



Adriana Correia Vala **Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no
processo de branqueamento**



**Adriana Correia Vala Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no
processo de branqueamento**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e co-orientação do Engenheiro Ricardo Moura Santos, Engenheiro do processo da empresa CAIMA – Indústria de Celulose, S.A..

Dedico este trabalho aos meus pais, que continuam a ser os primeiros a acreditar nos meus sonhos.

o júri
presidente

Prof. Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar, Universidade de Aveiro

Doutora Paula Cristina de Oliveira Rodrigues Pinto
Investigadora, Raiz – Instituto de Investigação da Floresta e do papel

Prof. Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin
Professor Associado com Agregação, Universidade de Aveiro

agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Professor Dmitry, que se apresentou sempre disponível para todos os esclarecimentos e orientações, apesar de todos os seus compromissos.

Gostaria também de agradecer ao grupo Altri, nomeadamente a Caima, pela oportunidade que me proporcionou realizar este trabalho, e, ainda, pelo acompanhamento e apoio prestados por parte dos Engenheiros Ricardo Santos e António Prates.

Quero agradecer também ao grupo de laboratório da Universidade de Aveiro, que nos acolheu e integrou desde o primeiro dia. Obrigada por todos os esclarecimentos e ajudas prestadas. Um agradecimento especial à Ana Henriques e à Diana Branco, por todos os ensinamentos e explicações. Desejo-vos a melhor sorte para o futuro.

Um agradecimento muito especial à Cláudia Leite, por toda ajuda prestada ao longo deste trabalho, e, essencialmente, pelo companheirismo. Por todas as horas passadas em frente ao reator, conversas animadoras e pipetas partilhadas, muito obrigada.

Quero agradecer ainda a todos os amigos que me acompanharam ao longo dos últimos 5 anos, que de uma maneira ou de outra me ajudaram a chegar até aqui.

Um agradecimento especial ao Rodrigo, que me apoiou desde o primeiro minuto. Obrigado por estares sempre de mãos dadas comigo na vida.

Por último, queria agradecer à minha família, em especial aos meus pais e irmã, que sempre me apoiaram. Obrigada por me ensinarem a trabalhar e a lutar pelos meus objetivos, sem nunca parar de sonhar. E principalmente, obrigada por acreditarem que sou capaz.

palavras-chave

Pasta Solúvel, alfa-celulose, branqueamento TCF, extração alcalina.

resumo

Este trabalho teve como principal objetivo o estudo das condições de operação de um processo de branqueamento TCF, de produção de pasta solúvel, com vista a obter teores de alfa-celulose que permitam a diversificação das suas aplicações.

A produção de pasta solúvel tem vindo a aumentar bastante nas últimas décadas, sendo atualmente um segmento fundamental na indústria química, uma vez que é precursor de diversos produtos químicos. A aplicação das diversas pastas solúveis, produzidas por diferentes processos, é determinada pelos parâmetros de qualidade das mesmas, nomeadamente pelo teor de celulose presente na pasta.

A Caima – Indústria de Celulose, S.A. propôs a implementação da sequência E_{OP}-O-A-P para branqueamento da pasta solúvel, a qual é traduzida nos estágios de extração alcalina com adição de oxigénio e peróxido de hidrogénio (E_{OP}), deslenhificação com oxigénio (O), lavagem ácida (A) e branqueamento com peróxido de hidrogénio (P). Com vista a aumentar o teor de alfa-celulose da pasta após todo o processo de branqueamento, foi efetuado um estudo de otimização das condições de operação usadas na primeira etapa do branqueamento (E_{OP}). Neste estágio, há eliminação de diversos compostos, como lenhina e outros produtos de degradação dos componentes da madeira, o que permite a purificação da celulose. O principal objetivo do trabalho consistiu na obtenção de teores de alfa-celulose iguais ou superiores a 93%, possibilitando a sua aplicação em diversos derivados de celulose. Desta forma, foram realizadas diversas extrações alcalinas num reator laboratorial, variando as diferentes condições de operação, como tempo de residência (60 e 120 minutos), carga alcalina (40, 60, 80, 100, 200 e 400 kg de hidróxido de sódio por cada tonelada de pasta) e temperatura (90, 105 e 120°C). Após a análise das pastas obtidas foram escolhidas as condições mais adequadas para o estágio em estudo, tendo em conta diversos parâmetros de qualidade, mas essencialmente o teor de alfa-celulose. De seguida, foi realizada a sequência completa de branqueamento proposta, em reator, usando as condições otimizadas na primeira etapa, que permitiram obter um teor de alfa-celulose de 92,9%

keywords

Dissolving pulp, alpha-cellulose, TCF bleaching, alkaline extraction.

abstract

The main purpose of this paper was the study of TCF bleaching process of dissolving pulp production, in order to obtain a higher alpha-cellulose content that allows a diversification of applications.

The production of dissolving pulp have been increasing in the last decades, currently being fundamental in various sections of chemical industry. It is the precursor of several chemical products, with applications in many areas determined by pulp's quality parameters, namely by the cellulose content.

The implementation of bleaching sequence E_{OP}-O-A-P (alkaline extraction with addition of oxygen and hydrogen peroxide (EOP), oxygen delignification (O), acid wash (A) and bleaching with hydrogen peroxid (P)) was proposed by Caima – Indústria de Celulose. In order to increase the pulp's alpha-cellulose content, the operating conditions of alkaline extraction stage (E_{OP}) were assessed and optimized. Alkaline extraction is the first step of bleaching process adopted in Caima - Indústria de Celulose, S.A., where various compounds are eliminated, such as lignin and chromophores. The main purpose of this optimization was to obtain at least 93% of alpha-cellulose, in order to diversify the possible applications. At this stage were performed several alkaline extractions, in a reactor, with different operating conditions, such as residence time (60 and 120 minutes), alkaline load (40, 60, 80, 100, 200 and 400 kg of sodium hydroxide per ton of pup) and temperature (90, 105 and 120°C). After the analysis of the obtained pulps, the most suitable conditions for the study were chosen. For this choice were considered several parameters of quality, but essentially the content of alpha-cellulose. Then, the entire bleaching sequence was performed in a pilot reactor using the studied optimized conditions. At the end was possible to obtain a 92,9% alpha-cellulose content.

Índice Geral

| | |
|---|-------|
| Índice Geral..... | xiv |
| Índice de Figuras | xviii |
| Índice de Tabelas..... | xxii |
| Nomenclatura..... | xxvi |
| 1. Enquadramento..... | 1 |
| 2. Introdução teórica | 2 |
| 3. Revisão bibliográfica | 4 |
| 3.1. Matéria-prima da pasta celulósica..... | 4 |
| 3.1.1. Celulose | 6 |
| 3.1.2. Lenhina | 8 |
| 3.1.3. Compostos extratáveis..... | 9 |
| 3.1.4. Cinzas | 9 |
| 3.2. Produção de pasta celulósica | 9 |
| 3.2.1. Processo químico | 10 |
| 3.2.2. Cozimento ao sulfito | 12 |
| 3.2.3. Licor de cozimento..... | 13 |
| 3.2.4. Química do cozimento ao sulfito..... | 14 |
| 3.2.5. Branqueamento de pastas químicas | 15 |
| 3.3. Pasta solúvel..... | 17 |
| 3.3.1. Processo de produção da Caima | 17 |
| 3.3.1.1. Extração alcalina (E)..... | 18 |
| 3.3.1.2. Oxigénio (O) | 19 |
| 3.3.1.3. Peróxido de hidrogénio (P)..... | 19 |
| 3.3.2. Parâmetros de controlo..... | 20 |
| 4. Parte experimental | 21 |
| 4.1. Recolha da pasta | 21 |
| 4.2. Otimização da etapa de extração alcalina | 21 |
| 4.3. Sequência completa de branqueamento..... | 24 |
| 4.3.1. Etapa de deslenhificação com oxigénio..... | 25 |

| | | |
|---------|--|----|
| 4.3.2. | Etapa de lavagem ácida | 26 |
| 4.3.3. | Etapa de branqueamento com peróxido de hidrogénio | 27 |
| 4.4. | Métodos analíticos para caracterização da pasta | 27 |
| 4.4.1. | Teor de massa seca (TMS) | 27 |
| 4.4.2. | Viscosidade intrínseca | 28 |
| 4.4.3. | Resistência alcalina às soluções de 10 e 18% (m/v) de NaOH (R_{10} e R_{18}) | 29 |
| 4.4.4. | Solubilidade alcalina às soluções de 10 e 18% de NaOH (S_{10} e S_{18}) | 30 |
| 4.4.5. | Índice micro-kappa | 31 |
| 4.4.6. | α -celulose | 32 |
| 4.4.7. | Teor de pentosanas | 33 |
| 4.4.8. | Brancura da pasta | 35 |
| 4.4.9. | Reatividade da pasta | 36 |
| 4.4.10. | Carência química de oxigénio | 37 |
| 4.4.11. | Massa solúvel em acetona | 38 |
| 5. | Análise e discussão dos resultados obtidos | 40 |
| 5.1. | Otimização da etapa de extração alcalina | 40 |
| 5.2. | Sequência completa de branqueamento simulada em reator | 52 |
| 6. | Conclusões | 55 |
| 7. | Referências bibliográficas | 57 |
| | Apêndice | 61 |
| A. | Informação bibliográfica | 61 |
| B. | Pasta solúvel produzida pela Caima | 62 |
| C. | Valores tabelados | 66 |
| D. | Componente experimental | 69 |
| E. | Valores intermédios | 73 |
| F. | Resultados | 83 |
| G. | Análise do impacto de cada variável nos parâmetros de controlo | 90 |
| H. | Exemplos de cálculo | 94 |
| 1. | Determinação da concentração molar | 94 |
| 2. | Rendimento de extração alcalina no reator | 94 |
| 3. | Teor de massa seca | 94 |

| | | |
|-----|---|----|
| 4. | Determinação da viscosidade intrínseca | 94 |
| 5. | Resistência alcalina (R_{10} e R_{18})..... | 95 |
| 6. | Solubilidade à solução alcalina (S_{10} e S_{18}) | 95 |
| 7. | Índice micro-kappa..... | 96 |
| 8. | Teor de α -celulose | 96 |
| 9. | Teor de pentosanas..... | 96 |
| 10. | Reatividade da Pasta..... | 97 |
| 11. | Carência química de oxigênio | 98 |
| 12. | Massa solúvel em acetona | 98 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Distribuição de produção de derivados da pasta solúvel (adaptado de [12]) | 3 |
| Figura 2 - Estrutura macroscópica da espécie <i>Eucalyptus globulus</i> (adaptado de [14]) | 5 |
| Figura 3 - Estrutura microscópica das espécies folhosas [adaptado de 15] | 5 |
| Figura 4 - Estrutura representativa do polímero de celulose (adaptado de [16]) | 6 |
| Figura 5 - Estrutura unidade regular (celobiose) [18] | 7 |
| Figura 6 - Estrutura dos monómeros fenilpropanos precursores da estrutura da lenhina [19]..... | 8 |
| Figura 7 - Etapas de produção química de pasta celulósica | 10 |
| Figura 8 - Esquema do processo de produção de pasta solúvel da Caima: lavagem da pasta [34] | 21 |
| Figura 9 – Reator usado para simular o processo de extração alcalina em laboratório: a) vaso e veio de agitação com termopar e medidor de pressão; b) pás de agitação; c) veio de agitação; d) reator em funcionamento..... | 22 |
| Figura 10 - Concentração molar da solução de extração em função da carga alcalina para diferentes consistências de operação | 24 |
| Figura 11 - Reator PARR da série 5100: a) Estrutura de suporte do reator com manta de aquecimento de inox; b) cabeça de agitador e válvulas de abertura e/ou fecho; c) medidor de pressão; d) controlador PID 4848..... | 25 |
| Figura 12 – Reator büchi AG: a) e b) montagem experimental do reator; c) vaso de vidro/metálico do tipo 2; controladores de temperatura e pressão bds.sc..... | 26 |
| Figura 13 - Montagem experimental usada na determinação da viscosidade da pasta pelo método SCAN | 29 |
| Figura 14 - Reação da lenhina presente na pasta com o permanganato na análise do índice micro-kappa [29] | 32 |
| Figura 15 - Desidratação da xilose em furfural (adaptado de [40]) | 33 |
| Figura 16 - Montagem experimental da determinação do teor de pentosanas | 34 |
| Figura 17 - Aparelhos utilizados na medição da Carência Química de Oxigênio: a) Termostato de elevada temperatura HT 200 S da HACH; b) Espectrofotômetro DR 3900 com tecnologia RFID da HACH..... | 38 |
| Figura 18 - a) Unidade de extração Soxhlet 8000; b) tubos de extração; c) Banho de água quente. | 39 |
| Figura 19 - Valores de viscosidade intrínseca relativa às diferentes pastas obtidas após extração alcalina a 90°C, com 4 % de consistência, para diferentes cargas alcalinas..... | 41 |

| | |
|--|----|
| Figura 20 - Valores relativos às resistências alcalinas a 10 e 18% e correspondente alfa-celulose calculada, para pastas após extração alcalina a 90°C, com diferentes cargas de NaOH para uma consistência de 4%..... | 42 |
| Figura 21 - Índices micro-kappa relativos às pastas após extração alcalina realizadas a 90°C, 4% de consistência, com tempo de residência de 60 minutos..... | 42 |
| Figura 22 - Valores de micro kappa obtidos para as extrações alcalinas a diferentes cargas de NaOH para a temperatura de 90°C, durante 60 minutos | 43 |
| Figura 23 - Carência Química de Oxigênio das soluções após saída de extração alcalina, usando diferentes cargas de NaOH a 90°C e 4% de consistência..... | 43 |
| Figura 24 - Teores de resistência alcalina às soluções de 10 e 18% em NaOH em função da temperatura de operação, usando um carga de 200 kg NaOH.tOD ⁻¹ e uma consistência de 4% 46 | |
| Figura 25 - α-celulose em função da temperatura, usando a mesma carga alcalina (200 kg NaOH.tOD ⁻¹), uma consistência de 4% e um tempo de residência de 60 minutos..... | 47 |
| Figura 26 - Índice micro-kappa em função da temperatura, tendo em conta a mesma carga alcalina (200 kg NaOH.tOD ⁻¹), uma consistência de 4% e um tempo de residência de 60 minutos | 47 |
| Figura 27 - Carência Química de oxigênio relativa às extrações alcalinas efetuadas a diferentes temperaturas, com uma carga de 200 kg NaOH.tOD ⁻¹ , durante 60 minutos a 4% de consistência | 48 |
| Figura 28 - Valores de CQO obtidos para as extrações alcalinas realizadas Às diferentes consistências, operando com uma carga de 200 kg NaOH.tOD ⁻¹ e a 90°C..... | 50 |
| Figura 29 - Impacto de cada variável estudada no teor de alfa-celulose da pasta obtida por extração alcalina | 50 |
| Figura 30 - Viscosidade intrínseca referente às diferentes etapas de branqueamento analisadas | 53 |
| Figura 31 - Teor de alfa-celulose da pasta nas diferentes etapas de branqueamento analisadas | 53 |
| Figura A. 1 - Relação entre a viscosidade intrínseca da pasta e a quantidade de químicos aplicada nos estágios de branqueamento ^(aplicado de [27]) | 61 |
| Figura A. 2 - Grau de polimerização e peso molecular vs viscosidade SCAN: Eq. (1) sugerida por Evans e Wallis (1987) e Eq. (2) sugerida por Marx Figini (1978) e Gruber (1981) ^(adaptado de [27]) | 61 |
| Figura A. 3 - Comportamento generalizado do brilho e da quantidade de lenhina em função da carga química aplicada nos estágios de branqueamento ^[27] | 61 |

| | |
|--|----|
| Figura B. 1 - Valores de viscosidade intrínseca médios obtidos por análise às pastas produzidas na Caima durante o ano de 2018 e o mês de Março de 2019 | 63 |
| Figura B. 2 - Valores de índice micro-kappa médios após as diferentes etapas de branqueamento, relativos ao ano de 2018 e ao mês de Março de 2019 | 63 |
| Figura B. 3 - Teores médios de resistência alcalina à solução de 10 e 18% (m/v) de NaOH e alfa-celulose, relativos à pasta branqueada na Caima no mês de Março de 2019 | 63 |
| Figura B. 4 - Teor de pentosanas médio das pastas produzidas na Caima no ano 2018, relativo às diferentes etapas de branqueamento | 64 |
| Figura B. 5 - Massa solúvel em acetona média longo da sequência de branqueamento relativa às pastas produzidas na Caima no ano 2018 | 64 |
| Figura B. 6 - Brancura média da pasta ao longo da sequência de branqueamento relativa às pastas produzidas na Caima no ano 2018 | 64 |
| Figura B. 7 - Valores de CQO do licor alcalino fraco relativo ao processo da Caima entre Janeiro e Junho de 2019..... | 65 |
| Figura F. 1 - Viscosidade intrínseca da pasta após extração alcalina, operando a diferentes temperaturas, com carga de 200 kg NaOH.tOD ⁻¹ e um tempo de residência de 60 minutos | 83 |
| Figura F. 2 - Viscosidade intrínseca da pasta nas diferentes etapas de branqueamento analisadas após simulação em reator | 84 |
| Figura F. 3 - Resistência alcalina à solução de 18% de NaOH em função da temperatura, usando a mesma carga alcalina (200 kg NaOH.tOD ⁻¹), uma consistência de 4% e um tempo de residência de 60 minutos..... | 84 |
| Figura F. 4 - Resistência alcalina à solução de 18% em NaOH obtida nas diferentes etapas de branqueamento simuladas em reator, a 4% de consistência | 84 |
| Figura F. 5 - Resistência alcalina à solução de 10% de NaOH em função da temperatura, usando a mesma carga alcalina (200 kg NaOH.tOD ⁻¹), uma consistência de 4% e um tempo de residência de 60 minutos..... | 85 |
| Figura F. 6 - Resistência alcalina à solução de 10% em NaOH obtida nas diferentes etapas de branqueamento simuladas em reator, a 4% de consistência..... | 85 |
| Figura F. 7 - Solubilidade alcalina em função da temperatura, tendo em conta extrações realizadas com a mesma carga alcalina (200 kg NaOH.tOD ⁻¹) e a mesma consistência (4%) | 86 |
| Figura F. 8 - Solubilidade Alcalina da pasta nas diferentes etapas de branqueamento analisadas após simulação em reator | 87 |

