eucalipto em branqueamento TCF, *O Papel/TECNICELPA*, 7: 32-39 (2007)
37. Berry, R., The technology of chemical pulp bleaching em *Pulp Bleaching. Principles and Practice*, Editores Reeve, C., Reeve, D., TAPPI Press, Atlanta, EUA, p. 293-320 (1996)
38. McDonough, T.J., The technology of pulp bleaching em *Pulp bleaching- Principles and practice*, Reeve, C., Reeve, D., TAPPI Press: Atlanta, EUA, p. 213-240 (1996)
39. <http://www.grasim.com/>, Grasim, Consulta em junho de 2012

A. Anexos

I. Características do equipamento usado no branqueamento das diversas pastas químicas

Nesta parte dos anexos, uma descrição do equipamento reaccional será efetuada com mais detalhe.

Tal como foi mencionado em 2.1, o equipamento para efetuar o branqueamento das diversas pastas usadas neste estudo foi o reator PARR Serie 4581 com vaso reaccional PARR T316SS de 1L, controlador PID Serie 4842 e veio de agitação PARR A1180HC.

A Tabela I.1 traduz a composição química do vaso reaccional PARR T316SS.

Tabela I.1- Composição química do vaso reaccional PARR T316SS^[33]

Nominal Chemical Composition of Pressure Vessel Materials

Major Elements (Percent)							
Material	Typical Trade Name	Fe	Ni	Cr	Mo	Mn	Other
T316 Stainless Steel		65	12	17	2.5	2.0	Si 1.0
Alloy 20Cb-3	Carpenter 20	35	34	20	2.5	2.0	Cu 3.5, Cb 1.0 max
Alloy 400	Monel 400	1.2	66				Cu 31.5
Alloy 600	Inconel 600	8	76	15.5			
Alloy B-2	Hastelloy B-2	2	66	1	28	1	Co 1.0
Alloy C-276	Hastelloy C-276	6.5	53	15.5	16	1	W4.0, Co 2.5
Alloy C-2000	Hastelloy C-2000	3.0	54	23	16	0.5	Co 2.0, Cu 1.6
Nickel 200			99				
Titanium Grade 2			Commercially pure titanium				Ti 99 min
Titanium Grade 4			Commercially pure titanium				Ti 99 min
Zirconium 702			Zr + Hf 99.2 min Hf 4.5 max				
Zirconium Grade 705			Zr 95.5 min, Hf 4.5 max, Co 2.5				

Na Tabela I.2 estão disponíveis as especificações mais detalhadas do reator PARR Serie 4581.

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

Tabela I.2- Especificações do reator PARR Serie 4581 (assinalado a preto) (Adaptado de [33])

Series 4570-4580 HT/HP Reactor Specifications							Indicates specifications that change within models	
Model Number	4571	4572	4573	4574	4575	4576	4581	4582
Sizes, mL	1000	1800	1000	1800	500	250	3750	5500
Maximum Pressure, psi (bar)	0-5000 (350)						3000 (200)	
Maximum Temperature °C								
with FG Flat Gasket	500							
Vessel Style	Removable							
Reactor Mounting	Floor Stand				Bench Top		Floor Stand	
Closure (Cap Screws)	Split-Ring (12)				Split-ring (8)			
Valves Mounted	Head		Remote		Head			
Valve Connections, NPT	1/4" Female							
Magnetic Stirrer, Model No.	A1120HC*				A1120HC*		A1180HC*	
Maximum Torque, Inch-Pounds	16						50	
Impeller(s), number (blades)	2 (6)							
Pressure Gage, Size, Inches	4.5							
Range, psi (bar)	0-10000 (700)						0-5000 (350)	
Temperature Measurement	Thermowell							
Cooling Coil	Included							
Style	Serpentine				Single Loop		Serpentine	
Bottom Drain Valve	A177VB				None		A177VB	
Heater Style	Ceramic				Calrod		Ceramic	
Heater Power Watts	2250	2500	2250	2500	1500	1500	3000	3500
Stirrer Motor, hp, type	0.25 V.S.*				1/8 V.S.		0.50 V.S.	
Electrical Supply								
Volts	230				115 or 230		230	
Maximum Load, amps, 115/230	13	13	13	13	15/8	15/8	15	18
Vessel Dimensions								
Inside Diameter, inches	3.75				2.5		5.5	
Depth, inches	6.1	10.5	6.1	10.5	6.6	3.2	9.7	15
Weight of Vessel, pounds	70	85	70	85	35	29	100	130
Reactor Dimensions								
Width, inches	35				15.5		35	
Depth, inches	18				15.5		18	
Height, inches	27	31	35	27	31	27	31	35
Weight, pounds	245	265	245	265	125	120	325	355
Spare Parts Kit	4579B				4579D		4599B	

A Tabela I.3 apresenta as características principais do controlador PID Serie 4842.

Tabela I.3- Especificações principais do controlador PID Serie 4842^[33]

Control Module Specifications	
<i>All Parr control modules share the following specifications*</i>	
Operating Range**	0-600° C
Digital Readout Resolution	1° C
Digital Set point Resolution	1° C
System Accuracy	+/-2° C
High Limit Alarm	Digital
Thermocouple Burnout Protection	Yes
Thermocouple**	Type J
Optional Communications Module***	RS-232C

* In order to provide our customers with the best available technology in a rapidly changing market, Parr reserves the right to change meters and specifications where appropriate.