| | |
|---|----|
| Figura F. 9 - Índice micro-kappa correspondente às diferentes etapas de branqueamento simuladas em reator, a 4% de consistência | 87 |
| Figura F. 10 - Teor de pentosanas da pasta em função da temperatura, tendo em conta extrações com a mesma carga alcalina (200 kg NaOH.tOD ⁻¹), uma consistência de 4% e um tempo de residência de 60 minutos..... | 87 |
| Figura F. 11 - Teor de pentosanas correspondente às diferentes etapas de branqueamento simuladas em reator, a 4% de consistência | 88 |
| Figura F. 12 - Carência Química de Oxigénio relativa às soluções de saída do reator após extração alcalina em função da temperatura de operação, efetuadas à mesma carga alcalina (200 kg NaOH.tOD ⁻¹), consistência (4%) e tempo de residência (60 minutos)..... | 88 |
| Figura F. 13 - Massa solúvel em acetona obtida para as pastas inicial e final, na realização da sequência completa de branqueamento simulada em reator..... | 88 |
| Figura F. 14 - Reatividade da pasta inicial e após a realização da sequência completa de branqueamento simulada em reator | 89 |
| Figura F. 15 - Brancura ISO determinada pelo espectrofotómetro da Konica Minolta para as pastas à saída das etapas de lavagem ácida e peróxido de hidrogénio | 89 |
| Figura F. 16 - Brancura (método da Caima) obtida na análise da pasta antes e após a sequência de branqueamento | 89 |
| Figura G. 1 - Impacto de cada variável de operação da extração alcalina nos diferentes parâmetros de controlo: a) viscosidade intrínseca da pasta; b) R ₁₈ ; c) R ₁₀ | 93 |
| Figura G. 2 - Impacto de cada variável de operação da extração alcalina nos diferentes parâmetros de controlo: a) índice micro-kappa; b) S ₁₀ ; c) S ₁₈ | 93 |
| Figura G. 3 - Impacto de cada variável de operação da extração alcalina nos diferentes parâmetros de controlo: a) Carência Química de Oxigénio; b) Teor de pentosanas | 93 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Bases catiónicas, reagentes ativos e temperaturas usadas nos diferentes cozimentos ao sulfito ^[23] | 13 |
| Tabela 2 - Agentes de branqueamento mais utilizados e respectivas abreviatura e fórmula química (adaptado de [3]) | 15 |
| Tabela 3 - Estágios com carga de reagentes mais comuns no processo de branqueamento ^[30] | 16 |
| Tabela 4 - Resumo das condições de operação utilizadas atualmente na Caima ^[25] | 18 |
| Tabela 5 - Parâmetros de qualidade da pasta solúvel consoante a sua aplicação (adaptado de [20],[35]) | 20 |
| Tabela 6 - Condições processuais gerais relativas às extrações alcalinas realizadas no reator piloto..... | 23 |
| Tabela 7 - Condições de operação usadas nas etapas de deslenhificação com oxigénio, lavagem ácida e branqueamento com peróxido de hidrogénio na sequência completa realizada em reator | 25 |
| Tabela 8 - Parâmetros de qualidade relativos à pasta DPA-928 | 40 |
| Tabela 9 - Parâmetros de qualidade relativos às pastas obtidas por extração alcalina a 90°C, com 120 minutos de residência (B_400.4), e a 105°C, com um tempo de residência de 60 minutos e 4% de consistência (C_200.4 e C_400.4)..... | 44 |
| Tabela 10 - Parâmetros de qualidade relativos à pasta obtida por extração alcalina a 120°C, com um tempo de residência de 60 minutos e um volume de solução de 500 mL (D_200.4)..... | 46 |
| Tabela 11 - Parâmetros de qualidade relativos às pastas obtidas por extração alcalina com consistências de 6 e 8%, usando uma temperatura de 90°C e uma carga de 200 kg NaOH·tOD ⁻¹ | 49 |
| Tabela 12 - Condições de operação da etapa de extração alcalina otimizadas..... | 51 |
| Tabela 13 - Parâmetros de controlo de qualidade da pasta após sequência total de branqueamento em reator..... | 52 |
| Tabela B. 1 - Condições processuais adotadas pela Caima nas diferentes etapas de branqueamento, no início deste trabalho | 62 |
| Tabela B. 2 - Perfil de qualidade da folha produzida na Caima (valores médios de 2018)..... | 62 |
| Tabela C. 1 - Massa de pasta seca a usar nas diferentes gamas de viscosidades esperadas ^[36] .. | 66 |
| Tabela C. 2 - Valores de $[\eta]_c$ correspondentes a diferentes viscosidades relativas (η_{rel}) ^[36] | 66 |
| Tabela C. 3 - Fator de correção (P) em função da percentagem de permanganato de potássio utilizado na titulação da determinação do índice micro-kappa ^[38] | 67 |

| | |
|---|----|
| Tabela C. 4 - Coeficiente de correção da temperatura na determinação do índice micro-kappa ^[38] | 68 |
| Tabela C. 5 - Gamas relativas à escolha de tubos de COD tendo em conta a gama de concentração da amostra ^[43] | 68 |
| Tabela D. 1 - Concentrações molares correspondentes às diferentes cargas de hidróxido de sódio, considerando diferentes consistências de operação..... | 70 |
| Tabela E. 1 - Condições de operação relativos às extrações alcalinas realizadas em reator: pasta inicial, volume de solução, tempo de residência da mistura no reator e consistência | 73 |
| Tabela E. 3 - Valores relativos à determinação da viscosidade intrínseca..... | 74 |
| Tabela E. 4 - Valores relativos ao cálculo da resistência alcalina à solução de 18% (m/v) de NaOH efetuada às diferentes pastas analisadas | 75 |
| Tabela E. 5 - Valores relativos ao cálculo da resistência alcalina à solução de 10% (m/v) de NaOH efetuada às diferentes pastas analisadas | 76 |
| Tabela E. 6 - Valores intermédios de determinação do índice micro-kappa das pastas analisadas | 77 |
| Tabela E. 7 - Valores relativos ao cálculo da alfa-celulose das diferentes pastas analisadas | 77 |
| Tabela E. 8 - Valores relativos aos cálculos do teor em pentosanas das diversas pastas analisadas | 78 |
| Tabela E. 9 - Valores intermédios relativos à análise da Carência Química de Oxigénio | 80 |
| Tabela E. 10 - Valores relativos à análise da viscosidade intrínseca da pasta após as etapas de lavagem ácida (A) e peróxido de hidrogénio (P) na sequência total de branqueamento simulada em reator | 80 |
| Tabela E. 11 - Valores referentes à determinação da resistência alcalina à solução de 18% (m/v) de NaOH da pasta após sequência total de branqueamento simulado em reator | 80 |
| Tabela E. 12 - Valores relativos à determinação da resistência alcalina à solução de 10% (m/v) de NaOH da pasta após sequência de branqueamento total simulado em reator | 81 |
| Tabela E. 13 - Valores relativos à determinação do teor de alfa-celulose da pasta após sequência total de branqueamento simulada em reator | 81 |
| Tabela E. 14 - Valores associados ao cálculo do teor de pentosanas da pasta após sequência total de branqueamento simulado em reator..... | 81 |
| Tabela E. 15 - Valores relativos à determinação da massa solúvel em acetona da pasta inicial, após cozimento (prensa DPA-928) | 81 |

| | |
|--|----|
| Tabela E. 16 - Valores relativos à determinação da massa solúvel em acetona na pasta após sequência total de branqueamento simulada em reator | 82 |
| Tabela E. 17 - Valores intermédios aos cálculos relativos à reatividade da pasta inicial (DPA-928) e após sequência total de branqueamento simulada em reator (P)..... | 82 |
| Tabela F. 1 - Quantidades mássicas de pasta, massa de NaOH, pH final, teor de massa seca da pasta à saída do reator e rendimento associados a cada extração alcalina efetuada ao longo do trabalho | 83 |
| Tabela G. 1 - Impacto das diferentes variáveis de operação estudadas no valor da alfa-celulose da pasta, determinado pela análise da variância (ANOVA) | 90 |
| Tabela G. 2 - Impacto das diferentes variáveis de operação estudadas no valor da viscosidade intrínseca, determinado a partir da análise da variância (ANOVA) | 90 |
| Tabela G. 3 - Impacto das variáveis de operação estudadas na resistência alcalina à solução de 18% de NaOH, determinado a partir da análise da variância (ANOVA)..... | 91 |
| Tabela G. 4 - Impacto das variáveis de operação estudadas na resistência alcalina à solução de 10% de NaOH, determinado tendo em conta a análise da variância (ANOVA)..... | 91 |
| Tabela G. 5 - Impacto das diferentes variáveis de operação estudadas no valor do índice micro-kappa, determinado a partir da análise da variância (ANOVA) | 91 |
| Tabela G. 6 - Impacto das variáveis de operação estudadas no valor da solubilidade à solução de 18% de NaOH, determinado a partir da análise da variância (ANOVA)..... | 91 |
| Tabela G. 7 - Impacto das variáveis de operação estudadas na solubilidade à solução de 10% de NaOH, determinado a partir da análise da variância (ANOVA)..... | 92 |
| Tabela G. 8 - Impacto das variáveis de operação estudadas no teor de pentosanas, determinado a partir da análise da variância (ANOVA) | 92 |
| Tabela G. 9 - Impacto das variáveis de operação estudadas na carência química de oxigénio das soluções de saída da extração alcalina, determinado a partir da análise da variância (ANOVA) | 92 |

Nomenclatura

| | | |
|---|---|------------------------|
| A | Etapa de lavagem ácida do processo de branqueamento | [-] |
| ANOVA | Análise de variância | [-] |
| B _R | Quantidade de celulose regenerada | [-] |
| c | Concentração da solução | [g·mL ⁻¹] |
| C | Estágio de cloro | [-] |
| C _{dicromato} | Concentração do dicromato de potássio | [mol·L ⁻¹] |
| C _{FAS} | Concentração da solução de sulfato ferroso amoniacal | [mol·L ⁻¹] |
| C _{Na₂S₂O₃} | Concentração da solução de tiosulfato de sódio | [mol·L ⁻¹] |
| CED | Cupri-etileno-diamina | [-] |
| CEPI | Confederação Europeia da Indústria de Papel | [-] |
| CMC | Carboximetilcelulose | [-] |
| CQO | Carência Química em Oxigénio | [-] |
| CTMP | Pasta químico-termomecânica | [-] |
| C _{tiosulfato} | Concentração da solução de tiosulfato de sódio | [mol·L ⁻¹] |
| D | Estágio de dióxido de cloro | [-] |
| D _R | Quantidade de dicromato de potássio | [mol] |
| e ⁻ | Elétrão | [-] |
| E | Etapa de extração alcalina | [-] |
| E _H | Extração alcalina com hipoclorito | [-] |
| E _O | Etapa de extração alcalina com introdução de oxigénio no processo de branqueamento | [-] |
| E _{OP} | Etapa de extração alcalina com introdução de oxigénio e peróxido de hidrogénio no processo de branqueamento | [-] |
| E _P | Extração alcalina com adição de peróxido de hidrogénio | [-] |
| ECF | Métodos de branqueamento livres de cloro elementar | [-] |
| EDTA | Ácido etilenodiamino tetra-acético | [-] |
| f | Fator de correção da concentração da solução de tiosulfato de sódio | [-] |
| F | Fator de correção para se obter um consumo de 50% de tiosulfato de sódio | [-] |
| FAS | Solução de sulfato ferroso amoniacal | [-] |
| h | Constante do viscosímetro | [s ⁻¹] |

| | | |
|--------------------------------|---|------------------------|
| H | Etapa de hipoclorito de sódio | [-] |
| IK | Índice micro-kappa | [-] |
| ISO | Sistema Internacional de normalização | [-] |
| KCl | Cloreto de potássio | [-] |
| $m_{\text{água}}$ | Massa total de água presente na pasta | [g] |
| $m_{\text{água adicionar}}$ | Massa de água a adicionar à pasta | [g] |
| $m_{\text{água necessária}}$ | Massa de água necessária para a realização do processo | [g] |
| m_{branco} | Massa de pasta extraída no ensaio em branco | [g] |
| m_{conjunto} | Massa do conjunto do cadinho filtrante e papel de alumínio | [g] |
| $m_{\text{extraída}}$ | Massa de pasta extraída | [g] |
| m_{final} | Massa do prato de alumínio após secagem na estufa | [g] |
| $m_{\text{fração insolúvel}}$ | Massa de fração insolúvel de pasta em solução alcalina | [g] |
| m_{pasta} | Massa de pasta | [g] |
| $m_{\text{pasta seca}}$ | Massa da pasta seca usada no ensaio | [g] |
| $m_{\text{pasta húmida}}$ | Massa de pasta húmida | [g] |
| $m_{\text{pasta húmida+saco}}$ | Massa do conjunto da pasta húmida e saco de amostra | [g] |
| m_{saco} | Massa do saco de amostras | [g] |
| $m_{\text{H}_2\text{O}_2}$ | Massa de peróxido de hidrogénio | [g] |
| m_{NaOH} | Massa de hidróxido de sódio | [g] |
| m/v | Massa por cada unidade de volume | [g·L ⁻¹] |
| M | Molalidade | [mol·L ⁻¹] |
| N | Normalidade | [g·L ⁻¹] |
| N_{FAS} | Normalidade da solução de FAS da análise de alfa-celulose | [g·L ⁻¹] |
| N_{TS} | Normalidade da solução de tiosulfato de sódio | [-] |
| O | Etapa de deslenhificação com oxigénio | [-] |
| $\text{pH}_{\text{inicial}}$ | pH da solução antes de ser introduzida no reator | [-] |
| pH_{final} | pH da solução após estágio simulado em reator | [-] |
| P_{IK} | Consumo de permanganato de potássio referido a uma solução de 0,1 N | [L] |
| P_1 | Diferença de massas do erlenmeyer | [g] |
| P_2 | Diferença de massas do balão volumétrico | [g] |
| Q | Estágio com quelante | [-] |
| rpm | Rotações por minuto | [-] |

| | | |
|-------------------|--|-------|
| R_{10} | Resistência alcalina à solução de 10% de NaOH | [-] |
| R_{18} | Resistência alcalina à solução de 18% de NaOH | [-] |
| S_{10} | Solubilidade à solução de 10% de NaOH | [%] |
| S_{18} | Solubilidade à solução de 18% de NaOH | [%] |
| SO_2^{comb} | Dióxido de enxofre combinado | [-] |
| SO_2^{livre} | Dióxido de enxofre livre | [-] |
| SO_2^{total} | Dióxido de enxofre total | [-] |
| $SO_2^{v. livre}$ | Dióxido de enxofre verdadeiramente livre | [-] |
| SQ_{carga} | Soma dos quadrados relativa à carga alcalina aplicada | [-] |
| SQ_i | Soma dos quadrados relativa a i | [-] |
| SQ_{Temp} | Soma dos quadrados relativa à temperatura de operação | [-] |
| SQ_{tempo} | Soma dos quadrados relativa ao tempo de residência | [-] |
| SQ_{TOTAL} | Soma dos quadrados total | [-] |
| $t_{médio}$ | Tempo de escoamento médio | [s] |
| $t_{residência}$ | Tempo de residência | [min] |
| tOD | Tonelada de pasta | [ton] |
| T | Temperatura | [°C] |
| T_{IK} | Fator de correção da temperatura | [-] |
| $T_{pH\ inicial}$ | Temperatura relativa à medição do pH da solução inicial | [°C] |
| $T_{pH\ final}$ | Temperatura relativa à medição do pH da solução final | [°C] |
| $T_{5\ min}$ | Temperatura da solução aos 5 minutos de análise | [°C] |
| TCF | Métodos de branqueamento livres de cloro | [-] |
| TMP | Pasta termomecânica | [-] |
| TMS | Teor de Massa Seca | [%] |
| $V_{água}$ | Volume de água adicionada | [L] |
| V_{branco} | Volume de titulante usado para o ensaio em branco | [L] |
| $V_{dicromato}$ | Volume de dicromato de potássio adicionado | [L] |
| V_{ensaio} | Volume de titulante usado na titulação do ensaio | [L] |
| $V_{filtrado}$ | Volume de filtrado | [L] |
| $V_{solução}$ | Volume de solução | [L] |
| $V_{tiossulfato}$ | Volume de tiossulfato de sódio adicionado | [L] |
| $V_{CED(1N)}$ | Volume de solução de cupri-etileno-diamina usada no ensaio | [L] |
| $V_{Na_2S_2O_3}$ | Volume de tiossulfato de sódio | [L] |

| | | |
|--|--|-------------------------------------|
| $V_{50/50}$ | Volume de solução de CED e água (1:1) | [L] |
| Z | Estágio de ozono | [-] |
| $\%_{\text{H}_2\text{O}_2}$ | Percentagem de peróxido de hidrogénio na mistura de reação | [%] |
| $\%_{\text{NaOH}}$ | Percentagem de hidróxido de sódio na mistura de reação | [%] |
| α -celulose | Alfa-celulose | [-] |
| β -celulose | Beta-celulose | [-] |
| $\rho_{\text{H}_2\text{O},25^\circ\text{C}}$ | Densidade da água a 25°C | [g·cm ⁻³] |
| η_{rel} | Viscosidade relativa | [-] |
| η | Viscosidade intrínseca | [cm ³ ·g ⁻¹] |

1. Enquadramento

A Caima^[1] – Indústria de Celulose, S.A. foi fundada em 1888, tendo sido inicialmente denominada de “The Caima Timber Estate & Wood Pulp Companie, Lda”. No início, a fábrica instalada nas margens do rio Caima, em Albergaria, produzia pasta de papel por meio do processo bissulfito de cálcio, a partir de madeira de pinheiro. Mais tarde, foi construída a fábrica instalada em Constância (onde atualmente permanece), a qual foi inaugurada no ano de 1962. Esta produzia apenas pasta de eucalipto branqueada, por meio do processo do sulfito de cálcio, até ao ano de 2011, quando passou a produzir também pasta solúvel pelo processo de bissulfito de magnésio. A partir do ano 2015, a fábrica passou a produzir exclusivamente pasta solúvel, aquando do arranque do novo processo de branqueamento. Atualmente, a Caima pertence ao grupo Altri, produtor europeu de pasta de eucalipto branqueada, o qual possui uma capacidade anual superior a 1 milhão de toneladas. Para além da Caima, o grupo possui mais duas fábricas em Portugal – a Celbi e a Celtejo.