** Other ranges and other sensors including Type K, Type T thermocouples or RTD sensors are available on special order.

*** For primary temperatures only.

II. Cálculo da humidade das diversas pastas e a consistência da pasta inicial

a) Determinação da humidade e consistência da pasta inicial

A humidade da amostra de pasta química fornecida pela CAIMA S.A. foi determinada para ser possível determinar a consistência da pasta inicial. Tal como mencionado em 2.4.1, a humidade da amostra de pasta fornecida foi determinada de acordo com a norma TAPPI T 412 om-06.

O procedimento de cálculo usado foi o seguinte:

1º Massa das amostras da pasta húmida fornecida antes de serem colocadas na estufa a 105°C durante aproximadamente 7 horas.

$$m_{\text{amostra 1 antes de ir à estufa}} = 1,5132 \pm 0.0001 \text{ g}$$

$$m_{\text{amostra 2 antes de ir à estufa}} = 1,5487 \pm 0.0001 \text{ g}$$

2º Massa das amostras de pasta húmida após ida à estufa nas condições em 1º

$$m_{\text{amostra 1 depois de ir à estufa}} = 0,4035 \pm 0.0001 \text{ g}$$

$$m_{\text{amostra 2 depois de ir à estufa}} = 0,4114 \pm 0.0001 \text{ g}$$

A deterrminação da humidade para o cálculo do índice Kappa da pasta inicial, bem como, da pasta final seguiu exatamente esta metodologia de cálculo. Os valores da massa média das amostras antes e depois de irem à estufa, bem como o valor da humidade média encontram-se expostos na Tabela II.1.

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

Tabela II.1- Valores da humidade média das amostras bem como os valores da massa média das amostras antes e depois da secagem na estufa

	Massa média da amostra antes da secagem (g)	Massa média da amostra após a secagem (g)	Humidade média (%)
Pasta seca no tabuleiro	1,4826	1,3547	8,6
Pasta final	10,0003	9,3099	6,9

3º Determinação da humidade

A humidade foi determinada através da Equação 2.6. Assim:

$$Humidade_{amostra\ 1}(\%) = \frac{1,5132 - 0,4035}{1,5132} \times 100 = 73,33$$

$$Humidade_{amostra\ 2}(\%) = \frac{1,5487 - 0,4114}{1,5487} \times 100 = 73,44$$

Assim, a humidade média é:

$$Humidade_{média}(\%) = \frac{73,33 + 73,44}{2} \times 100 = 73,39 \cong 73$$

Assim, a consistência média da pasta inicial corresponde a:

$$Consistência_{média}(\%) = 100 - 73,39 = 26,61 \cong 27$$

III. Estágio de extração alcalina inicial e cargas alcalinas nos estágios subsequentes

a) Cálculo da massa de pasta inicial e do volume de água adicionado

- Cálculo da massa de pasta inicial

No estágio de extração alcalina inicial, a quantidade de pasta inicial usada nos diversos estudos foi calculada da seguinte forma.

A consistência experimental da pasta química usada neste trabalho foi 8%. Com base neste valor da consistência experimental e com base no volume do T316SS usado, a massa de pasta seca obtida foi determinada.

Assim:

$$\text{Consistência experimental} = 8\%$$

$$V_{usado} = 500 \text{ mL} = 0,5L$$

Considerando que o volume usado de NaOH é igual ao volume do T316SS e que o a densidade é aproximadamente igual à densidade da água, então:

$$m_{pasta\ seca} = 8\% \times 500\text{mL} * 1 \frac{g}{mL} = 40g$$

A partir da Equação 2.1 foi possível determinar a massa de pasta necessária para se proceder os diversos estudos.

$$m_{pasta\ pesada} = \frac{m_{pasta\ seca}}{\text{Consistência}} = \frac{40}{0,27} = 148,148 \cong 148g$$

- **Cálculo do volume de água adicionado no estágio de extração alcalina inicial**

Tendo em conta que a pasta inicial está húmida, então o valor de “massa de água” tem de ser descontado. A “massa de água” corresponde à massa de licor de cozimento e de água que está presente na pasta inicial. Este procedimento foi efetuado de forma a ser possível ter um volume total de água igual a 500 mL.

Essa “massa de água” foi determinada através da Equação 2.3.

$$m_{\text{água}} = 148 - 40 = 108g$$

Admitindo que, após a lavagem de pasta, a quantidade de licor de cozimento presente na mesma foi reduzida para quantidades vestigiais, então a densidade do conteúdo líquido da amostra é aproximadamente igual à densidade da água ($1g/cm^3$). Assim, o volume de água presente na pasta é 108 cm^3 .

Finalmente, o volume de água adicionado com base na Equação 2.4.

$$V_{\text{água adicionado}} = 500 - 108 = 392\text{ cm}^3$$

b) Exemplo de cálculo da massa de NaOH usada em todos os estágios de branqueamento

Em todos os estágios de branqueamento foram adicionadas cargas de NaOH. Nesta parte é apresentada a metodologia de cálculo que permitiu determinar a massa de NaOH adicionada em cada estágio nos diversos estudos.

A metodologia vai ser apresentada para a determinação da massa de NaOH equivalente à carga alcalina de 2% ($m_{\text{NaOH}}/m_{\text{ps}}$) no estágio de extração alcalina inicial.

Como a massa de pasta seca é 40 g, então a massa de NaOH corresponde teoricamente a 2% desse valor.

Assim, a massa de NaOH é calculada com base na Equação 2.2.

$$m_{\text{NaOH teórica}} = 2\% \times 40 = 0,8g$$

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

De acordo com o rótulo da embalagem de NaOH usada neste trabalho, o teor de impurezas ronda os 2%. Assim, é necessário entrar com a massa de impurezas existentes no NaOH comercial.

$$m_{\text{impurezas}} = 2\% \times 0,8 = 0,016g$$

Assim, a massa de NaOH necessária para uma carga alcalina de 2% ($m_{\text{NaOH}}/m_{\text{ps}}$) no estágio de extração alcalina inicial é:

$$m_{\text{NaOH}} = 0,8 + 0,016 = 0,8160g$$

A Tabela III.1 mostra os valores de massa de NaOH necessários equivalentes às respetivas cargas alcalinas nos diversos estágios de branqueamento e nos diversos estudos.

Tabela III.1- Cargas alcalinas e respetivas massas aplicadas nos diversos estágios de branqueamento e nos diversos estudos

	Estágio E inicial				Estágio E (OP)	Estágio O		Estágio E(P)
Carga NaOH (%)	2	3	4	5	2,1	2,5	2,8	1
Massa NaOH (g)	0,8160	1,2240	1,6320	2,0400	0,8568	1,0200	1,1424	0,4080

IV. Cálculo do volume de solução comercial dicionado nos estágios

E_{OP} e E_P

Nesta parte, o procedimento de cálculo do volume de H_2O_2 adicionado nos estágios E_{OP} e E_P é apresentado. Neste caso, a metodologia de cálculo será descrita para determinar o volume de H_2O_2 que corresponde à carga alcalina usada no estágio E_{OP} .

Em ambos os estágios, o volume de solução comercial adicionado foi calculado através da Equação 2.5. No estágio E_{OP} , a carga de H_2O_2 considerada foi 2,1% ($m_{H_2O_2}/m_{ps}$). Na solução comercial, a concentração de H_2O_2 é 35% (m/m). Como a massa de pasta seca é 40g e a densidade da solução comercial é aproximadamente 1, então, o

volume desta que foi adicionado ao licor de branqueamento no estágio E_{OP} é:

$$V_{\text{solução comercial}} = 0,012 \frac{g_{H_2O_2}}{g_{\text{pasta seca}}} \times \frac{40 g_{\text{pasta seca}}}{0,35 \frac{g_{H_2O_2}}{g_{\text{solução comercial}}}} \times \frac{1}{1 \frac{g_{\text{solução comercial}}}{mL_{\text{solução comercial}}}} \cong 1,4 \text{ mL}$$

No caso do estágio E_P, a carga de H₂O₂ considerada é 1,4% (mH₂O₂/m_{ps}). O volume correspondente de solução comercial de H₂O₂ adicionado ao licor de branqueamento usado deste estágio foi determinado pelo mesmo procedimento de cálculo usado no estágio E_{OP}. O seu valor foi 1,6mL.

V. Cálculo do IK

A extensão da deslenhificação das diversas pastas foi determinada através da determinação do IK. Neste apêndice será mostrado o exemplo de cálculo para a pasta inicial (pasta crua).

Admitindo que, teoricamente, a pasta crua possui um IK de 8, a massa de pasta crua a pesar foi determinada a partir da Equação 2.8 e da Equação 2.9.

O volume branco de Na₂S₂O₃ 0,2N consumido foi 11,90±0,05 mL, pelo que, metade do volume de Na₂S₂O₃ é 5,95±0,05 mL. Assim, da Equação 2.9, o valor de p foi determinado e é:

$$p = \frac{(11,90 - 5,95) \times 0,2}{0,1} = 11,90 \text{ mL}$$

Através da Equação 2.8 foi possível determinar a massa de pasta crua a pesar e o seu valor é:

$$m_{\text{pasta crua a pesar sem descontar a humidade}} = \frac{p}{IK_{\text{Teórico}}} = \frac{11,90}{8} = 1,4875g$$

No entanto, como a pasta não foi seca na estufa, é necessário entrar com o valor da humidade. Do anexo II, a humidade da pasta inicial é 8,6%. Assim, a massa da pasta

crua é:

$$m_{\text{pasta crua a pesar}} = 1,4875 \times (1 - 0,086) = 1,3596\text{g}$$

Teoricamente, a massa de pasta crua a pesar é 1,3596g mas, na realidade, a massa de pasta crua pesada foi $1,3597 \pm 0,0001\text{g}$. Após o procedimento experimental descrito em 2.4.3, o volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2N usado na titulação do KI remanescente foi $5,00 \pm 0,05\text{mL}$. Assim, novamente através da Equação 2.9, o volume de KMnO_4 consumido foi:

$$p = \frac{11,90 - 5,00}{0,1} \times 0,2 = 13,80 \text{ mL}$$

Como foram adicionados 25,00 mL de KMnO_4 , então:

$$\%_{\text{KMnO}_4, \text{consumido}} = \frac{13,80}{25,00} \times 100 \cong 55$$

Assim, através da norma TAPPI T235 om-99, o factor f de correção para 50% de KMnO_4 consumido foi determinado e o seu valor é 1,011.