Um dos principais fatores de avaliação da pasta solúvel é a quantidade de celulose presente, denominada de α -celulose. Atualmente, os principais clientes da Caima são os produtores têxteis de viscose, que procuram teores de α -celulose que rondam os 91%. No entanto, outras aplicações necessitam de teores acima de 92%, sendo necessário otimizar as etapas de cozimento e branqueamento de forma a obter estes valores.

A sequência de branqueamento a operar na empresa atualmente é E_{OP}-O-P (extração alcalina, deslenhificação com oxigénio e branqueamento com peróxido de hidrogénio). No entanto, visando o aumento da qualidade da pasta produzida, foi proposta uma nova sequência, E_{OP}-O-A-P, com a introdução da etapa de lavagem ácida (A) após a deslenhificação com oxigénio. Esta tem como principal objetivo o aumento da pureza da pasta, com extração de oxalatos, químicos residuais e elementos não processuais como cálcio. Neste seguimento, foi proposto otimizar as diferentes etapas do processo de branqueamento, nomeadamente a etapa de extração alcalina, tendo em vista o aumento do teor de α -celulose da pasta, para valores iguais ou superiores a 93%, de forma a diversificar as suas aplicações.

No primeiro capítulo é feita uma breve introdução teórica acerca do tema, passando para a revisão bibliográfica, onde são descritos aspetos fundamentais da produção de pasta celulósica, nomeadamente da pasta solúvel. Segue-se a descrição das análises laboratoriais usadas na caracterização das pastas e, por fim, é feita a análise dos resultados obtidos.

2. Introdução teórica

Até ao século XIX, o fabrico de pasta para papel^{[2][3]} tinha como base a produção de pasta de trapos de linho, cânhamo ou algodão, através de processos de maceração ou de fermentação. Naquela época, com o aumento da utilização deste produto, os papeleiros começaram a introduzir outro tipo de materiais na produção de papel, como bambu, urtigas e madeira de pinho. Com o aumento da produção, a madeira proveniente de diferentes espécies^[4] começou a ser bastante usada, uma vez que é relativamente fácil de obter em grandes quantidades e permite produzir pastas de elevada qualidade. Isto permitiu desenvolver diferentes processos para produzir papel à escala industrial e aumentar a produção. Para além disto, os avanços tecnológicos observados nos séculos XIX e XX permitiram desenvolver e inovar a produção de pasta, passando os processos a ser totalmente automatizados. Todas as etapas da produção foram otimizadas, tendo aumentado a velocidade e a produtividade do processo, bem como a qualidade dos produtos.

De uma forma geral, o processo de produção da pasta celulósica^[5] é traduzido na quebra das ligações dentro da estrutura da madeira, mecânica ou quimicamente. Desta forma, as pastas podem ser divididas em três categorias consoante o processo adotado: mecânicas, semi-químicas e químicas. Atualmente, a maioria das pastas celulósicas é produzida por meio de ações químicas^[3], onde há dissolução dos compostos da madeira, que permitem produzir pastas de elevada qualidade. Para além disto, hoje em dia, a indústria da pasta e do papel engloba, não só a produção de pasta de papel, mas também a produção de pasta solúvel. Estas distinguem-se na sua composição, uma vez que são aplicadas em diferentes áreas. A pasta de papel destina-se à produção de jornais, papel de impressão, papel *tissue*, entre outros, e a pasta solúvel é usada na indústria química. Em ambos os casos, o principal objetivo passa pela remoção da lenhina e dos extratáveis da madeira, de forma a preservar o máximo possível de celulose e hemiceluloses, garantindo assim a sua adequabilidade aos diferentes produtos. Desta forma, o processamento é feito com vista no produto, sendo distintas as condições de operação adotadas.

Em 2018, a indústria da pasta e do papel foi avaliada em cerca de 382 mil milhões de dólares^[6], sendo esperado que continue a expandir, prevendo-se que chegue às 490 milhões de toneladas de produção^[7] em 2020. No entanto, este segmento da indústria química tem sofrido algumas alterações nos últimos anos, tendo sido notada uma redução da procura do papel de impressão e escrita. Atualmente, maioria da pasta de papel consumida é destinada às

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

embalagens^[8] (55%), seguindo-se o papel de impressão e escrita (26%) e ao papel *tissue* (8%). Na Europa, esta indústria tem um volume de negócios de cerca de 82 bilhões de euros, adicionando 19 bilhões de euros ao PIB da União Europeia. De uma forma geral, o norte da América detém cerca de 35,6% da produção mundial^[9], seguido pela Ásia (com 21,5%) e pelos países incluídos na CEPI (Confederação Europeia da Indústria de papel). Já a secção do mercado referente à pasta solúvel tem vindo a crescer desde o início do século XXI, onde eram produzidas cerca de 3,2 milhões de toneladas de pasta por ano. Em 2017, a produção chegou às 8 milhões de toneladas^{[10],[11]}, sendo esperado um crescimento de 4,4% até 2025. Apesar de representar apenas 2% da pasta produzida pela indústria da pasta e do papel a nível mundial^[3], este segmento tornou-se bastante importante na indústria, uma vez que é precursor de diferentes produtos químicos de elevada importância, como é o caso da celulose regenerada (*viscose*). Atualmente, cerca de 63% da pasta solúvel produzida no mundo é destinada à produção de *viscose*^[12] – Figura 1 –, sendo produzidas pastas com elevados níveis de alfa-celulose e teores de cinza e cálcio muito reduzidos para esta aplicação.

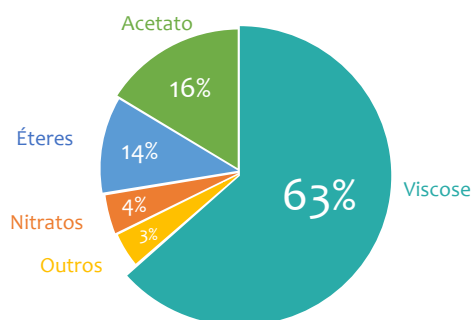


Figura 1 - Distribuição de produção de derivados da pasta solúvel (adaptado de [12])

Os atuais líderes mundiais de produção de pasta solúvel (Sappi, Aditya Birla, Lenzing, Sun Paper, Bracell e Rayonier) detêm 55,5% da produção mundial^[10], que se traduz em cerca de 4,4 milhões de toneladas de pasta. Por outro lado, analisando os valores correspondentes ao consumo de pasta solúvel por áreas geográficas é esperado um aumento gradual de produção de *viscose* na China. Este país é o principal consumidor e importador deste produto químico, apresentando uma taxa de dependência de importações de 59,3%. Assim, é esperado que as empresas consumidoras de pasta solúvel com fábricas neste país reduzam as suas importações e comecem a criar novas fábricas ou outras soluções para obter a sua matéria-prima a preços mais reduzidos.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Matéria-prima da pasta celulósica

Atualmente, mais de 90% da pasta virgem produzida provém da madeira^[3], sendo usadas diferentes espécies consoante a localização geográfica e o tipo de pasta produzida. Entre as várias formas de vida das plantas, as árvores são as que apresentam maior tronco, pelo que se tornam mais práticas e rentáveis de usar na obtenção de celulose. As árvores podem ser classificadas em resinosas (gimnospermas) ou folhosas (angiospermas). Ambos os tipos podem ser usados na produção de pastas celulósicas, havendo alterações nos reagentes e quantidades utilizadas, de forma a garantir a adequabilidade dos processos.

As pastas solúveis são produzidas, essencialmente, a partir de espécies folhosas^[13], como a bétula, o eucalipto e a faia. Atualmente, o eucalipto é a espécie mais usada em Portugal, representando cerca de 93,3% da produção total^[11]. Esta espécie pertence à classe das folhosas, sendo o *Eucalyptus globulus*, também conhecido como eucalipto-comum ou eucalipto da tasmânia, o tipo mais usado no nosso país. Este possui um teor de celulose elevado e uma quantidade de lenhina relativamente reduzida, permitindo obter pastas com elevado rendimento sem necessitar de um consumo de agentes de cozimento elevado. Esta espécie começou a ser usada no início dos anos 60 do século passado, tendo como principal vantagem apresentar um ciclo de crescimento muito curto, entre 10 e 15 anos. Isto é bastante interessante, não só a nível financeiro, uma vez que está associado uma produtividade florestal superior e a menores investimentos, mas também a nível ambiental, uma vez que desta forma há mais locais disponíveis para a produção de outros recursos naturais. Para além disso, esta espécie é bastante abundante em Portugal (cerca de 25,8% da área florestal) o que o torna uma excelente escolha.^{[3],[11]}

A nível macroscópico, esta espécie tem uma estrutura similar à maioria das espécies madeiras^[14], com a casca, constituída pela periderme e floema, o câmbio, o borne, o cerne e a medula, tal como pode ser observado na Figura 2. De uma forma mais específica, os componentes da madeira^[15] podem ser divididos em substâncias de baixo peso molecular, onde estão incluídos os extratáveis e os componentes inorgânicos da madeira (também designados de cinzas), e em macromoléculas (polissacarídeos e lenhina). Os polissacarídeos presentes na madeira (designados por holocelulose) são essencialmente celulose, hemiceluloses e pectinas. E por sua vez, as hemiceluloses podem ser divididas em dois grupos: as pentosanas, que

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

englobam as xilanas e as arabinanas, e as hexosanes, onde se encontram as mananas, as galactanas e as glucanas.

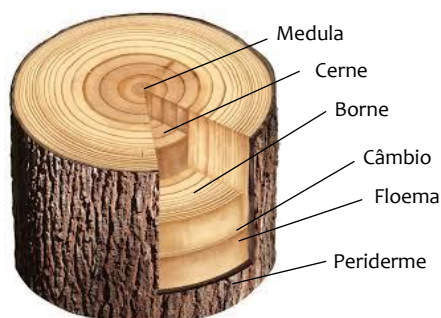


Figura 2 - Estrutura macroscópica da espécie *Eucalyptus globulus* (adaptado de [14])

Os valores relativos dos constituintes da madeira variam consoante a espécie, pelo que é necessário adaptar a quantidade e o tipo de reagentes usados nos processos à matéria-prima usada. As resinosas são conhecidas por conterem menor quantidade de celulose (cerca de 35 a 40%) e maior quantidade de lenhina (entre 26 e 32%) que as árvores folhosas (40 a 53% e 18 a 25%, respetivamente). Desta forma, as folhosas são mais interessantes para a produção de pasta solúvel do ponto de vista dos componentes da madeira. Atendendo aos valores relativos dos constituintes das diferentes espécies folhosas é possível afirmar que a quantidade de celulose na madeira do *Eucalyptus globulus* é bastante elevada, localizando-se entre 48 e 53% do peso seco da madeira^{[3],[16],[17]}. Por sua vez, o conteúdo em hemiceluloses está compreendido entre 20 e 26%, o teor de lenhina entre 20 e 24%, a quantidade de extratáveis entre 1 e 3% e, por fim, as cinzas compreendem um valor entre 0,2 e 0,5%. Já a nível microscópico é possível identificar um arranjo fibro-anatómico^{[3],[15],[17]} (xilema) constituído por três tipos de células: elementos de vaso, parênquima lenhoso e fibras (Figura 3).

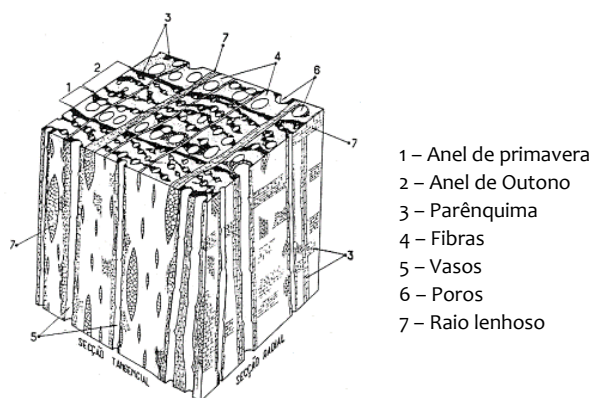


Figura 3 - Estrutura microscópica das espécies folhosas [adaptado de 15]

Os elementos de vaso têm como função transportar fluidos, tendo paredes finas com inúmeros orifícios, que permitem a comunicação entre células. Estas células são ocas, largas e

dispõem-se de maneira a formar longos tubos, estruturando os vasos. Já o parênquima lenhoso designa células com a função de transporte e armazenamento de nutrientes. São geralmente pequenas, finas e agrupam-se em feixes que se dispõem radial ou axialmente. Por fim, as fibras são células mais robustas, que têm função de suporte, sendo alongadas e pontiagudas.

De uma forma mais específica, a madeira possui uma parede celular^{[3],[18]} constituída por fibrilas de celulose, as quais estão imersas numa matriz de lenhina e hemiceluloses. Por sua vez, a parede celular encontra-se dividida em duas camadas: a primária e a secundária. A camada primária é constituída, essencialmente, por polissacarídeos (como celulose, hemiceluloses e pectinas) e por lenhina. Por sua vez, a camada secundária, que é bastante mais espessa que a primária, contém polissacarídeos (celulose e hemiceluloses), sendo constituída por duas sub-camadas finas e uma sub-camada mais grossa. Já a lamela média, que se encontra no espaço intercelular, permite a ligação entre células, sendo constituída por lenhina.

3.1.1. Celulose

A celulose^{[19],[20]} é um composto orgânico sólido, insolúvel em água e em solventes orgânicos comuns, mas solúvel em alguns líquidos apróticos e próticos polares. Definida como um polímero sindiotático linear, a celulose é incolor, inodora e não tóxica. Este polímero pode ser obtido a partir de diversas fontes, como o algodão e a madeira, sendo as fibras de celulose distintas consoante a sua proveniência. A sua purificação é feita através da combinação de etapas de triagem mecânica (usadas para remover impurezas densas) e de tratamento alcalino. Esta última etapa tem como função a eliminação de proteínas, ceras, pectinas e outros polissacarídeos, sendo geralmente seguida por um processo de branqueamento.

A celulose^{[3],[16],[19]} é constituída por unidades de β -D-glicopiranoose, como apresentado na Figura B. 2, que se unem por ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4), formando um polímero com a fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n representa o grau de polimerização. Para além destas ligações intermoleculares, há também presença de interações intermoleculares com outras cadeias geralmente do tipo α -(1 \rightarrow 4). No entanto este tipo de ligação é bastante mais fraco que as ligações glicosídicas estabelecidas entre as unidades básicas. Desta forma, são estabelecidas interações fortes entre diferentes planos, através de forças de *Van der Waals*, originando assim a estrutura cristalina designada por celulose I β na madeira.

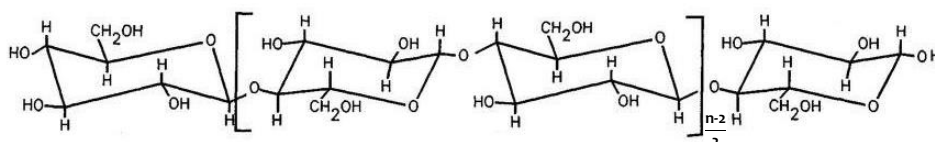


Figura 4 - Estrutura representativa do polímero de celulose (adaptado de [16])

Como resultado das ligações glicosídicas há repetição da unidade básica do polímero, neste caso a celobiose, a qual é constituída por um terminal redutor e um terminal não-redutor. Cada unidade de celobiose possui grupos hidroxilo nas posições 2, 3 e 6, os quais podem sofrer as reações típicas dos álcoois primários e secundários. A ligação entre os dois terminais resulta então da ligação entre os grupos hidroxilo dos carbonos 1 e 4, havendo libertação de uma molécula de água. [3],[20]

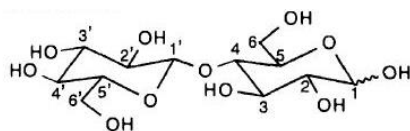


Figura 5 - Estrutura unidade regular (celobiose) [18]

As cadeias de celulose têm uma forte tendência a formar unidades estruturais ordenadas, devido à sua constituição química e à sua conformação espacial. Os vários tipos de ligações de hidrogénio entre as moléculas resultam numa estrutura complexa[3], que pode sofrer processos químicos e físicos que a alteram. Desta forma, é denominada de celulose nativa (celulose I) o polímero natural, obtido a partir das diferentes fontes descritas anteriormente, e de celulose regenerada (celulose II) o polímero que sofre mercerização ou precipitação em solução. Atualmente é descartada a hipótese de uma conformação linear para ambos os tipos de celulose referidos, sendo a conformação das cadeias determinada pelo comprimento e ângulo das ligações glicosídicas. Para além disto, as ligações de hidrogénio intramoleculares entre O-3-H e O-5' e entre O-2-H e O-6' na celulose I são fundamentais para a estabilidade da cadeia[20], conferindo-lhe rigidez e uma conformação helicoidal. No entanto, é preciso notar que a ordem das macromoléculas na celulose não é uniforme em toda a estrutura, pelo que existem zonas com ordem reduzida, denominadas de amorfas (baixa cristalinidade), e outras zonas com elevada ordem (regiões cristalinas). Desta forma, é seguido o modelo de duas fases, denominado de modelo fibrilar com franjas, onde são distinguidas as regiões cristalinas e amorfas, desprezando as regiões com ordem intermédia.

O grau de cristalinidade[19],[20] da celulose afeta as propriedades físicas e químicas das fibras, afetando assim as características da pasta. De uma forma geral, quanto maior o grau de cristalinidade maior a rigidez, a densidade e a resistência à tração das fibras. Por outro lado, o aumento da cristalinidade tem como consequência a diminuição da reatividade química da pasta e, ainda, a diminuição da capacidade de absorção de solventes. Já o grau de polimerização e a distribuição do tamanho das cadeias são também fatores muito importantes na descrição da estrutura das macromoléculas, nas reações químicas envolvidas e, ainda, nos processos técnicos envolvidos na sua obtenção. O grau de polimerização médio[20] do material celulósico em pasta

solúvel, proveniente de madeira, está na gama dos 600 a 1200, no entanto, neste tipo de material foram obtidas distribuições bimodais (com dois picos distintos). Nos processos de obtenção de celulose, as madeiras requerem um tratamento químico agressivo, de forma a obter uma pasta solúvel de elevada qualidade, pelo que há uma diminuição significativa do grau de polimerização nestas etapas. No entanto, mesmo após as etapas químicas, as pastas solúveis podem conter quantidades residuais de outros polissacarídeos, os quais conseguem influenciar outros processos onde é usada a celulose. Assim, é necessário avaliar a qualidade das pastas, sendo usados diversos critérios nesta análise, variáveis consoante o tipo de produto.