Como a temperatura em que a determinação do IK foi feita é 20°C , então é necessário conhecer o factor K de correção para a temperatura. Esse factor de correção foi determinado através da seguinte equação:

$$K = 1 + 0,013 \times (25 - T)$$

O valor do factor K foi 1,065.

Assim, através da Equação 2.8, o IK da pasta inicial foi determinado e o seu valor é:

$$IK = \frac{13,80 \times 1,011}{1,3597} * 1,065 = 11,0$$

Nas diferentes pastas, o cálculo do IK seguiu esta metodologia. No entanto, como o IK foi determinado imediatamente após a secagem na estufa, o valor da humidade foi desprezado.

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

Os valores do IK das diferentes pastas obtidas encontram-se nas tabelas abaixo.

Tabela V.1- Valores usados no cálculo do IK das pastas obtidas do estudo da influência da temperatura do estágio E inicial

	2% NaOH, 70°C	2% NaOH, 80°C	2% NaOH, 90°C	3% NaOH, 70°C	3% NaOH, 80°C	3% NaOH, 90°C
IK teórico	4	4	4	4	4	4
Volume branco Na₂S₂O₃ 0,2N (ml)	12,5	12,5	12,6	12,3	12,3	12,2
Massa de pasta a pesar (g)	3,1250	3,1250	3,1500	3,0750	3,0750	3,0500
Massa de pasta pesada (g)	3,1250	3,1258	3,1500	3,0751	3,0751	3,0503
Volume Na₂S₂O₃ 0,2N consumido (mL)	4,45	4,50	3,90	4,60	4,80	4,60
% KMnO₄ consumido	64	64	70	62	60	61
Factor f	1,030	1,030	1,044	1,026	1,022	1,024
Temperatura (°C)	21	22	24	24	23	23
Factor K	1,052	1,039	1,013	1,013	1,026	1,026
IK real	5,6	5,5	5,8	5,2	5,1	5,2

Tabela V.2- Valores usados no cálculo do IK das pastas obtidas do estudo da influência da carga alcalina do estágio E inicial

	2% NaOH	3%NaOH	4% NaOH	5% NaOH
IK teórico	4	4	4	4
Volume branco Na₂S₂O₃ 0,2N (ml)	12,5	12,3	12,2	12,2
Massa de pasta a pesar (g)	3,1250	3,0750	3,0500	3,0500
Massa de pasta a pesada (g)	3,1258	3,0751	3,0503	3,0505
Volume Na₂S₂O₃ 0,2N consumido (mL)	4,5	4,8	4,4	4,5
% KMnO₄ consumido	64	60	62	62
Factor f	1,030	1,022	1,026	1,026
Temperatura (°C)	22	23	25	24
Factor K	1,039	1,026	1	1,013
IK real	5,5	5,1	5,2	5,2

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

Tabela V.3- Valores usados no cálculo do IK da pasta obtida do estudo do estágio E_{OP}

IK teórico	2
Volume branco Na₂S₂O₃ 0,2N (ml)	12,5
Massa de pasta a pesar (g)	6,2500
Massa de pasta a pesada (g)	6,2502
Volume Na₂S₂O₃ 0,2N consumido (mL)	4,50
% KMnO₄ consumido	64
Factor f	1,030
Temperatura (°C)	23
Factor K	1,026
IK real	2,7

Tabela V.4- Sequência de cálculo do IK das pastas obtidas do estudo da influência do tempo do estágio O

	2,5% NaOH, 6 bar, 1h	2,8% NaOH, 6 bar, 1h	2,5% NaOH, 6 bar, 1,5h	2,8% NaOH, 6 bar, 1,5h	2,5% NaOH, 8 bar, 1h	2,8% NaOH, 8 bar, 1h
IK teórico	2	1,5	2	1,5	2	1,5
Volume branco Na₂S₂O₃ 0,2N (ml)	12,60	12,70	12,70	12,40	12,60	12,40
Massa de pasta a pesar (g)	6,3000	8,4667	6,3500	8,2667	6,3000	8,2667
Massa de pasta pesada (g)	6,3001	8,4671	6,3502	8,2670	6,3000	8,2670
Volume Na₂S₂O₃ 0,2N consumido (mL)	4,60	4,90	4,30	5,90	5,70	5,70
% KMnO₄ consumido	64	62	67	52	55	54
Factor f	1,030	1,026	1,037	1,004	1,011	1,009
Temperatura (°C)	24	25	24	25	25	25
Factor K	1,013	1,000	1,013	1,000	1,000	1,000
IK real	2,6	1,9	2,8	1,6	2,2	1,6

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

Tabela V.5- Sequência de cálculo do IK da pasta obtida do estudo do estágio E_p

IK teórico	1
Volume branco Na₂S₂O₃ 0,2N (ml)	12,4
Massa de pasta a pesar (g)	12,4
Massa de pasta a pesada (g)	12,4003
Volume Na₂S₂O₃ 0,2N consumido (mL)	5,9
% KMnO₄ consumido	47
Factor f	0,994
Temperatura (°C)	25
Factor K	1
IK real	0,9

VI. Cálculo da $[\eta]$

A $[\eta]$ é um parâmetro importante na produção de pastas solúveis. Neste anexo será descrito o procedimento de cálculo na determinação da $[\eta]$ da pasta crua.

A massa de amostra de pasta crua para a determinação da $[\eta]$ foi $150,7 \pm 0,1$ mg. O volume de CED+água adicionado ao frasco que contém a amostra de pasta crua é $59,50 \pm 0,05$ mL. Assim, a concentração mássica (ρ) da amostra foi determinada e o seu valor é $2,533E-3$ g/cm³. Após os dois períodos de agitação, o tempo médio de escoamento ($t_{\text{médio}}$) de 1 mL da amostra no viscosímetro a 25°C foi determinado. O $t_{\text{médio}}$ determinado foi 46,228s.

Através da Equação 2.11, o valor de η_{ratio} foi determinado e o seu valor é:

$$\eta_{\text{ratio}} = h \times t_{\text{médio}} = 0,0928 * 46,228 \cong 4,29$$

Da norma ISO 5351:2009, o valor $\eta_{\text{ratio}}=4,29$ corresponde a um valor de $[\eta] \times \rho = 1,876$. Como $c = 2,533E-3$ g/cm³, a $[\eta]$ foi determinada e o seu valor é:

$$[\eta] = \frac{1,876}{2,533 \times 10^{-3}} = 740 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

As tabelas abaixo indicam a $[\eta]$ das diversas pastas obtidas bem como os valores intermédios necessários para a sua determinação.

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

Tabela VI.1- Valores usados no cálculo da $[\eta]$ das pastas obtidas do estudo da influência da temperatura do estágio E inicial

	2% NaOH, 70°C	2% NaOH, 80°C	2% NaOH, 90°C	3% NaOH, 70°C	3% NaOH, 80°C	3% NaOH, 90°C
Massa de amostra (mg)	150,0	150,1	150,0	150,0	150,3	150,2
Volume de água+ CED adicionado (mL)	58,80	59,40	58,80	58,90	58,80	58,00
ρ (g/cm³)	0,002551	2,527E-03	0,002551	0,002547	0,002556	0,002590
Tempo médio (s)	45,726	45,254	45,152	45,452	44,896	46,772
η_{ratio}	4,24	4,20	4,19	4,22	4,17	4,34
$[\eta] \times \rho$	1,858	1,843	1,839	1,852	1,832	1,894
$[\eta]$ (cm³/g)	730	725	720	725	715	730

Tabela VI.2- Valores usados no cálculo da $[\eta]$ das pastas obtidas do estudo da influência da carga alcalina do estágio E inicial

	2% NaOH, 80°C	3% NaOH, 80°C	4% NaOH, 80°C	5% NaOH, 80°C
Massa de amostra (mg)	150,1	150,3	150,1	150,0
Volume de água+ CED adicionado (mL)	59,40	58,80	58,70	57,40
ρ (g/cm³)	2,527E-03	2,556E-03	2,530E-03	2,613E-03
Tempo médio (s)	45,254	44,896	43,925	45,160
η_{ratio}	4,20	4,17	4,08	4,19
$[\eta] \times \rho$	1,843	1,832	1,798	1,839
$[\eta]$ (cm³/g)	725	715	710	700

Tabela VI.3- Valores usados no cálculo da $[\eta]$ da pasta obtida do estudo do estágio E_{OP}

Massa de amostra (mg)	150,2
Volume de água+ CED adicionado (mL)	59,40
ρ (g/cm³)	2,529E-03
Tempo médio (s)	28,323
η_{ratio}	2,63
$[\eta] \times \rho$	1,154
$[\eta]$ (cm³/g)	455

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

Tabela VI.4- Sequência de cálculo da $[\eta]$ das pastas obtidas do estudo da influência do tempo do estágio O

	2,5% NaOH, 6 bar, 1h	2,8% NaOH, 6 bar, 1h	2,5% NaOH, 6 bar, 1,5h	2,8% NaOH, 6 bar, 1,5h	2,5% NaOH, 8 bar, 1h	2,8% NaOH, 8 bar, 1h
Massa de amostra (mg)	150,3	150,1	150,2	150,3	150,4	150,0
Volume de água+ CED adicionado (mL)	58,90	59,10	58,40	58,40	58,60	58,90
ρ (g/cm ³)	2,552E-03	2,540E-03	2,572E-03	2,574E-03	2,567E-03	2,547E-03
Tempo médio (s)	44,368	41,332	40,286	34,742	42,313	39,182
η_{ratio}	4,12	3,84	3,74	3,22	3,93	3,64
$[\eta] \times \rho$	1,813	1,697	1,665	1,442	1,74	1,624
$[\eta]$ (cm ³ /g)	710	670	650	560	680	640