É ainda importante referir que a designação de α -celulose se refere à celulose pura, com grau de polimerização mais elevado. Esta é atacada por ácidos de forma lenta e, ainda, insolúvel em soluções de hidróxido de sódio entre 9,5 e 17,5% (m/v). Após a reação da pasta com a solução de 17,5% em NaOH é possível separar a fração insolúvel (denominada de α -celulose) da fração solúvel por filtração. Por sua vez, a fração solúvel contém a β - e δ -celulose, denominadas de hemiceluloses. Estas podem ser separadas em duas frações por meio da acidificação da solução, que tem como efeito a precipitação da β -celulose.

3.1.2. Lenhina

A lenhina^{[16],[19]} é uma macromolécula formada a partir da polimerização de três monómeros fenilpropanos: o *para*-álcool cumerílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico. O grupo aromático destes álcoois é designado de *para*-hidroxifenilo (tipo H), guaiacilo (tipo G) e seringilo (tipo S), correspondentemente (Figura 6). Este heteropolímero natural, não estereoregular, tem a função de conferir rigidez à parede celular, mantendo as células ligadas entre si. A sua estrutura é ramificada e entrecruzada, sendo formado por ligações do tipo alquilo-alquilo, arilo-arilo e alquilo-arilo.

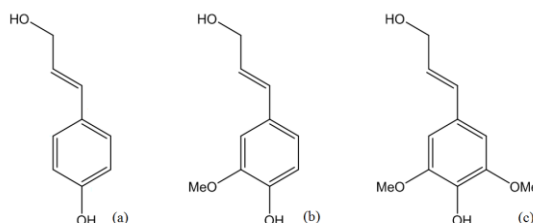


Figura 6 - Estrutura dos monómeros fenilpropanos precursores da estrutura da lenhina^[19]

No geral, há maior quantidade de lenhina nas resinosas^[3], quando comparadas com as árvores folhosas. A lenhina das folhosas contém entre 40 a 80% das unidades S, entre 20 e 60% das unidades G e entre 4 a 10% das unidades H. Já no caso das resinosas, cerca de 95 a 98% da lenhina é composta por unidades G e o restante é composto por unidades H. Seguindo este raciocínio, é de esperar que os dois tipos de árvore também difiram nas quantidades relativas

dos diferentes tipos de ligações existentes na lenhina. O tipo de ligação mais comum em ambas é o β -O-4', entre 40 e 48% para as resinosas e 50 e 60% para as folhosas. No entanto, o segundo tipo de ligação mais comum nas resinosas é a ligação 5-5' (bifenil) – entre 8 e 12% – e nas folhosas é o β - β' (pino/seringoesinol), entre 6 e 10%. Tendo em conta a espécie *Eucalyptus globulus*, existe uma elevada proporção entre unidades S:G:H da lenhina, quando comparada com outras folhosas. Para além disto, esta espécie apresenta lenhina com maior teor de ligações do tipo β -O-4' (quando comparadas com as restantes folhosas), até cerca de 70%^[17], estando a sua quebra associada à despolimerização e dissolução da lenhina durante o cozimento. É ainda importante referir que a lenhina é essencialmente hidrofóbica, pelo que a sua presença inibe a absorção da água e o intumescimento das fibras, o que dificulta a refinação das pastas, sendo a sua remoção essencial na produção de pasta.

3.1.3. Compostos extratáveis

Os compostos extratáveis^{[16],[19],[21]} são componentes de baixo a moderadamente elevado peso molecular que estão relacionados com funções não estruturais da madeira. Estes podem ser solúveis em solventes orgânicos (lipofílicos), onde estão compreendidos os compostos terpénicos, os ácidos gordos e ceras e, ainda, os compostos fenólicos, ou em água (hidrofílicos), como os sacarídeos, peptídeos e sais inorgânicos. Consoante o tipo de composto extratável é associada uma diferente função fisiológica. Estes compostos conferem cor, odor e, ocasionalmente, resistência à decomposição à madeira, diferindo a sua quantidade consoante a espécie. No caso do eucalipto, a espécie *Eucalyptus globulus* é o que possui menor quantidade de compostos fenólicos e ácidos gordos, contendo 1–3% do peso seco da madeira de extratáveis.

3.1.4. Cinzas

Os compostos inorgânicos da madeira^{[15],[22]} são analisados após combustão controlada da madeira (entre 525 e 850°C), sendo denominados também por cinzas. São constituídos essencialmente por iões metálicos de sódio, potássio e cálcio e, também pelos aniões de carbonato, cloro, sulfato, silicato, entre outros. Estes compostos estão presentes na madeira em teores inferiores a 1%, normalmente entre 0,2 e 0,5%. No entanto, podem ser reaproveitados, sendo normalmente adicionados a triglicerídeos de forma a produzir sabonetes, uma vez que as cinzas são bastante alcalinas.

3.2. Produção de pasta celulósica

Como referido anteriormente, as pastas celulósicas podem ser obtidas a partir de diferentes processos, constituídos por etapas distintas^{[3],[23]}. Os processos mecânicos permitem a produção

de pastas com elevado rendimento (entre 80 e 95%), sendo obtido papel com elevada opacidade, suavidade e baixa resistência e brilho. Nos processos mecânicos podem ser distinguidos os processos mecânicos, termomecânicos e químico-termomecânicos. As pastas mecânicas são obtidas moendo a madeira, obtendo uma pasta de materiais ligno-celulósicos. Já a pasta termomecânica (TMP) é obtida por deslenhificação de materiais ligno-celulósicos previamente aquecidos com vapor saturado, sob pressão, sendo obtidos rendimentos entre 92 e 96%. Por sua vez, a pasta químico-termomecânica (CTMP) é obtida por deslenhificação sob pressão, com utilização de poucos produtos químicos, sendo alcançados rendimentos um pouco menores, entre 88 e 95%. Já os processos semi-químicos permitem a produção de pastas com boa rigidez e boa mobilidade, com rendimentos entre 30 e 40%. Nos processos químicos^{[3],[24]} são usados agentes de cozimento a elevadas temperaturas, de forma a facilitar a deslenhificação da madeira, sendo obtidos rendimentos entre 45 e 55%. Estes podem ser classificados em cozimento ao sulfato (também denominado de *kraft*), cozimento ao sulfito e, ainda, cozimentos de soda (os quais são muito menos usados). Atualmente, os processos químicos são os mais usados na produção de pasta celulósica, uma vez que permitem obter pastas com elevado grau de brancura.

3.2.1. Processo químico

De uma forma geral, a produção de pasta celulósica^[3] por processos químicos é feita de acordo com os passos apresentados na Figura 7.

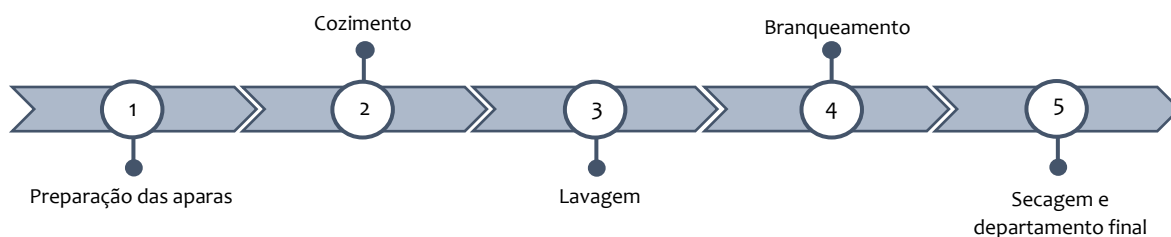


Figura 7 - Etapas de produção química de pasta celulósica

A preparação das aparas^[25] engloba o corte das árvores e a preparação da madeira para os processos de cozimento e branqueamento. Para que estes sejam mais efetivos, eficientes e conduzam a pastas de boa qualidade é necessário garantir um corte e qualidade de estilha o mais homogêneos possíveis. As aparas devem ter um comprimento entre 15 e 25 mm, uma largura de cerca de 20 mm e uma espessura entre 2 e 5 mm, havendo separação por crivagem da estilha que não cumpre estes requisitos. Estilha de maiores dimensões impede a penetração dos agentes de cozimento, aumentando o número de “incozidos” e, por outro lado, aparas de menores dimensões levam a fibras curtas, prejudicando as propriedades mecânicas da pasta.

Por sua vez, as aparas de grandes dimensões retornam ao destroçador e as de pequenas dimensões, denominadas de serradura, são juntas aos resíduos da casca extraídos para posterior queima ou venda. Já as aparas com as dimensões adequadas são armazenadas em pilhas até serem usadas na etapa seguinte (cozimento). Estas pilhas devem ser mantidas ao ar livre, proporcionando o consumo dos extratáveis presentes na madeira por parte de microrganismos.

Segue-se a etapa cozimento^[3], a qual é iniciado pela preparação dos reagentes, que variam consoante o método usado. Nesta etapa as aparas são sujeitas a agentes químicos e a pressões e temperaturas elevadas, de forma a remover os compostos indesejados presentes na madeira, nomeadamente lenhina e hemiceluloses. A lenhina, para além de um composto cromóforo, é o elemento responsável pela estrutura rígida da madeira, sendo o principal componente a eliminar na purificação da celulose. No entanto, este processo não é muito seletivo, havendo degradação de outros compostos da madeira, nomeadamente das hemiceluloses e celulose. A velocidade de deslenhificação da pasta depende essencialmente da temperatura do meio e da concentração dos iões ativos. Desta forma, a velocidade de remoção de lenhina diminui bastante à medida que a concentração da lenhina dissolvida aumenta, sendo possível dividir o processo em 3 etapas: deslenhificação inicial, que se dá durante o aquecimento do meio (remoção de 20 a 30% da lenhina); deslenhificação principal, com remoção até 60% da lenhina presente; e, por fim, a deslenhificação residual, que se dá de forma muito mais lenta (remoção de apenas 5 a 10% da lenhina). Para além disto, existem diferentes métodos de cozimento, classificados consoante o tipo de reagentes ativos usados para degradação da lenhina. O primeiro método de cozimento a ser desenvolvido e patenteado foi o cozimento ao sulfito, seguindo-se o desenvolvimento do processo de cozimento ao sulfato (*kraft*) e outras variações. Após o cozimento é feita a lavagem da pasta, de forma a retirar e aproveitar parte dos reagentes utilizados. Esta etapa pode ser dividida em quatro partes: crivagem (onde há remoção de nós e “incozidos”), lavagem, depuração (onde há remoção de *shives*) e prensagem. Depois, a pasta é encaminhada para o processo de branqueamento, que é dividido em diversas etapas, onde são aplicados agentes deslenhificantes e/ou branqueadores, de forma remover a lenhina residual e a melhorar as propriedades óticas da pasta. Por fim, a pasta é encaminhada para a secagem^[1], onde é formada a folha e retirada grande parte da água, por prensagem e por ação de vácuo. Depois, a folha passa ainda pela secaria, onde há redução da humidade, por meio de ar quente (vapor). Depois de seca, a pasta em forma de “folha gigante” é cortada em folhas mais

pequenas, com dimensões *standard* ou solicitadas pelo cliente, as quais são empilhadas em fardos e embaladas devidamente.

3.2.2. Cozimento ao sulfito

A primeira referência ao processo de cozimento ao sulfito data 1857^{[3],[22]}, pelo trabalho desenvolvido por Julius Roth acerca do tratamento da madeira com ácido sulfuroso. De forma sucinta, o processo de cozimento ao sulfito tem como fim solubilizar a lenhina usando como reagentes o ácido sulfuroso (H_2SO_3), o ião bissulfito (HSO_3^-) e uma base. Inicialmente, os estudos foram baseados em experiências com soluções aquosas de hidrogenossulfito ou bissulfito de cálcio e dióxido de enxofre (SO_2), tendo sido obtidos resultados pouco satisfatórios. Assim, foram testados novos reagentes e mais tarde, foram introduzidas bases catiónicas, como bases de cálcio, magnésio, amónia e sódio, que permitem obter pastas com melhores rendimentos. Atualmente, a base de magnésio é dominante no mercado, uma vez que é mais flexível e mais viável, do ponto de vista de recuperação de energia e de reagentes.

A partir da década de 1940, o processo ao sulfito^{[3],[24]} perdeu a liderança para os processos de cozimento *kraft*, devido à crescente procura de pastas não-branqueadas para produção de embalagens e ao desenvolvimento tecnológico do processo de branqueamento, que permitiu branquear as pastas *kraft* escuras de forma efetiva. No cozimento *Kraft* o pH do licor é alcalino (superior a 13, a 25°C) tendo como reagentes ativos os iões presentes na solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfureto de sódio (Na_2S). Este tipo de pasta apresenta uma resistência bastante superior às pastas de sulfito, possuindo excelentes propriedades mecânicas. Para além disto, o processo não precisa de uma escolha seletiva das espécies, tem tempos de cozimento curtos e possibilita a recuperação de reagentes, pelo que se tornou bastante popular. Atualmente, o cozimento *kraft* é o método mais usado para a produção de pastas celulósicas, com cerca de 90% da produção mundial. Por outro lado, este processo apresenta um teor de celulose menor que a pasta produzida por cozimento ao sulfito e está associado a libertação de odores (devido à libertação de mercaptanos).

De uma forma geral, o processo ao sulfito ácido^[12] envolve o tratamento das aparas de madeira num licor de cozimento a temperaturas entre 100 e 145°C e a pressões desde 500 a 700 kPa. As condições do processo não são constantes, sendo manipuladas de forma a facilitar a abertura das fibras e o intumescimento das aparas, prevenindo danos nas fibras. Normalmente, os rendimentos situam-se entre 40 e 52%, obtendo-se pastas com quantidades de lenhina residual bastante baixas. As pastas obtidas por este processo apresentam também brancura

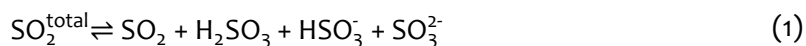
elevada, permitindo a sua utilização noutros processos, mesmo sem passarem pela etapa de branqueamento. Para além disto, estas pastas dão origem a folhas menos porosas, retendo menos água que as pastas *kraft*, o que permite que sejam aplicadas em papéis impermeáveis. Em contrapartida, este processo apresenta algumas desvantagens como a dependência das espécies madeireiras usadas na produção da pasta, uma vez que não pode ser aplicado em todas elas. Para além disto, a recuperação dos agentes de cozimento é bastante difícil e as propriedades mecânicas das pastas obtidas são mais fracas relativamente às pastas *kraft*. No entanto, ao contrário do processo *kraft*, o processo sulfito é caracterizado pela larga gama de pH^{[3],[15]}, entre 1 (para soluções de dióxido de enxofre e água) e 13 (para soluções de sulfito de sódio com hidróxido de sódio livre adicionado). Assim, a deslenhificação depende do pH do licor de cozimento, existindo diferentes classificações dos processos de cozimento ao sulfito. Em meio ácido, o cozimento ao sulfito tem duas denominações diferentes (Tabela 1): bissulfito ácido, quando o valor de pH é extremamente baixo, e bissulfito, quando o pH do meio é um pouco mais elevado mas mantendo-se em meio ácido. Já em meio básico, o processo toma a designação de sulfito alcalino, e em meio neutro o cozimento denomina-se de sulfito neutro.

Tabela 1 - Bases catiónicas, reagentes ativos e temperaturas usadas nos diferentes cozimentos ao sulfito ^[23]

| Classificação do processo | Gama de pH a 25°C | Bases catiónicas | Reagentes ativos | Temperatura (°C) |
|---------------------------|-------------------|--|---|------------------|
| Bissulfito ácido | 1 – 2 | Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ | H ⁺ , HSO ₃ ⁻ | 130 – 140 |
| Bissulfito | 3 – 5 | Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ | H ⁺ , HSO ₃ ⁻ | 150 – 170 |
| Sulfito neutro | 6 – 9 | Na ⁺ , NH ₄ ⁺ | HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻ | 160 – 180 |
| Sulfito alcalino | 10 – 13 | Na ⁺ | SO ₃ ²⁻ , OH ⁻ | 160 – 180 |

3.2.3. Licor de cozimento

Os reagentes utilizados no cozimento são expressos em função da percentagem do dióxido de enxofre presente^{[3],[15]}, o qual pode apresentar-se de diversas formas: dióxido de enxofre dissolvido, ácido sulfuroso (H₂SO₃), bissulfito (HSO₃⁻) e monossulfito (SO₃²⁻). Por outro lado, a composição dos licores de cozimento ao sulfito é caracterizada em termos de SO₂ total, que representa a soma das três formas químicas do dióxido de enxofre, de SO₂ livre, que representa o dióxido de enxofre dissolvido, de SO₂ combinado, que representa o dióxido de enxofre na forma de ião bissulfito ou hidrogenossulfito, e, ainda, de SO₂ verdadeiramente livre, que é dado pela diferença entre o SO₂ livre e combinado – Equações (1) – (4).



Neste tipo de processo, o licor de cozimento é produzido na fábrica através da reação de combustão do enxofre^{[3],[26]}, produzindo SO₂. A reação dá-se a temperaturas muito elevadas (cerca de 1000°C), sendo necessário controlar a quantidade de oxigénio presente, garantindo a oxidação completa do enxofre e prevenindo a formação de SO₃. Tal deve ser evitado uma vez que o SO₃ pode reagir com a água presente na pasta e formar ácido sulfúrico, o qual promove a rápida degradação da celulose. Assim, após a formação do dióxido de enxofre, há um arrefecimento brusco de forma a não favorecer a reação de produção de SO₃. De seguida, o SO₂ segue para a torre de absorção onde há transferência deste composto químico para uma corrente de água. A mistura de SO₂ com água forma ácido sulfuroso que pode ser ainda conjugado com uma base apropriada.

3.2.4. Química do cozimento ao sulfito

As reações do dióxido de enxofre com a lenhina dependem do pH do meio de reação^[3], uma vez que este determina as espécies reativas presentes, bem como a formação de intermediários reativos dentro da molécula de lenhina. No geral, as reações presentes no processo de cozimento ao sulfito são de sulfonação, hidrólise, condensação ou de oxidação-redução. As reações de sulfonação ocorrem, essencialmente, com a lenhina, ocorrendo também com polissacarídeos e produtos de degradação de baixo peso molecular com pH superiores. Por sua vez, as reações de condensação ocorrem principalmente entre unidades de lenhina e intermediários ou extratáveis. Para além da lenhina, as reações de hidrólise ocorrem também com os polissacarídeos, nomeadamente as hemiceluloses. Estas reações são menos seletivas que a sulfonação, no entanto são bastante importantes na clivagem de ligações entre a lenhina e os polissacarídeos. Este tipo de reação tem impacto no peso molecular da lenhina, uma vez que as ligações entre as frações da lenhina de éter benzílico são clivadas em maior extensão. Por sua vez, as reações de oxidação-redução^[27] ocorrem com compostos inorgânicos e com polissacarídeos através de unidades terminais redutoras.

3.2.5. Branqueamento de pastas químicas

Os requisitos de qualidade das pastas celulósicas impostos pelo mercado são bastante elevados. Desta forma, torna-se imprescindível melhorar algumas das propriedades, como a brancura, a limpeza e a pureza química, após o cozimento, uma vez que nesta fase a pasta possui uma cor amarelada e uma grande carga de reagentes. Esta sequência de tratamentos físicos e químicos após o cozimento é denominada de processo de branqueamento, o qual visa melhorar as propriedades óticas da pasta, como a cor, o grau de brancura e a opacidade. Os principais objetivos^[28] desta etapa são remover a lenhina residual, transformar os produtos orgânicos presentes, remover feixes de fibras, promover a limpeza da pasta e, ainda, branquear as fibras. Contudo, o branqueamento deve ser realizado com vista a minimizar a degradação das cadeias de celulose, pelo que cada etapa deve ser otimizada sem comprometer a qualidade do produto final. No caso das pastas químicas há oxidação, degradação e, por fim, eliminação da lenhina presente nas fibras, sendo obtidos valores residuais entre 2 e 4%^{[3],[21]}. A brancura deste tipo de pastas^[29] é obtida através da remoção dos compostos cromóforos (que absorvem radiação com comprimento de onda entre 180 e 780 nm), sendo necessária a intervenção de compostos que os degradem, os agentes de branqueamento. Os agentes mais comuns são apresentados na Tabela 2, sendo o dióxido de cloro, o peróxido de hidrogénio, o ozono e o oxigénio os mais usados a nível industrial. ^{[3],[12],[29]}

Tabela 2 - Agentes de branqueamento mais utilizados e respetivas abreviatura e fórmula química (adaptado de [3])

| Agentes de Branqueamento | Abreviatura do Estágio | Fórmula Química |
|--------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| Ácido Peracético | Paa | CH ₃ COOOH |
| Cloro | C | Cl ₂ |
| Dióxido de Cloro | D | ClO ₂ |
| Hidróxido de Sódio | E | NaOH |
| Hipoclorito de Sódio | H | NaClO |
| Oxigénio | O | O ₂ |
| Ozono | Z | O ₃ |
| Peróxido de Hidrogénio | P | H ₂ O ₂ |
| Quelante | Q | EDTA |
| Ácidos | A | H ₂ SO ₄ /HCl |

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Estes agentes designam-se de seletivos quando degradam os compostos cromóforos, sem que ocorra uma perda significativa da celulose. Consoante a brancura da pasta, esta pode ser classificada de pasta branca (brancura superior a 80%), pasta semi-branca (brancura entre 70 e 80%) e pasta de brancura baixa (brancura menor que 40%). Para além dos estágios apresentados na Tabela 2, podem ser adicionadas algumas cargas de reagentes nas diferentes etapas do branqueamento. Estas adições têm como fim diminuir o consumo de reagentes e aumentar os efeitos do branqueamento^[30]. Alguns exemplos destas etapas são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Estágios com carga de reagentes mais comuns no processo de branqueamento^[30]

| Estágio | Notação | Reagente |
|--|-----------------|--|
| Cloração-Dioxidação (adição sequencial) | D/C | Cl ₂ e ClO ₂ |
| Cloração-Dioxidação (adição simultânea) | C/D | Cl ₂ e ClO ₂ |
| Extração alcalina com oxigénio | (D+C) | Cl ₂ e ClO ₂ |
| Extração alcalina com hipoclorito de sódio | E _O | NaOH e O ₂ |
| Extração alcalina com peróxido de hidrogénio | E _H | NaOH e NaClO |
| Extração alcalina com peróxido de hidrogénio | E _P | NaOH e H ₂ O ₂ |
| Extração alcalina com oxigénio e peróxido | E _{OP} | NaOH, O ₂ e H ₂ O ₂ |

Geralmente, o processo de branqueamento em contínuo é composto por diversas sequências de estágios^{[3],[16],[31]} com diferentes agentes de branqueamento. Inicialmente, o cloro elementar era o agente mais comum, devido à eficácia na deslenhificação e ao seu reduzido custo. No entanto este leva à produção de compostos organoclorados (designados de AOX), os quais são bastante tóxicos, pouco biodegradáveis e apresentam um impacto ambiental negativo pelo que diversos países proibiram o seu uso. Assim, começaram a ser usados novos agentes de branqueamento com cloro, como dióxido de cloro, que ainda são permitidos. No entanto, devido a novas normas ambientais foram desenvolvidos novos processos de branqueamento totalmente livres de cloro. Atualmente as sequências de branqueamento são classificadas em métodos livres de cloro elementar (ECF) – onde podem estar presentes algumas formas de cloro como o dióxido de cloro – ou em métodos totalmente livres de cloro (TCF) – onde não é utilizado qualquer composto clorado. No caso dos métodos TCF é evitada a formação de compostos organoclorados indesejados, o que permite a recuperação total dos filtrados do branqueamento. Algumas das sequências de branqueamento aplicadas ao processo sulfito ácido são: E_{OP}-P-P, D-P-Z-E, E_{OP}-P-E-P, E_{OP}-P-E-P, E_{OP}-O-P.

3.3. Pasta solúvel

Como referido anteriormente, a pasta solúvel refere-se à pasta celulósica com elevado teor de celulose, a qual é usada na produção de diversos produtos^[3], como fibras regeneradas (como por exemplo viscose e Lyocell®), filmes (como celofane), éteres de celulose (como carboximetilcelulose) e ésteres de celulose (como acetatos, butiratos e nitratos), entre outros. Assim, neste tipo de processo tem de ser garantida uma produção de pasta com elevado teor de celulose, um valor mínimo de 91%, com remoção da lenhina residual, hemiceluloses e extratáveis. Os valores de celulose no final do processo, geralmente denominada de α -celulose, situam-se normalmente entre 90 e 96%, dependendo do tipo de cozimento e branqueamento escolhidos, bem como as condições processuais.^{[3],[26]} Como referido anteriormente, a α -celulose é definida como a fração de pasta isolada pelo processo de extração cáustica e, consoante a quantidade deste composto na pasta solúvel, esta é destinada a diferentes produtos. Quando o valor é superior a 93%, a pasta solúvel é usada na produção de acetatos, éteres e ésteres de celulose extremamente puros. Já quando o teor em celulose é inferior a 92%, a pasta é normalmente usada na produção de celulose regenerada ou viscose. Para além dos produtos referidos, a pasta solúvel é precursor de ligantes, colas, carboximetilcelulose, detergentes, explosivos, lacas, produtos farmacêuticos, latex, resinas, filtros de papel, papéis especiais, entre outros.^[12]

Os processos de produção de pasta solúvel e pasta de papel diferem essencialmente nas condições de cozimento^[26], com períodos de aumento de temperatura mais reduzidos, temperaturas máximas e acidez mais elevadas e, ainda, menores quantidades de SO₂ combinado. Nas últimas décadas foram desenvolvidos vários processos^[32] (e algumas variantes) para a produção de pasta solúvel, tendo em conta diferentes matérias-primas e produtos. Atualmente, cerca de 85 a 88% das pastas solúveis produzidas são provenientes dos processos pré-hidrólise Kraft (PHK) ou sulfito ácido, sendo usadas diversas sequências de branqueamento. Ambos os processos são conhecidos pelos seus tempos de retenção curtos, reduzido consumo de energia e elevada qualidade dos produtos.^[33]

3.3.1. Processo de produção da Caima

A Caima produz pasta de celulose a partir do cozimento ao sulfito^[25], realizado em digestores em descontínuo, num processo contínuo, usando como agente químico o bissulfito de magnésio. Desta etapa resulta uma pasta amarela, com licor e “incozidos”, que é sujeita a uma crivagem para a sua remoção. Para além disto, a mistura sofre ainda um processo de

lavagem, de forma a remover a lenhina dissolvida. Depois, a pasta resultante segue para a etapa de branqueamento e o licor resultante desta separação, denominado de licor fraco, é concentrado na evaporação. Parte deste licor é queimado na caldeira para produção de energia, base de cozimento e vapor de baixa pressão (entre 5 e 6 bar). É ainda importante referir que para além da queima do licor, a Caima produz energia a partir da queima da serradura e outros resíduos. Atualmente a empresa possui duas caldeiras de biomassa na fábrica, que produzem energia elétrica para venda. Já a pasta lavada sofre ainda prensagem, onde é feito o aumento do espessamento, até uma consistência próxima de 32%. Depois, é encaminhada para o branqueamento, onde atualmente é usada uma sequência livre de cloro (TCF), com estágios de extração alcalina com adição de oxigénio e peróxido de hidrogénio (E_{OP}), deslenhificação com oxigénio (O) e branqueamento da pasta com peróxido de hidrogénio (P) – sequência E_{OP}-O-P. As condições de operação usadas atualmente na empresa são apresentadas na Tabela 4. Tal como referido anteriormente, a Caima propôs a adição de uma etapa de lavagem ácida (A) após a etapa de deslenhificação com oxigénio, traduzindo-se num branqueamento com a sequência E_{OP}-O-A-P. Esta introdução visa aumentar a qualidade da pasta, com a remoção de reagentes residuais que possam ajudar na sua degradação, bem como remover algumas impurezas da pasta que impossibilitam a sua utilização em determinadas aplicações, devido aos reduzidos teores aceites pelas especificações técnicas.

Tabela 4 - Resumo das condições de operação utilizadas atualmente na Caima^[25]

| Etapa | E _{OP} | O | P |
|--|-----------------|-----|-----|
| Temperatura (°C) | 105 | 102 | 90 |
| Pressão (bar) | 1,5 | 1,3 | 1,0 |
| Tempo de residência (min) | 60 | 60 | 120 |
| Carga de NaOH (kg·tOD ⁻¹) | 40 | 11 | 7 |
| Carga de O ₂ (kg·tOD ⁻¹) | 3,5 | 16 | – |
| Carga de H ₂ O ₂ (kg·tOD ⁻¹) | – | 20 | 22 |

3.3.1.1. Extração alcalina (E)

A etapa de extração alcalina tem como principal objetivo a eliminação dos produtos provenientes do cozimento^{[29],[31]}, como a lenhina residual e hemiceluloses. O meio alcalino permite solubilizar e dissolver a lenhina, degradar os compostos extratáveis, remover os produtos cromóforos e, ainda, promover a abertura das fibras, garantindo um branqueamento mais efetivo. Normalmente, esta etapa é colocada a seguir aos estágios com agentes

deslenhificantes ou no início do processo de branqueamento. Esta visa a purificação da celulose através da remoção das hemiceluloses que resistiram ao processo de branqueamento, devendo ser aplicada a pastas com consistência média (entre 12 e 18%) e pH bastante elevado. É ainda importante referir que este estágio tem como principais vantagens ser efetivo e económico, no entanto, escurece um pouco a pasta. Esta etapa^{[3],[31]} pode ser efetuada a elevadas ou baixas temperaturas (70-130°C e 20-40°C, respetivamente) consoante o tipo de pasta a produzir. Neste tipo de tratamento^[3] há clivagem dos terminais glicosídicos por reações de *peeling*, bem como fragmentação das cadeias curtas presentes na pasta e conversão dos grupos redutores nos correspondentes ácidos aldónicos. Para além disto, no tratamento a elevadas temperaturas há também presença de reações de degradação dos polissacarídeos. Por outro lado, o tratamento alcalino a baixas temperaturas está associado a rendimentos mais elevados, com perdas menores que 1,5% para ganhos de 1% de alfa-celulose. As condições de processo neste caso situam-se entre os 30 e 40°C, com consistências de 6 a 8%. No caso da Caima^[25], esta etapa é realizada às condições apresentadas na Tabela 4. Após a reação, a pasta é lavada e prensada, antes de seguir para o estágio seguinte.

3.3.1.2. Oxigénio (O)

O oxigénio^[34] é essencialmente um agente deslenhificante, conseguindo oxidar e solubilizar a lenhina residual, entre 40 e 50% da quantidade presente na pasta. Como agente de branqueamento, este componente é usado para branquear pastas de média consistência (8-14%) e elevada consistência (20-30%). Geralmente, este estágio é operado em meio alcalino, a pressões entre 4,5 e 6,1 bar e a temperatura elevada, dependendo do tipo de matéria-prima utilizada e do tipo de processo de cozimento. Para além disto, é importante referir que este agente deslenhificante tem como principais vantagens estar associado a menores emissões atmosféricas e a menores consumos de produtos químicos. Como não existe produção de resíduos nocivos, este reagente é considerado “amigo do ambiente”, conferindo ao processo sustentabilidade ambiental. Na Caima^[25], este estágio consiste numa torre de refluxo ascendente, operado a 102°C, tal como apresentado na Tabela 4, usando uma consistência próxima de 11%. À semelhança do que acontece no estágio anterior, a pasta é lavada e diluída com o filtrado do estágio seguinte, antes de seguir para a próxima etapa.

3.3.1.3. Peróxido de hidrogénio (P)

O peróxido de hidrogénio, usado no branqueamento de pastas químicas e mecânicas, atua apenas como agente branqueador^{[12],[26]}, retirando os cromóforos presentes sem deslenhificar

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

a pasta. As principais vantagens deste agente passam pela facilidade de uso e os baixos custos de investimento inicial. Em contrapartida, os químicos envolvidos são de elevado custo e pode haver uma perda da resistência da pasta durante atuação do H_2O_2 . Na Caima^[25] este estágio consiste numa torre de refluxo descendente, com as condições de operação apresentadas na Tabela 4, as quais podem variar consoante o produto. Após este estágio, a pasta é lavada, sendo depois diluída até uma consistência de 3% e armazenada num tanque, onde é feito o acerto do pH para 3,45, com o intuito de aumentar a drenabilidade da água na secagem.

3.3.2. Parâmetros de controlo

A pasta solúvel é precursor de diversos produtos químicos, sendo necessário produzir pastas com propriedades distintas consoante o seu destino. Desta forma, deve ser garantida a adequabilidade das pastas a cada produto final, tendo em conta os parâmetros de qualidade. Alguns desses parâmetros são a viscosidade intrínseca, a resistência alcalina (R_{10} e R_{18}), o teor em α -celulose, o índice micro-kappa, a reatividade, a brancura, entre outros. Na Tabela 5 é possível observar os valores *standard* associados à pasta solúvel, tendo em conta os produtos finais mais comuns.^{[20],[32],[35]} É verificada a necessidade de garantir teores α -celulose superiores a 92% para a adequabilidade das pastas aos derivados de celulose mais comuns.

Tabela 5 - Parâmetros de qualidade da pasta solúvel consoante a sua aplicação (adaptado de [20],[35])

| Parâmetros de Qualidade | Celofane | Viscose | Éteres de Celulose | Acetatos de celulose | Nitratos de Celulose |
|-----------------------------------|-----------|-----------|--------------------|----------------------|----------------------|
| R_{10} (%) | 89 | > 90 | > 90 | > 94 | > 92 |
| R_{18} (%) | 95 | > 92 | > 87 | > 96 | > 90 |
| α -celulose (%) | 90-91 | 91-92 | 93-95 | 95-97 | 98 |
| Pentosanas (%) | - | < 4,5 | - | < 1 | - |
| Cinzas (%) | 0,10-0,19 | 0,10-0,19 | 0,24 | 0,19 | 0,13-0,19 |
| Viscosidade ($mL \cdot g^{-1}$) | 458 | 450-550 | 937 | 738 | 650 |
| SiO_2 (ppm) | 211 | <250 | <250 | <50 | <350 |
| Ca (ppm) | < 250 | < 250 | < 50 | 30 | 33 |
| Fe (ppm) | 10 | < 10 | < 10 | < 5 | < 20 |
| Mn (ppm) | 0,1 | 0-0,4 | < 1 | 0-0,4 | < 1 |
| Extráctáveis (%) | 0,1-0,2 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Nº de cobre | 1,01 | 0,76 | 0,35 | 0,94 | 0,20 |
| Reatividade (%) | 60-75 | 60-75 | 60-75 | 60-75 | 60-75 |

4. Parte experimental

Nesta secção serão apresentados os principais procedimentos experimentais efetuados ao longo do trabalho, desde a receção da pasta até às diversas análises laboratoriais efetuadas.

4.1. Recolha da pasta

A Caima forneceu uma amostra de pasta, recolhida na prensa DPA-928 da fábrica^[36], no dia 7 de Março de 2019. Este equipamento, apresentado no esquema da Figura 8, está localizado após a lavagem e depuração, realizados no final do cozimento da pasta, e antes do processo de branqueamento.

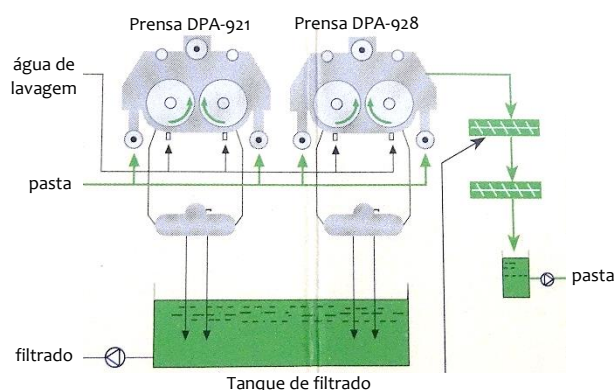


Figura 8 - Esquema do processo de produção de pasta solúvel da Caima: lavagem da pasta ^[34]

Para além desta lavagem integrada no processo, a pasta recolhida foi novamente lavada com água destilada antes ser realizado qualquer ensaio laboratorial, de forma a eliminar qualquer vestígio de ácido sulfúrico que possa degradar a pasta e influenciar resultados. Após a sua lavagem, foi armazenada em sacos de plástico devidamente selados, os quais foram colocados no frigorífico a temperaturas próximas dos 3°C, de forma a minimizar a ação de microrganismos.