Tabela VI.5- Sequência de cálculo do IK da pasta obtida do estudo do estágio E_p

Massa de amostra (mg)	150,3
Volume de água+ CED adicionado (mL)	59,3
ρ (g/cm ³)	2,535E-03
Tempo médio (s)	30,666
η_{ratio}	2,85
$[\eta] \times \rho$	1,266
$[\eta]$ (cm ³ /g)	500

VII. Cálculo da R10 e R18

Nesta secção será descrita a metodologia de cálculo adotada na determinação da R10 e R18. Como exemplo, será exposto o procedimento de cálculo de R10 e R18 para a pasta branqueada obtida do estágio E, carga alcalina 2% (mNaOH/m_{ps}) e temperatura 70°C.

Inicialmente, 2 amostras foram recolhidas e pesadas. A massa da amostra para a R10 é 1,5002±0,0001g e a massa da amostra para a R18 é 1,5005±0,0001g. Após a sequência laboratorial seguinte descrita em 2.4.5, a mistura obtida foi titulada com FAS 0,1N até se observar a transição de cor. Assim, o volume de FAS 0,1N consumido para a determinação de R10 foi 26,20±0,05 mL enquanto que, na determinação de R18, o volume de FAS 0,1N consumido foi 26,80±0,05 mL.

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

Paralelamente e tal como descrito em 2.4.5, o volume FAS 0,1N consumido na titulação das soluções brancas foi determinado. No caso da R10, o volume de FAS 0,1N consumido na titulação da solução branca foi $49,50 \pm 0,05$ mL. Relativamente ao R18, o volume de FAS 0,1N consumido na titulação da solução branca foi $49,00 \pm 0,05$ mL. Estes valores foram usados como referência nas determinações da R10 e R18 das restantes pastas branqueadas.

Inicialmente, a S10 e a S18 foram calculadas através da Equação 2.12. Os seus valores são:

$$S10(\%) = \frac{(49,50 - 26,20) \times 6,85 \times 10 \times 0,1}{10 \times 1,5002} = 10,6$$

$$S18(\%) = \frac{(49,00 - 26,80) \times 6,85 \times 10 \times 0,1}{10 \times 1,5005} = 10,1$$

A partir da Equação 1.1 e da Equação 1.2 foi possível determinar, respetivamente, a R10 e R18. Assim:

$$R10(\%) = 100 - 10,6 = 89,4$$

$$R18(\%) = 100 - 10,1 = 89,9$$

Nas tabelas abaixo estão disponíveis os valores de R10 e R18 obtidos nas diferentes pastas bem como os diferentes valores necessários para os calcular.

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

Tabela VII.1- Valores usados no cálculo do IK das pastas obtidas do estudo da influência da temperatura do estágio E inicial

	2% NaOH, 70°C	2% NaOH, 80°C	2% NaOH, 90°C	3% NaOH, 70°C	3% NaOH, 80°C	3% NaOH, 90°C
Massa de amostra para R10 (g)	1,5002	1,5002	1,5003	1,5008	1,5001	1,5003
Massa de amostra para R18 (g)	1,5005	1,5008	1,5001	1,5002	1,5002	1,5003
Volume FAS 0,1N consumido na titulação da solução "branca" para determinação de R10 (mL)	49,50	49,50	49,50	49,50	49,50	49,50
Volume FAS 0,1N consumido na titulação da solução "branca" para determinação de R18 (mL)	49,00	49,00	49,00	49,00	49,00	49,00
Volume FAS 0,1N consumido na determinação de R10 (mL)	26,20	28,60	29,20	28,00	27,00	22,50
Volume FAS 0,1N consumido na determinação de R18 (mL)	26,80	31,80	27,50	30,70	32,20	28,10
S10 (%)	10,5	9,5	9,3	9,8	10,3	12,1
S18 (%)	10,8	7,9	9,8	8,4	7,7	9,8
R10 (%)	89,5	90,5	90,7	90,2	89,7	87,9
R18(%)	89,2	92,1	90,2	91,6	92,3	90,2

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

Tabela VII.2- Valores usados no cálculo da R10 e da R18 das pastas obtidas do estudo da influência da carga alcalina do estágio E inicial

	2% NaOH T=80°C	3% NaOH T=80°C	4% NaOH T=80°C	5% NaOH T=80°C
Massa de amostra para R10 (g)	1,5002	1,5001	1,5002	1,5001
Massa de amostra para R18 (g)	1,5008	1,5002	1,5002	1,5004
Volume FAS 0,1N consumido na titulação da solução "branca" para determinação de R10 (mL)	49,50	49,50	49,50	49,50
Volume FAS 0,1N consumido na titulação da solução "branca" para determinação de R18(mL)	49,00	49,00	49,00	49,00
Volume FAS 0,1N consumido na determinação de R10 (mL)	28,60	27,00	29,40	24,00
Volume FAS 0,1N consumido na determinação de R18 (mL)	31,80	32,20	34,70	25,80
S10 (%)	9,5	10,3	9,2	11,6
S18 (%)	7,9	7,7	6,6	10,6
R10 (%)	90,5	89,7	90,8	88,4
R18(%)	92,1	92,3	93,4	89,4