Esta pasta (denominada de pasta DPA-928 neste trabalho) foi caracterizada quanto aos parâmetros de qualidade, de forma a possibilitar a comparação dos valores obtidos ao longo do trabalho nas etapas de branqueamento. Estes parâmetros serão apresentados mais à frente, na secção dos resultados obtidos.

4.2. Otimização da etapa de extração alcalina

Para a otimização da primeira etapa do branqueamento foi realizado um estudo acerca das diferentes condições de operação, analisando o seu impacto nos parâmetros de qualidade da pasta. Ao longo do trabalho experimental relativo à otimização da etapa de extração alcalina foi usado um reator PARR Serie 4581 com um controlador PID Serie 4842. O equipamento usado,

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

apresentado na Figura 9, é composto por um vaso cilíndrico de aço inoxidável, T316SS de capacidade de 1 litro, e por um veio de agitação PARR serie A1180HC, com dois conjuntos de 6 pás de agitação. A velocidade de agitação foi escolhida de forma a garantir uma agitação uniforme e a preservação das fibras, em simultâneo, tendo sido definidas 100 rpm, aproximadamente.

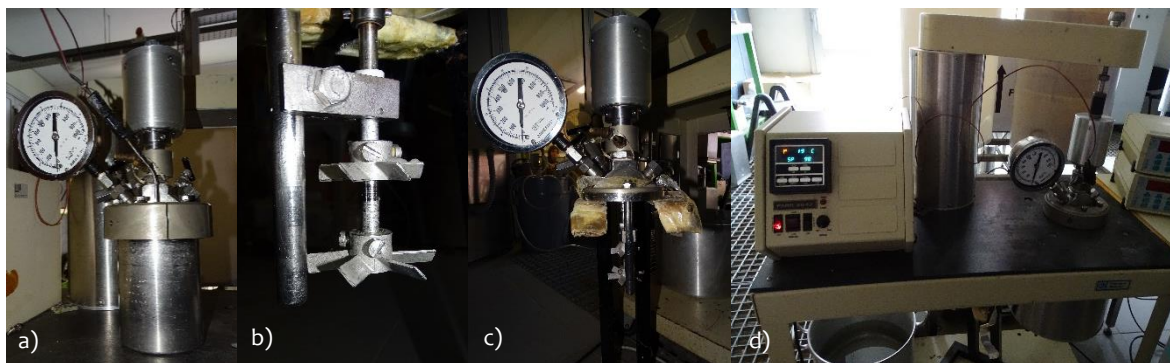


Figura 9 – Reator usado para simular o processo de extração alcalina em laboratório: a) vaso e veio de agitação com termopar e medidor de pressão; b) pás de agitação; c) veio de agitação; d) reator em funcionamento.

A otimização do estágio de extração alcalina foi iniciada com a realização de diferentes extrações alcalinas à mesma temperatura, com o intuito de verificar os efeitos da carga de hidróxido de sódio nos parâmetros de qualidade da pasta. Neste caso, as extrações tiveram como base um tempo de residência de 60 minutos e uma temperatura de 90°C, sendo usadas cargas de 40, 60, 80, 100, 200 e 400 kg de hidróxido de sódio por cada tonelada de pasta. Para estas operações, foram usadas cerca de 20 g de pasta seca para soluções de 500 mL, garantindo uma consistência de 4%, que permite uma boa agitação da mistura dentro do reator.

Seguiu-se o estudo da variável do tempo de residência, efetuando uma extração a 120 minutos, com o intuito de perceber qual o tempo de reação mais adequado. Neste caso, foi escolhido este período devido à possibilidade de adequar equipamentos já existentes na fábrica a este processo. Para além do referido, foram ainda realizadas extrações alcalinas a diferentes temperaturas – 105 e 120°C – de forma a otimizar este parâmetro, tendo em conta o teor de alfa-celulose, a viscosidade intrínseca e outros parâmetros importantes. Por fim, foram efetuadas extrações com diferentes consistências, 6 e 8%, à temperatura de 90°C e uma carga de NaOH escolhida tendo em conta os resultados. Estas extrações tinham como principal objetivo relacionar os parâmetros de qualidade e as concentrações das soluções empregues. Neste caso foram usadas 20 g de pasta seca para soluções de 333 e 250 mL, de forma a obter a consistência pretendida, tal como descrito no apêndice D. Na Tabela 6 é possível observar as condições

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

processuais usadas para cada extração alcalina realizada no reator, bem como a nomenclatura adotada para nomear cada pasta obtida.

Tabela 6 - Condições processuais gerais relativas às extrações alcalinas realizadas no reator piloto

| Código da pasta | T (°C) | t _{residência} (min) | Carga NaOH (kg·tOD ⁻¹) | Consistência (%) | |
|-----------------|--------|-------------------------------|------------------------------------|------------------|---|
| A_40.4 | 90 | 60 | 40 | 4 | |
| A_60.4 | | | 60 | | |
| A_80.4 | | | 80 | | |
| A_100.4 | | | 100 | | |
| A_200.4 | | | 200 | | |
| A_400.4 | | | 400 | | |
| B_400.4 | | 120 | 400 | | |
| C_200.4 | 105 | 60 | 200 | 6 | |
| C_400.4 | | | 400 | | |
| D_200.4 | 120 | | 200 | | 8 |
| E_200.6 | 90 | | 200 | | |
| E_200.8 | 90 | | 200 | | |

Tendo em conta as concentrações molares das soluções alcalinas preparadas em cada extração é possível relacionar diferentes soluções. Assim, foi feita a correlação entre as diferentes cargas alcalinas, de forma a aproximar os resultados obtidos (a uma consistência de 4%) aos resultados esperados na fábrica, onde as operações são realizadas a uma consistência próxima de 10%. Assim, considerando uma massa de pasta seca hipotética de 20 g é possível determinar um volume de 200 mL para uma consistência de aproximadamente 10%, como apresentado no exemplo de cálculo do Apêndice H. Isto permite obter uma massa de 7,6 g de NaOH por cada volume de 200 mL, que representa uma concentração próxima de 0,095 mol·L⁻¹ para uma carga de 38 kg NaOH por cada tonelada de pasta. Na Figura 10 são apresentadas as correlações descritas, também presentes na Tabela D. 1 do apêndice D.

A solução usada na Caima no início deste trabalho corresponde a uma concentração próxima de 0,10 mol·L⁻¹, uma vez que são usados valores próximos de 40 kg de NaOH por cada tonelada de pasta. Por sua vez, esta concentração pode ser aproximada à carga alcalina de 100 kg NaOH·tOD⁻¹ para a consistência de 4%.

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

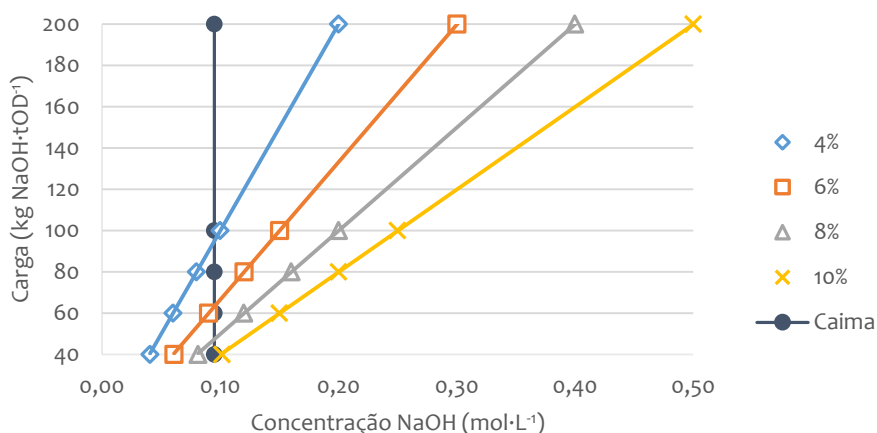


Figura 10 - Concentração molar da solução de extração em função da carga alcalina para diferentes consistências de operação

4.3. Sequência completa de branqueamento

Após a realização da otimização da etapa de extração alcalina, com a escolha das condições de operação mais adequadas, foi efetuada uma sequência completa de branqueamento (E-O-A-P). Esta tinha como principal objetivo quantificar o teor de α -celulose obtido na pasta final, usando as condições otimizadas na etapa de extração com NaOH. Era esperado que o valor descesse, uma vez que as etapas seguintes de branqueamento degradam os polímeros de cadeias longas, diminuindo também a viscosidade da pasta – Figura A. 1.

Para realização desta sequência simulada em reator, foram usadas as condições de operação apresentadas na Tabela 7 para as etapas O, A e P. Como é possível observar pelos valores apresentados, as condições são um pouco diferentes das atuais operadas na Caima, tendo sido escolhidas com base em estudos anteriores e estudos complementares realizados em simultâneo com este trabalho. É ainda importante referir que esta sequência foi realizada duas vezes, tendo sido considerado que ambas as pastas obtidas são idênticas, uma vez que provêm da mesma amostra de pasta e sofreram os mesmos processos, às mesmas condições.

Após a secagem das pastas, a uma temperatura de $50 \pm 2^\circ\text{C}$ durante cerca de 8 horas, foram caracterizada quanto aos parâmetros de qualidade. Mais à frente os resultados obtidos serão comparados com dados de qualidade da fábrica da Caima relativos ao ano de 2018 e ao mês de Março de 2019, apresentados no apêndice B.

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Tabela 7 - Condições de operação usadas nas etapas de deslenhificação com oxigénio, lavagem ácida e branqueamento com peróxido de hidrogénio na sequência completa realizada em reator

| Etapa de branqueamento | Oxigénio (O) | Lavagem Ácida (A) | Peróxido de Hidrogénio (P) |
|--|--------------|-------------------|----------------------------|
| Temperatura (°C) | 100 | 50 | 80 |
| Pressão (bar) | 7 | 1 | 0,06 |
| Tempo de residência (min) | 60 | 60 | 120 |
| Consistência (%) | 4 | 4 | 4 |
| Carga de NaOH (kg·tOD ⁻¹) | 11 | - | 7 |
| Carga de O ₂ (bar) | 7 | - | - |
| Carga de H ₂ O ₂ (kg·tOD ⁻¹) | 11 | - | 22 |
| pH _{inicial} | - | 2 | - |

4.3.1. Etapa de deslenhificação com oxigénio

Na etapa de deslenhificação com oxigénio, foi usado o reator de vidro da PARR, série 4581, apresentado na Figura 11. O equipamento é composto pelo vaso de vidro de 1,5 L, uma manta de aquecimento revestida por *Stainless Steel* e, ainda, por um veio de agitação com um controlador A2110E. Já o controlo da pressão é feita com o medidor de pressão posicionado acima do vaso, onde a abertura ou fecho das válvulas é feito manualmente. Por sua vez, a temperatura é mantida constante por meio de um controlador 4848, com duas posições de aquecimento, apresentado também na Figura 11.



Figura 11 - Reator PARR da série 5100: a) Estrutura de suporte do reator com manta de aquecimento de inox; b) cabeça de agitador e válvulas de abertura e/ou fecho; c) medidor de pressão; d) controlador PID 4848.

O procedimento é iniciado com a pesagem da pasta lavada, saída da etapa de extração alcalina. De seguida são efetuados os cálculos necessários para a preparação da solução a

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

colocar no reator, tal como descrito no apêndice D e exemplificado no apêndice H. É ainda importante referir que estes cálculos são baseados no rendimento da etapa, o qual foi considerado 98%. Desta forma, foram efetuadas algumas aproximações, podendo os resultados não corresponder ao valor real.

Após a preparação da solução, é medido o seu pH e iniciada a operação no reator. Primeiro pasta é colocada no vaso do reator previamente limpo e seco. Após a adição da solução preparada e da agitação com a vareta de vidro, o reator é fechado de forma adequada, tendo o cuidado de apertar todos os parafusos. Depois, a agitação é ligada, sendo regulada para 100 rpm, de forma a não degradar as fibras no interior do reator. Em seguida, a manta de aquecimento deve ser ligada, com o aquecimento mais potente, sendo introduzido o oxigénio até uma pressão de 6 bar no interior do reator. A pressão do sistema irá continuar a subir com o aquecimento da mistura, chegando ao valor de 7 bar. Após a temperatura do reator atingir os 70°C, a manta de aquecimento é desligada e o controlo da temperatura passa a ser feito pelo operador, retirando e colocando a manta quando é necessário, usando a potência mais fraca. Já a contagem do tempo é iniciada quando a temperatura no interior do reator atinge os 98°C. Após os 60 minutos de residência, a pasta deve ser retirada do reator, seguindo-se a medição do pH da solução final e, por fim, a lavagem com água destilada até o filtrado obter um pH igual a 7, a 25°C.

4.3.2. Etapa de lavagem ácida

A lavagem ácida é realizada no reator do tipo 2 da Büchi AG, com um veio de agitação magnético CH-Uster, apresentado na Figura 12. Este Equipamento possui um vaso de vidro com capacidade de 1 L, aquecido por meio de uma camisa de vidro com barras de metal, com auxílio de um banho termostático F25-HE da Julabo.



Figura 12 – Reator büchi AG: a) e b) montagem experimental do reator; c) vaso de vidro/metal do tipo 2; controladores de temperatura e pressão bds.sc.

Inicialmente, o procedimento é bastante idêntico ao usado na deslenhificação, sendo iniciado pela determinação do volume de água necessária a acrescentar à operação. Depois, é adicionado ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 96% (m/m), gota a gota, até o pH da solução ser igual a 2, a 25°C. Após a preparação da solução, a pasta é colocada no reator, seguida pela solução de ácido sulfúrico, usando uma vareta de vidro para agitar a mistura. Depois, o reator deve ser fechado devidamente, com o aperto de todos os parafusos. A agitação deve ser ligada, a 100 rpm, sendo simultaneamente iniciado o aquecimento, ligando o banho termostático. Após o banho atingir a temperatura desejada para a operação, 50°C, é iniciada a contagem do tempo, com uma margem de 10 minutos para aquecimento do interior do reator. Depois dos 60 minutos a pasta é retirada, seguindo-se a medição do pH da solução e a lavagem com água destilada, até o filtrado ter um pH igual a 7.

4.3.3. Etapa de branqueamento com peróxido de hidrogénio

A etapa P é operada no mesmo reator da etapa de oxigénio, apresentado na Figura 11, onde são usadas as condições de operação apresentadas na Tabela 7. Inicialmente é determinado o volume de água e as quantidades de reagentes a adicionar tal como realizado para as restantes etapas, de forma a preparar a solução a colocar dentro do reator (com leitura do pH). Segue-se o tratamento da pasta no reator, de forma semelhante ao procedimento descrito para a deslenhificação. Por fim, o pH da solução de saída do reator deve ser novamente medido e a pasta deve ser lavada com água destilada, até o filtrado obter um pH próximo de 7, a 25°C.

4.4. Métodos analíticos para caracterização da pasta

Como referido anteriormente, após a realização das diversas etapas de branqueamento, as pastas e soluções obtidas foram caracterizadas quanto aos parâmetros de qualidade mais importantes para o estudo realizado. Nesta secção irão ser apresentados os diferentes procedimentos adotados, sendo os resultados obtidos referidos mais à frente.

4.4.1. Teor de massa seca (TMS)

O teor de massa seca traduz a percentagem de massa de pasta presente na amostra, sendo a restante considerada massa de água. Neste trabalho, esta determinação foi realizada de duas formas: de acordo com a norma número 52/01.03 da Caima^[37], usando a estufa para secagem da amostra, ou com auxílio do medidor de humidade DBS 60-3 da KERN. O procedimento da Caima é iniciado com a lavagem de dois copos de 50 mL com água destilada, os quais são de seguida colocados na estufa a $105 \pm 2^\circ C$ durante cerca de 30 minutos, garantindo a sua secagem completa. De seguida, é determinada a massa de cada copo, seguindo-se a pesagem de massas

inferiores a $2\pm 0,01$ g de pasta no seu interior. Ambos os copos são colocados novamente na estufa, à mesma temperatura ($105\pm 2^\circ\text{C}$), durante pelo menos 6 horas, de forma a remover a água presente na pasta. Após este período, os copos são colocados no excicador para arrefecer, onde permaneceram durante cerca de 1h, sendo de seguida determinada a sua massa, permitindo calcular o teor de massa seca pela Equação (5).

$$\text{TMS (\%)} = \frac{m_{\text{pasta húmida}}}{m_{\text{pasta seca}}} \times 100 \quad (5)$$

Por outro lado, usando a balança térmica de determinação da humidade da pasta o procedimento é muito mais simples. Inicialmente, é feita a taragem do aparelho, colocando, de seguida, uma massa próxima de 1 g de pasta, distribuída uniformemente sobre o prato de pesagem. Depois de fechar a balança é iniciada a análise no botão START, dando início ao aquecimento brusco da amostra (até cerca de 110°C), sendo indicado no visor o teor de humidade após alguns minutos.

4.4.2. Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca, também denominada de índice de viscosidade da pasta ou número limite de viscosidade, é geralmente determinada com auxílio de um solvente diluído de cupri-etileno-diamina (CED). Esta análise^[29] permite estimar a massa molar média dos compostos da pasta, uma vez que está relacionada com o peso molecular dos carbo-hidratos, que se traduz no seu grau de polimerização (DP), tal como demonstrado pelas curvas apresentadas na Figura A. 2. Desta forma, o valor da viscosidade intrínseca é geralmente usada para traduzir o grau de degradação da celulose, resultante do decréscimo da massa molecular deste polímero, por ação dos diversos reagentes usados ao longo do processo.

Neste trabalho, a análise da viscosidade foi efetuada segundo a norma SCAN-CM 15:1988^[38]. Esta análise é iniciada pela pesagem da pasta seca para dois frascos pequenos com rolha, tendo em conta a quantidade de pasta correspondente à gama esperada, de acordo os valores apresentados na Tabela C. 1. De seguida são adicionados 25 mL de água destilada e 5 pequenos fios de cobre a cada um dos frascos, seguindo-se a sua agitação até à homogeneização das soluções (entre 30 e 90 minutos). De seguida cada frasco é preparado individualmente de forma a distarem alguns minutos. Primeiro são adicionados 25 mL de solução de cupra-etileno-diamina (solução CED) 0,1 M, e logo de seguida, há adição de uma nova solução CED e água destilada, de 1:1, de forma a perfazer o volume do frasco com uma solução com a mesma concentração, evitando a presença de ar no seu interior. Após o registo do volume acrescentado, segue-se a

agitação do frasco durante 30 minutos (no máximo). Após este período, é medido o tempo de escoamento da solução presente no frasco, usando o viscosímetro apresentado na Figura 13, com um banho termostático Haake L D8, de 3 L, regulado à temperatura de $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$.