Tabela VII.3- Valores usados no cálculo da R10 e da R18 da pasta obtida do estudo do estágio E_{OP}

Massa de amostra para R10 (g)	1,5004
Massa de amostra para R18 (g)	1,5002
Volume FAS 0,1N consumido na titulação da solução "branca" para determinação de R10 (mL)	49,50
Volume FAS 0,1N consumido na titulação da solução "branca" para determinação de R18(mL)	49,00
Volume FAS 0,1N consumido na determinação de R10 (mL)	45,8
Volume FAS 0,1N consumido na determinação de R18 (mL)	42,9
S10 (%)	1,7
S18 (%)	2,8
R10 (%)	98,3
R18(%)	97,2

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

Tabela VII.4- Sequência de cálculo da R10 e da R18 para as pastas obtidas do estudo da influência do tempo do estágio O

	2,5% NaOH, 6 bar, 1h	2,8% NaOH, 6 bar, 1h	2,5% NaOH, 6 bar, 1,5h	2,8% NaOH, 6 bar, 1,5h	2,5% NaOH, 8 bar, 1h	2,8% NaOH, 8 bar, 1h
Massa de amostra para R10 (g)	1,5002	1,5002	1,5004	1,5001	1,5004	1,5001
Massa de amostra para R18 (g)	1,5002	1,5002	1,5003	1,5002	1,5002	1,5000
Volume FAS 0,1N consumido na titulação da solução "branca" para determinação de R10 (mL)	49,50	49,50	49,50	49,50	49,50	49,50
Volume FAS 0,1N consumido na titulação da solução "branca" para determinação de R18(mL)	49,00	49,00	49,00	49,00	49,00	49,00
Volume FAS 0,1N consumido na determinação de R10 (mL)	45,80	48,80	41,20	47,10	48,60	45,90
Volume FAS 0,1N consumido na determinação de R18 (mL)	42,90	46,70	41,30	45,70	46,70	45,40
S10 (%)	1,4	0,3	3,8	1,1	0,4	1,6
S18 (%)	1,3	1,1	3,5	1,5	1,1	1,6
R10 (%)	98,6	99,7	96,2	98,9	99,6	98,4
R18(%)	98,7	98,9	96,5	98,5	98,9	98,4

VIII. Cálculo da CQO

A carência química de oxigênio foi medida somente na otimização do estágio E inicial. Neste capítulo será exposto a metodologia usada no cálculo da CQO. A pasta considerada no exemplo de cálculo é a pasta obtida do estágio E, carga alcalina 2% (mNaOH/m_{ps}) e temperatura 70°C.

Após o procedimento descrito em 2.4.6, a mistura obtida do refluxo mais água destilada foi titulada com FAS 0,25N. O volume de FAS 0,25N consumido até à transição

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

de cor foi registado. Nesta pasta química, o volume de FAS 0,25N consumido foi determinado e o seu valor é 20,20±0,05 mL.

Em simultâneo e tal como descrito em 2.4.6, o volume de FAS 0,25N consumido na titulação da “solução branca” foi determinado e o seu valor é 24,30±0,05 mL. Este volume branco foi considerado como referência no cálculo da CQO das diversas pastas obtidas.

O valor de CQO foi determinado através da Equação 2.13. Assim, nesta pasta, a CQO é:

$$CQO \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(24,30 - 20,20) \times 0,25 \times 8000 \times 10}{50} = 1640$$

Os valores de CQO das diversas pastas foram convertidos para miligramas equivalentes de O₂ por quilograma de pasta seca.

Como o volume usado foi 0,5L e como a massa de pasta seca foi 40g então:

$$CQO \left(\frac{mg \text{ equivalente de } O_2}{Kg \text{ de pasta seca}} \right) = \frac{1640 \times 0,5}{0,040} = 20500$$

Tabela VIII.1- Valores usados no cálculo da CQO das pastas obtidas do estudo da influência da temperatura do estágio E inicial

	2% NaOH, T=70°C	2% NaOH, T=80°C	2% NaOH, T=90°C	3% NaOH, T=70°C	3% NaOH, T=80°C	3% NaOH, T=90°C
Volume FAS 0,25N consumido na titulação da solução "branca" para determinação de CQO (mL)	24,30	24,30	24,30	24,30	24,30	24,30
Volume FAS 0,25N consumido na determinação de CQO (mL)	20,20	19,20	19,20	20,00	18,70	15,30
CQO (mg/L)	1640	1040	1040	1720	2240	3600
CQO (mg equivalentes de O₂/Kg pasta seca)	20500	25500	25500	21500	28000	45000

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

Tabela VIII.2- Valores usados no cálculo da CQO para as pastas obtidas do estudo da influência da carga alcalina do estágio E inicial

	2% NaOH T=80°C	3% NaOH T=80°C	4% NaOH T=80°C	5% NaOH T=80°C
Volume FAS 0,25N consumido na titulação da solução "branca" para determinação de CQO (mL)	24,30	24,30	24,30	24,30
Volume FAS 0,25N consumido na determinação de CQO(mL)	19,2	18,7	18	15
CQO (mg/L)	2040	2240	2520	3720
CQO (mg equivalentes de O₂/Kg pasta seca)	25500	28000	31500	46500

IX. Determinação do teor de α -celulose

A determinação da α -celulose foi efetuada apenas na pasta final. O procedimento de cálculo para a determinação da α -celulose é apresentado neste capítulo.