Figura 13 - Montagem experimental usada na determinação da viscosidade da pasta pelo método SCAN

A medição é efetuada com auxílio de uma seringa, elevando a solução por sucção, acima da marca. De seguida, retirando a seringa, a solução deve escoar por ação da gravidade, sendo medido o tempo de escoamento entre as duas marcas do viscosímetro. Em média, são efetuados sete ensaios para cada solução, de onde são selecionados 4 a 5 valores para determinar o tempo médio de escoamento ($t_{\text{médio}}$). A partir deste valor é possível calcular a viscosidade relativa, pela Equação (6), onde h representa a constante do viscosímetro obtida por calibração, que neste caso tem de valor $0,0928 \text{ s}^{-1}$.

$$\eta_{\text{rel}} = h \times t_{\text{médio}} \quad (6)$$

Posto isto, são selecionados os valores tabelados da multiplicação da viscosidade com a concentração ($[\eta]c$), apresentados na Tabela C. 2. Com este valor é possível determinar a viscosidade associada a cada ensaio a partir da divisão deste valor pela concentração da pasta na solução analisada. Finalmente, o valor da viscosidade da pasta é calculado a partir da média dos dois ensaios realizados, tal como apresentado no exemplo de cálculo do Apêndice H.

4.4.3. Resistência alcalina às soluções de 10 e 18% (m/v) de NaOH (R_{10} e R_{18})

A análise da resistência alcalina tem como principal objetivo o estudo do comportamento da pasta na presença de uma solução com pH básico, quantificando a sua fração insolúvel. No caso do teste de resistência usando solução de 10% (m/v) em NaOH, denominada de R_{10} , é quantificada a celulose de baixo peso molecular e as hemiceluloses, uma vez que esta concentração permite a sua dissolução. Já no caso da resistência alcalina à solução de 18% (m/v) em NaOH – R_{18} – é traduzida apenas a fração de celulose. Esta análise permite ainda estimar a

quantidade de α -celulose da pasta, por meio da média aritmética do R_{10} e do R_{18} , tal como apresentado na Equação (7).

$$\alpha\text{-celulose}_{\text{cal}} = \frac{R_{10} + R_{18}}{2} \quad (7)$$

Neste trabalho, as análises de resistência alcalina da pasta foram realizadas de acordo com a norma ISO 699^[39]. Inicialmente são pesadas 2.5 ± 0.01 g de pasta seca para dois copos distintos (análise em duplicado). De seguida, os copos com a pasta são colocados num banho ajustado a $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$, e há adição de 25 mL de solução de NaOH (a 10 ou 18%), sendo iniciada a contagem do tempo no momento da adição. Após deixar a pasta inchar por 3 minutos, a pasta é macerada com uma vareta durante mais 3 minutos. De seguida, são adicionados 25 mL da mesma solução de NaOH, agitando a solução com a vareta até a suspensão ficar uniforme. Após nova introdução de 100 mL da solução de NaOH, a solução é agitada com a vareta até ficar uniforme, sendo depois coberta com um vidro de relógio.

De seguida, o copo fica no banho a temperatura constante até completar 60 minutos após a primeira adição da solução de NaOH. Após este período, a suspensão é agitada e transferida para um filtro de placa porosa previamente pesado. Depois, é aplicada sucção até as fibras estarem cobertas com solução e não haver ar a ser sugado. O filtrado é usado para lavar as fibras realizando uma nova filtragem com a mesma solução, aplicando toda a sucção rapidamente, tendo o cuidado de filtrar durante um período inferior a 20 minutos. Depois de compactar as fibras no filtro, estas foram cobertas com solução de ácido acético (1,7 M), deixando passar cerca de 200 mL devagar, sem sucção. De seguida, as fibras devem ser lavadas com água destilada previamente aquecida, até o filtrado estar livre de ácido, fazendo vácuo no fim, para garantir a eliminação da maior quantidade possível de água. Por fim, o filtro é tapado com papel de alumínio, e colocado na estufa a $102 \pm 2^\circ\text{C}$, pelo menos durante 6 horas. De seguida, há repetição de todo o procedimento descrito para o segundo ensaio (duplicado). Após a secagem de ambas as amostras, estas devem ser colocadas no excicador a arrefecer, durante 1 hora, sendo depois determinada a sua massa. Por fim, é possível determinar a resistência alcalina (a 10% e a 18% de NaOH) a partir da Equação (8), tal como exemplificado no Apêndice H.

$$R_{10/18} = \frac{m_{\text{fração insolúvel}}}{m_{\text{pasta seca}}} \times 100 \quad (8)$$

4.4.4. Solubilidade alcalina às soluções de 10 e 18% de NaOH (S_{10} e S_{18})

A solubilidade da pasta foi calculada a partir dos resultados obtidos na resistência alcalina da pasta (análises R_{10} e R_{18}). De uma forma inversa à resistência, a solubilidade alcalina à solução

de 10% (m/v) de NaOH, determinada pela Equação (9), permite quantificar o teor de hemiceluloses e as frações solúveis de celulose, como a β -celulose.

$$S_{10}=100-R_{10} \quad (9)$$

Já a solubilidade à solução de 18% (m/v) de NaOH indica a quantidade de hemiceluloses de massa molecular reduzida, sendo determinada de forma idêntica, com subtração do R_{18} .

4.4.5. Índice micro-kappa

O índice micro-kappa é definido como o volume de solução de permanganato de potássio (KMnO_4), a 0,1 N, consumido por cada grama de pasta. Este valor é diretamente proporcional à quantidade de lenhina presente na pasta, pelo que é usado para quantificar este componente.

Ao longo do trabalho realizado, a determinação do índice micro-kappa foi feita de acordo com a técnica de análise 52/01.01, da Caima^[40]. Inicialmente é realizado um ensaio em branco, onde são colocados 2 mL de água destilada num copo de 400mL. De seguida são adicionados 150 mL de água destilada e é iniciada a agitação. Depois, há transferência de 20 mL de solução de permanganato de potássio (0,05 N) para um copo de 100 mL, onde são adicionados 20 mL de ácido sulfúrico (4 N). A mistura é adicionada ao copo de 400 mL em agitação logo de seguida, sendo iniciada a contagem do tempo nesse momento. O copo da mistura é lavado com 10 mL de água destilada, os quais são adicionados ao copo em agitação. Após 5 minutos do início da reação, a temperatura da mistura em agitação deve ser medida e registada. Depois, após 10 minutos do início da reação, são adicionados 10 mL de solução de iodeto de potássio (1 N) e agitação é suprimida. Posto isto, é realizada a titulação da mistura com a solução de tiosulfato de sódio (0,05 N), usando indicador de amido 2% (m/v), até esta ficar incolor. Por fim, há medição a temperatura da mistura e registo do volume gasto na titulação.

Segue-se a determinação da quantidade de pasta a usar em cada ensaio, tendo em conta um gasto de metade do volume da bureta de 25,00 mL e o valor de índice micro-kappa esperado. Após pesar a massa de pasta necessária, tendo em conta o teor de massa seca, são adicionados 100 mL de água destilada e, de seguida, há desfibramento usando uma varinha mágica. Após este passo, a varinha deve ser lavada com 50 mL de água destilada e este volume deve ser adicionado ao copo com a pasta. Segue-se a agitação da mistura e a adição da mistura de permanganato de potássio e ácido sulfúrico, da mesma forma descrita para o ensaio em branco. A lenhina residual presente na pasta reage com o permanganato em todas as extremidades do anel aromático, tal como demonstrado na Figura 14.^[29]

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

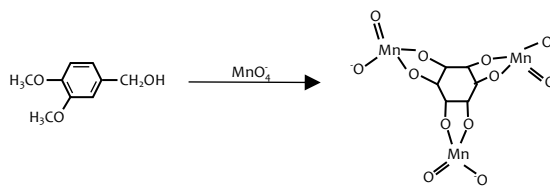
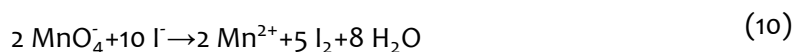
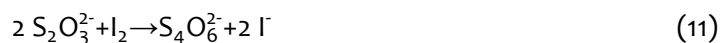


Figura 14 - Reação da lenhina presente na pasta com o permanganato na análise do índice micro-kappa [29]

Após o procedimento descrito é adicionado o volume de 10 mL de iodeto de potássio, de forma a parar a reação – Equação (10).



Por fim, a mistura é titulada com a solução de tiosulfato de potássio 0,05 N, de acordo com a reação apresentada na Equação (11), usando o indicador de amido, passando da cor amarela para branco.



A partir do titulado é determinado o índice micro-kappa, pela Equação (14), tendo em conta o coeficiente P (Equação (12)), a correção da temperatura (Equação (13)), e o coeficiente F (recolhido da Tabela C. 3), tal como demonstrado no exemplo de cálculo do Apêndice H.

$$P = \frac{V_{\text{branco}} - V_{\text{ensaio}}}{0,1} \times N_{\text{TS}} \quad (12)$$

$$T_{\text{IK}} = 1 + 0,013(25 - T) \quad (13)$$

$$\text{IK} = \frac{P_{\text{IK}} \times F \times T_{\text{IK}}}{m_{\text{pasta seca}}} \quad (14)$$

4.4.6. α -celulose

A α -celulose representa a fração de celulose com grau de polimerização mais elevado, sendo considerada a celulose pura. A determinação da sua percentagem na pasta foi feita de acordo com a norma 52/01.08 da Caima^[41]. Inicialmente é pesada uma massa de 1,5 g de pasta seca num copo de 300 mL. De seguida há adição de 75 mL de solução de hidróxido de sódio a 17,5% (m/v), ajustada previamente a 25±0,2°C, iniciando a contagem do tempo. Segue-se a desintegração da pasta com agitador (ou vareta), o qual deve ser lavado com 25 mL da mesma solução de NaOH usada anteriormente, vertendo este volume para o copo da mistura. Depois, a mistura deve ser agitada com uma vareta e colocada no banho a 25±0,2°C. Após 30 minutos da primeira adição de NaOH, são adicionados 100 mL de água destilada a 25±0,2°C e há agitação da mistura com a vareta. O copo deve ser mantido no banho por mais 30 minutos, até perfazer um total de 60

minutos desde a primeira adição. Após este período, a suspensão deve ser agitada e transferida para um cadinho filtrante. Segue-se a filtração, desprezando os primeiros 10 a 20 mL e recolhendo cerca de 100 mL de filtrado num frasco lavado e seco. Depois, é pipetado um volume de 25 mL do filtrado para um Erlenmeyer de 250 mL, onde devem ser adicionados logo de seguida 10 mL de solução de dicromato de potássio (0,5 N). São adicionados 50 mL de ácido sulfúrico concentrado (~97%) com muito cuidado, usando uma pipeta de Pasteur, mantendo a mistura quente durante 15 minutos. Após este período, devem ser adicionados 50 mL de água e a mistura deve ser arrefecer à temperatura ambiente. Por fim, a mistura deve ser titulada com solução de sulfato ferroso amoniacal (0,1 N), usando como indicador a ferroína (2 a 4 gotas). A partir do volume gasto a titular a solução é possível determinar a percentagem de α -celulose, pela Equação (15), tal como demonstrado no exemplo de cálculo do Apêndice H.

$$\alpha\text{-celulose (\%)} = 100 - \frac{6,85(V_{\text{branco}} - V_{\text{ensaio}}) \times N_{\text{FAS}} \times 20}{V_{\text{filtrado}} \times m_{\text{pasta seca}}} \quad (15)$$

4.4.7. Teor de pentosanas

A análise do teor em pentosanas realizada neste trabalho teve como base o método brometo/bromato por volumetria, no qual é feita a destilação da pasta com ácido clorídrico (HCl) a 13% (m/v). Este passo tem como fim transformar as hemiceluloses (pentosanas) em furfural, tendo como base a hidrólise destes compostos em meio ácido. A reação que ocorre entre as hemiceluloses e o ácido – Equação (16) – origina pentoses, as quais sofrem desidratação, formando o furfural, tal como demonstrado na Figura 15. [42]

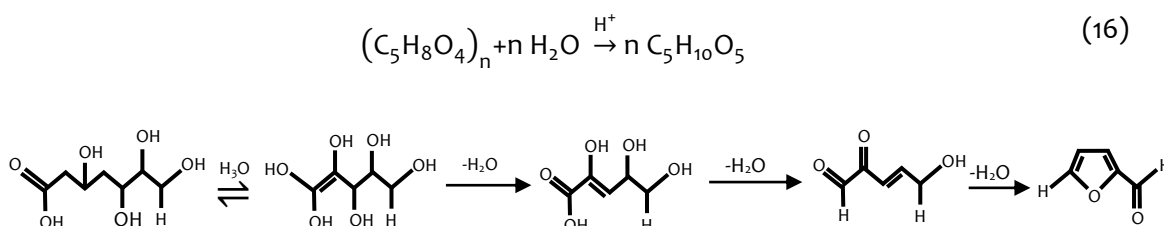


Figura 15 - Desidratação da xilose em furfural (adaptado de [40])

Este método é iniciado com a pesagem de duas amostras de cerca de 0,200 g de pasta seca para dois balões de fundo redondo de 50 mL. De seguida, é adicionado um volume de 20 mL de solução de HCl a 13% (m/v) a cada balão, onde são colocados reguladores de ebulição de porcelana. Após ligar a água de refrigeração e manta de aquecimento, os balões são então colocados no banho de óleo, tal como apresentado na montagem da Figura 16. Esta tarefa deve ser feita em simultâneo com a colocação das duas provetas de 50 mL na extremidade dos

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

condensadores, onde vão ser recolhidos os destilados. Para além disto, a manta de aquecimento deve ser regulada de forma a aquecer o banho até $170 \pm 5^\circ\text{C}$, iniciando assim a extração. Após recolher 5 mL na proveta, devem ser adicionados 5 mL de solução de HCl a 13%, com auxílio da bureta colocada acima do balão (Figura 16). Concluída a extração, o destilado deve ser transferido para um balão volumétrico de 100 mL e perfeito o seu volume com a solução de HCl a 13%. De seguida, devem ser pipetadas duas alíquotas de 25 mL para dois Erlenmeyers de 250 mL com tampa, onde são adicionados volumes de 75 mL de água destilada e 5 mL de solução de $\text{Br}^-/\text{BrO}_3^-$ (proporção molar de 5:1).



Figura 16 - Montagem experimental da determinação do teor de pentosanas

As soluções devem ser deixadas em repouso, ao abrigo da luz durante 60 minutos, havendo formação de bromo (Br_2) que reage com o furfural, permitindo a libertação de iões brometo – Equação (17).



Após este período, são adicionados 5 mL de solução de 10% (m/v) de iodeto de potássio a cada Erlenmeyer, os quais são novamente deixados em repouso, ao abrigo da luz, por 10 minutos. Por fim, cada solução é titulada com solução de tiosulfato de sódio 0,05 M usando a solução de amido 0,2% como indicador, até a solução mudar de amarelo para transparente. É ainda importante referir que, para além do ensaio em duplicado, deve ser efetuado o ensaio branco, onde a alíquota de solução da mistura extraída com HCl é substituída por uma alíquota de solução de HCl a 13% (mesmo volume de 25 mL). Em seguida, é feita a titulação da solução, da mesma forma descrita anteriormente.

A percentagem de furfural obtida em cada ensaio é dada pela Equação (18), a qual permite determinar a quantidade de xilanas, pela Equação (19). Por fim, é feita uma média dos valores obtidos em cada ensaio, correspondendo este valor ao teor de pentosanas da pasta, tal como demonstrado nos exemplos de cálculo presentes no Apêndice H.

$$\text{furfural (\%)} = \frac{(V_{\text{branco}} - V_{\text{ensaio}}) \times 0,001201 \times 4 \times f}{m_{\text{pasta}}} \times 100 \quad (18)$$

$$\text{xilanas} = 1,375 \times \text{furfural} \quad (19)$$

4.4.8. Brancura da pasta

A brancura ISO corresponde ao fator de refletância intrínseca da pasta, o qual expressa a razão entre a radiação refletida por uma amostra e a refletida por um difusor de reflexão perfeito (corpo branco). Este parâmetro é medido a um comprimento de onda específico na zona do visível, a 457 nm. Ao longo deste trabalho, a brancura da pasta foi determinada de duas formas distintas. Na Universidade de Aveiro, esta análise foi feita usando 4 g de pasta seca, à qual é adicionado um volume de 100 mL de água destilada. A pasta é desintegrada com uma varinha mágica até a mistura ficar uniforme, lavando de seguida a varinha com cerca de 50 mL de água destilada. Depois, a mistura é colocada num cadinho filtrante de porosidade 3, onde é deixada até a parte sólida se depositar no fundo, criando duas fases distintas. Após alguns minutos é feita sucção de forma a retirar toda a água possível, formando a folha no fundo do cadinho. De seguida, a folha é removida do cadinho com auxílio de ar comprimido, sendo depois colocada sobre um vidro de relógio, onde é “prensada” usando um vidro de relógio e papel absorvente. Por fim, a folha é colocada na estufa a $50 \pm 2^\circ\text{C}$, durante cerca de 60 minutos. Após a sua secagem, a brancura é medida com auxílio de um espectrofotómetro portátil cm700-d da Konica Minolta. Para cada amostra é lido o valor de brancura ISO em seis locais diferentes da folha, a partir dos quais é feita uma média aritmética.

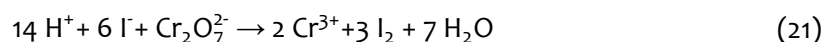
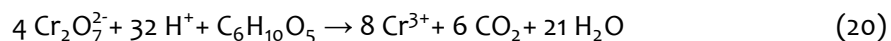
Já na Caima, a brancura é medida a partir de folhas com cerca de 6 g de pasta seca, de acordo com o procedimento 52/01.21^[43]. Inicialmente a pasta é pesada para um recipiente de plástico, onde é adicionada água desmineralizada e feita a sua desintegração com a varinha mágica. Depois, dentro de um funil de Buchner de 2000 mL previamente limpo, é colocado um filtro de papel do mesmo diâmetro (cerca de 15 cm), o qual é molhado com água desmineralizada, tendo o cuidado de fazer vácuo de forma a garantir a aderência do filtro ao funil. De seguida, a mistura da pasta é colocada no funil, sendo feito vácuo até retirar a maior quantidade de água possível. A folha é retirada do filtro por sopro, sendo colocado um novo filtro na parte de cima da folha, garantindo uma secagem sem a entrada de impurezas e sujidade. Segue-se a etapa de prensagem, onde a folha é compactada, até uma pressão de 20 bar. Por fim, a folha é colocada dentro de dois discos e colocada a secar a uma temperatura constante de 25°C . Após um período

mínimo de 15 horas, é feita a medição da brancura de cada folha, usando o espectrofotómetro Elrepho 070 da Lorentzen & Wettre.