Inicialmente, tal como descrito em 2.4.7, duas amostras de pasta final foram recolhidas e pesadas. A massa da amostra 1 é 1,5001g e a massa da amostra 2 é 1,5000g. Após o período de digestão da pasta e posterior filtração a vácuo, 25 mL de extrato de cada amostra foram recolhidos para cada erlenmeyer de 250 mL. Após o procedimento laboratorial subsequente descrito em 2.4.7, a mistura obtida foi titulada com FAS 0,1N até que ocorresse a mudança de cor. O volume de FAS 0,1N consumido na titulação de ambos os extratos foi 46,20 mL.

Em simultâneo e de acordo com o procedimento descrito em 2.4.7, o volume de FAS 0,1N consumido na titulação da solução foi determinado e o seu valor é 49,90±0,05 mL.

O teor de α -celulose foi calculado através da equação 2.14. Assim:

$$\text{Teor de } \alpha - \text{celulose}(\%) = 100 - \frac{(49,90 - 46,20) \times 0,1 \times 20 \times 6,85}{25,00 \times 1,5001} = 98,6$$

X. Reatividade da pasta final

A reatividade da pasta final foi determinada através do teste GRASIM com ligeiras modificações. A GRASIM é o maior produtor mundial de fibras de viscosa.^[39] Nesta secção, o cálculo da reatividade é descrito.

O procedimento original do teste GRASIM, encontra-se na Figura X.1.

A partir da Equação 2.15, a massa da pasta inicial a pesar foi determinada. A humidade da pasta final foi determinada previamente e o seu valor é 6,9% e o teor de α -celulose é 98,6%.

Assim, a massa de pasta final é:

$$m_{\text{pasta final a pesar}}(g) = \frac{1,647 \times 10000}{98,6 \times (100 - 6,9)} = 1,7942g$$

A massa de pasta final pesada foi exatamente a mesma. Após a execução do procedimento do procedimento experimental adotado (descrito em 2.4.8), o índice de reatividade foi calculado através da Equação 2.16.

Assim:

$$M_{\text{filtro G2}}(g) = 85,1782$$

$$M_{\text{filtro G2+pasta após estufa}}(g) = 86,7846$$

$$\text{Índice de reatividade (\%)} = \frac{(86,7846 - 85,1782) \times 10000}{1,7942 \times (100 - 6,9)} = 96,2$$

Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose

GRASIM
PULP DIVISION : HARIHAR

Pulp Test Procedures

A. Pulp Reactivity Test Procedure

Determine Alpha-cellulose & moisture content of the pulp sample. Calculate the weight of A D pulp to be taken for analysis on the basis of the following:

$$A D \text{ Pulp gms} = (1.647 \times 10000) / (\text{Alpha Cell} \times (100 - \text{Moisture}))$$

Take the weighed pulp sample in a 100 ml beaker and slowly add 20 ml of 18% NOH solution kept at 20 deg C. Disperse the pulp fibres by a glass rod and let stand the suspension for one hour with intermittent beating at 20 deg C. Transfer accurately the slurry to a centrifugal tube with metallic screen. Centrifuge the slurry to obtain a Alkali Cellulose cake of 6 gms \pm 0.2 weight.

Transfer the so obtained Alk-Cell to a 250 ml wide necked glass bottle. (Add exactly 1.5 ml of distilled water only in imported pulp) and 70 ml of 14% NaOH solution. Shake energetically to obtain a homogeneous dispersion of fibres. Now add exact 0.6 ml of CS₂, close rapidly and carefully the bottle and set it in the mechanical shaker for 3 hours. Add in the bottle, 70 ml of distilled water and stir.

Transfer the contents of the bottle in stages, to two centrifugal tubes. Centrifuge for 10 minutes every time. Discharge the clear upper layers, add to residue a small quantity of 1.0N NaOH solution, stir with a glass rod and repeat the centrifugation for 7 – 8 minutes. Repeat centrifugation 4 – 5 times, discharging every time the clear upper layers and adding fresh 1.0N NaOH solution. After the last centrifugation, transfer the fibres quantitatively to a 250 ml beaker, acidified with 10% Acetic acid using Phenolphthalein indicator. Let stand the fibre suspension for one hour.

Filter the residue through a dried and weighed G2 sintered glass crucible. Wash carefully the residue with hot distilled water. Keep it in the oven at 105 – 110 deg C. for 6 hours, cool and weigh in a closed container.

Calculation:

$$\text{Reactivity Index (T46)} = (\text{Weight of undissolved pulp} \times 100 \times 100) / (\text{Weight of sample} \times (100 - \text{Moisture}))$$

(% Insoluble residue)

Figura X.1- Procedimento experimental original e metodologia de cálculo do teste GRASIM