4.4.9. Reatividade da pasta

A reatividade da pasta está relacionada com a facilidade dos grupos hidroxilo da celulose reagirem com os produtos químicos, sendo usualmente definida como a capacidade da pasta ser processada. Ao longo deste trabalho, a determinação da reatividade foi efetuada de acordo com o procedimento 52/01.30 da Caima^[44], sendo iniciada com a pesagem de cerca de 0,500 g de pasta seca. Para além disto, é ainda pesada a fração de massa necessária para determinar o teor de massa seca. De seguida, a amostra é transferida para um Erlenmeyer de 150 mL, com tampa e agitador no interior, pesado previamente, onde são adicionados 50 mL de solução de hidróxido de sódio a 9% (m/m). É iniciada a agitação da mistura, a qual é deixada a reagir durante 15 minutos. Após este período, é adicionado 1 mL de sulfureto de carbono, com o cuidado de fechar o Erlenmeyer logo após terminar a tarefa. De seguida, a mistura é deixada a agitar durante 3 horas, sendo depois adicionados 45 mL de água destilada. Após a pesagem da mistura são recolhidos cerca de 40 mL para um recipiente de plástico, os quais são colocados na centrífuga a 5000 rpm, durante 10 minutos. Depois, são recolhidos 10 mL do clarificado para um balão de fundo redondo de 250 mL com tampa, previamente pesado. Após a pesagem do balão com a mistura, são adicionados 3 mL de ácido sulfúrico a 20% (m/m) à mistura, a qual é depois deixada a reagir entre 15 e 20 horas, a 25°C. Após este período de regeneração da celulose, são adicionados 20 mL de ácido sulfúrico a 68% (m/m) e a mistura é deixada a agitar durante mais 1 hora, ao fim da qual são adicionados 10 mL de dicromato de potássio (1/6 mol·L⁻¹). Depois, a mistura é levada a refluxo durante 1 hora.

Esta análise baseia-se na quantidade de Cr⁶⁺ não reduzido, que permanece após a reação de oxidação entre o dicromato de potássio e a celulose regenerada, apresentada na Equação (20). Por sua vez, o Cr⁶⁺ não reduzido em contacto com o iodo é reduzido a Cr³⁺ – Equação (21).



Após o período de refluxo, o balão é arrefecido com água corrente durante uns minutos, sendo depois deixado a arrefecer à temperatura ambiente. Após cerca de uma hora, a mistura é transferida para um balão volumétrico de 100 mL, perfazendo o volume com água destilada. Depois são recolhidos 20 mL da solução final para um Erlenmeyer de 250 mL, onde é feita a

adição de 5 mL de iodeto de potássio a 10% (m/v). Por fim, o iodeto resultante é determinado por titulação com tiosulfato de sódio a $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, usando amido 0,1% (m/v) como indicador, até a solução adquirir uma cor verde pálida (Equação (22)). O volume usado na titulação permite determinar o valor da reatividade da pasta, traduzida pela percentagem de celulose que reagiu pelas Equações (23), (24) e (25). No Apêndice H é apresentado o exemplo de cálculo da determinação da reatividade da pasta à saída da prensa DPA-928.



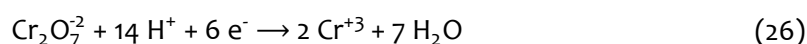
$$D_R = V_{\text{dicromato}} \times C_{\text{dicromato}} - \frac{V_{\text{tiosulfato}} \times C_{\text{tiosulfato}} \times \frac{100}{20}}{6} \quad (23)$$

$$B_R = D_R \times \frac{162}{4} \quad (24)$$

$$\% \text{ Celulose que reagiu} = \frac{100 \times P_1 / P_2}{m_{\text{pasta seca}}} \times B_R \quad (25)$$

4.4.10. Carência química de oxigénio

A análise da Carência Química de Oxigénio^[45], também designada de CQO, indica a quantidade equivalente de oxigénio consumido na oxidação de matéria orgânica, seja carbono, hidrogénio proveniente de hidrocarbonetos, nitrogénio ou enxofre. O dicromato de potássio em meio ácido e em excesso oxida grande parte da matéria orgânica e inorgânica existente num meio, por aquecimento. Assim, medindo a quantidade inicial de dicromato adicionado e determinando a quantidade existente no fim é possível determinar a quantidade consumida. Isto permite determinar a quantidade de oxigénio equivalente, tendo em conta as semi-reações de redução do dicromato – Equação (26) – e de redução do oxigénio molecular – Equação (27). O número de moles de O_2 necessários para a oxidação é 1,5 vezes ao número de moles do dicromato consumido, pelo que é possível determinar o seu valor a partir da quantidade de dicromato oxidada.



Na Caima, são usados dois métodos distintos para realizar esta análise, o colorimétrico e o titrimétrico. O primeiro método referido é mais fácil e rápido de realizar, pelo que foi usado o ao longo deste estudo, de acordo com o procedimento 52/02.21 da Caima^[45]. O método colorimétrico é iniciado com a escolha da gama de medição apropriada, tendo em conta a gama

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

de concentração da amostra, escolhendo os tubos de reação mais adequados – Tabela C. 5. De seguida é pipetado um volume de 2 mL da amostra para um tubo de reação, tendo o cuidado de colocar a tampa e agitar no final, de forma a misturar o conteúdo do tubo. Após uns minutos deve ser garantido que a solução tem uma cor entre verde e amarela. Caso a solução esteja azulada, significa que o reagente foi totalmente consumido, pelo que o tubo deve ser substituído, usando a amostra diluída com água destilada. Inicialmente deve ser feita uma diluição de 1:2, usando 1 mL de amostra e 1 mL de água destilada. Caso esta diluição não seja suficiente e a solução volte a ganhar a tonalidade azulada, deve ser feita uma diluição de 1:4 e assim sucessivamente. De seguida, o tubo deve ser colocado no termostato de elevada temperatura, designado de termo-reator, apresentado na Figura 17, onde é feita a reativação (ou digestão), escolhendo o programa “HT”, durante 15 minutos a uma temperatura de 170°C. Após este período, o tubo é deixado a arrefecer à temperatura ambiente. Por fim, o tubo deve ser agitado e bem limpo, com papel absorvente, sendo de seguida colocado no espectrofotómetro DR-2000 da HACH, apresentado também na Figura 17, onde é lida a absorvência da solução a 600 nm.



Figura 17 - Aparelhos utilizados na medição da Carência Química de Oxigénio: a) Termostato de elevada temperatura HT 200 S da HACH; b) Espectrofotómetro DR 3900 com tecnologia RFID da HACH

Após a medição, o valor de CQO lido pelo espectrofotómetro deve ser corrigido, multiplicando o seu valor pelo fator de diluição usado – Equação (28).

$$\text{CQO} = \text{absorvência} \times \text{fator de diluição} \quad (28)$$

4.4.11. Massa solúvel em acetona

O teor de matéria solúvel em acetona traduz a percentagem solúvel em acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) de uma amostra de pasta. Ao longo deste trabalho, esta análise foi efetuada de acordo com a norma 52/01.10 da Caima^[46]. Esta é iniciada com a pesagem de duas amostras de pasta seca, entre 5 e 10 g, para dois cartuchos de extração. Em simultâneo, devem ser também pesadas duas

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

pequenas frações de amostra para realizar a análise do teor de massa seca. Após as pesagens, deve ser colocado um pedaço de algodão no topo de cada cartucho, o qual deve ser devidamente compactado, garantido que não há saída de pasta durante a extração. Em seguida, os cartuxos devem ser colocados no aparelho Soxhlet, com auxílio de adaptadores de plástico, como apresentado na Figura 18. Depois, devem ser colocados volumes de 70 mL de acetona em dois copos de extração do aparelho Soxhlet, que irão ser usados para cada cartucho. Após a sua colocação abaixo de cada cartucho (Figura 18), o soxhlet deve ser ligado, iniciando a extração.

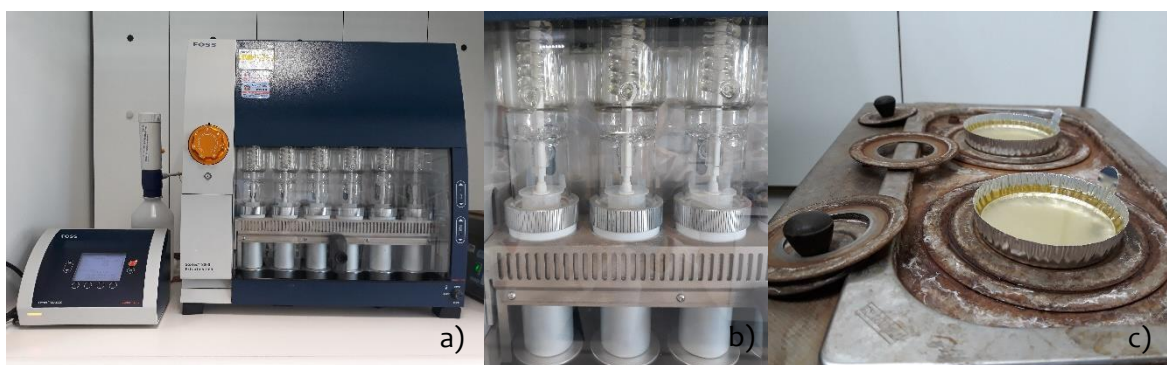


Figura 18 - a) Unidade de extração Soxhlet 8000; b) tubos de extração; c) Banho de água quente.

O aquecimento até 150°C dá-se durante 15 minutos, sendo depois iniciado o tempo de extração, de 60 minutos. Após este período, as soluções devem ser deixadas a arrefecer à temperatura ambiente, durante alguns minutos. Depois, cada solução deve ser colocada num prato de alumínio, previamente pesado, e num banho quente até a acetona evaporar, tal como apresentado na Figura 18. Posto isto, os pratos devem ser colocados na estufa a 105±2°C durante 60 minutos, e depois colocados no excicador durante 45 minutos. Após este período, devem ser pesados novamente, permitindo determinar a massa solúvel em acetona pelas Equações (29) e (30). Para além do referido, em simultâneo deve ser realizado um ensaio em branco, onde é feita a extração com um cartucho sem pasta, de forma a determinar o resíduo. O exemplo de cálculo relativo à análise da pasta DPA-928 pode ser observado no Apêndice H.

$$m_{\text{extraída}} = m_{\text{prato}} - m_{\text{final}} \quad (29)$$

$$\text{MSA} (\%) = \frac{m_{\text{extraída}} - m_{\text{branco}}}{m_{\text{pasta seca}}} \times 100 \quad (30)$$

5. Análise e discussão dos resultados obtidos

Nesta secção do trabalho serão apresentados todos os resultados obtidos e será feita a análise e discussão dos mesmos.

5.1. Otimização da etapa de extração alcalina

O trabalho foi iniciado com a caracterização da pasta de saída do cozimento, extraída da prensa DPA-928. Na Tabela 8 é possível observar os resultados obtidos nesta caracterização, onde é verificado um teor de alfa-celulose de 90,6%.

Tabela 8 - Parâmetros de qualidade relativos à pasta DPA-928

| | |
|--|------|
| Viscosidade intrínseca ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 680 |
| R_{10} (%) | 88,5 |
| R_{18} (%) | 92,7 |
| α -celulose calculada(%) | 90,6 |
| IK (%) | 6,2 |
| Teor de pentosanas (%) | 5,1 |
| Reatividade (%) | 50 |
| MSA (%) | 0,57 |
| Brancura CAIMA (%) | 61,5 |

Assumindo estes valores como ponto de partida, foi iniciada a otimização da etapa de extração alcalina, iniciada pelo estudo do efeito da carga alcalina aplicada (quantidade de NaOH). Na Tabela F. 1 é possível observar os rendimentos obtidos para as extrações referidas, bem como o pH da mistura à saída do reator. A partir destes dados é possível verificar rendimentos bastante próximos, entre 86% e 92%, sendo notada uma exceção para a carga de 60 kg NaOH·tOD⁻¹. Esta pode relacionada com a perda de massa na extração da pasta do reator ou até com a sua lavagem com água destilada, pelo que esta diferença não é conclusiva.

Seguiu-se a análise de qualidade das pastas obtidas, iniciada pela determinação da viscosidade intrínseca. Os seus valores situaram-se entre 730 e 820 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Figura 19) encontrando-se dentro da gama esperada. Era esperado um aumento progressivo da viscosidade até uma certa carga alcalina, a partir da qual a pasta seria degradada com o aumento de reagentes aplicados^[29] – Figura A. 1. Com exceção da carga de 80 kg NaOH·tOD⁻¹, este comportamento foi verificado, tendo sido obtido um valor mais elevado de viscosidade para a

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

carga de 200 kg NaOH·tOD⁻¹. O valor obtido fora da gama esperada pode estar relacionado com outras variáveis experimentais, pelo que se admitiu um comportamento geral aceitável.

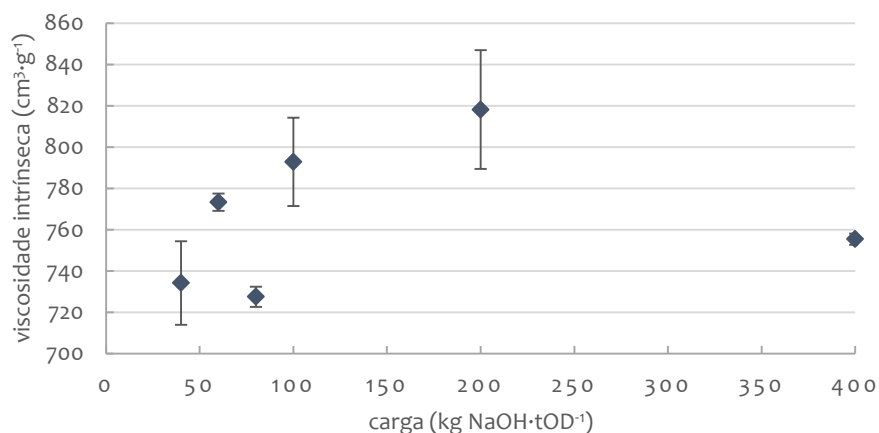


Figura 19 - Valores de viscosidade intrínseca relativa às diferentes pastas obtidas após extração alcalina a 90°C, com 4% de consistência, para diferentes cargas alcalinas

Seguiu-se a análise da resistência alcalina às soluções de 10 e 18% (m/v) de NaOH, onde foram obtidos os resultados apresentados na Figura 20. No gráfico é possível observar também teores de α -celulose, determinados a partir da média aritmética das resistências. Uma vez que um aumento de quantidade de reagentes aplicados pode ser traduzido numa maior extração de compostos da pasta, era esperado um aumento progressivo das resistências alcalinas à medida que a carga alcalina aumenta. Consequentemente era espectável um aumento progressivo do teor de α -celulose. Para além disto, eram esperados valores de α -celulose próximos ou com tendência a decrescer a partir de uma certa carga, designada de valor limite, a partir da qual adicionar maior quantidade de NaOH deixa de ser benéfico e passa a degradar a pasta. No entanto, isto não foi evidente nos resultados apresentados, tendo sido obtidos valores próximos do esperado mas sem um comportamento parecido. Foram obtidos valores entre 92,8 e 94,2% para a α -celulose, com o valor mais elevado para a carga de 80 kg NaOH·tOD⁻¹. Este valor é bastante mais elevado que as cargas mais próximas, pelo que poderá ter sido afetado por alguma variável do procedimento experimental. No geral, apesar do comportamento não ser muito próximo do esperado, é possível notar um aumento do teor em α -celulose com a carga alcalina aplicada, tal como era esperado.

É ainda importante referir que os resultados obtidos para a α -celulose sugerem a realização de extrações com cargas de hidróxido de sódio superiores, de forma a determinar a carga a partir da qual o aumento da concentração passa a ser prejudicial para o teor de celulose. No entanto, cargas superiores a 400 kg NaOH·tOD⁻¹ não seriam viáveis a nível industrial, pelo que se optou ficar pelas cargas apresentadas.

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

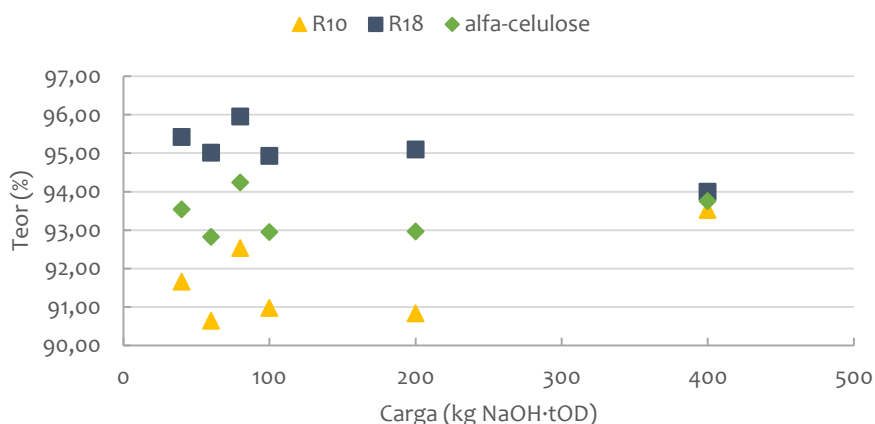


Figura 20 - Valores relativos às resistências alcalinas a 10 e 18% e correspondente alfa-celulose calculada, para pastas após extração alcalina a 90°C, com diferentes cargas de NaOH para uma consistência de 4%

A partir das resistências alcalinas foi também possível determinar a solubilidade da pasta para as mesmas soluções, apresentadas na Tabela F. 2 do apêndice F. Visto que no caso da resistência alcalina não há um comportamento progressivo, por consequência, a solubilidade tem o mesmo comportamento.

Já no caso do índice micro-kappa, o qual traduz a quantidade de lenhina presente na pasta, é possível verificar um decréscimo com o aumento da carga alcalina. No entanto, mais uma vez, não é verificada uma tendência clara dos resultados – Figura 21.

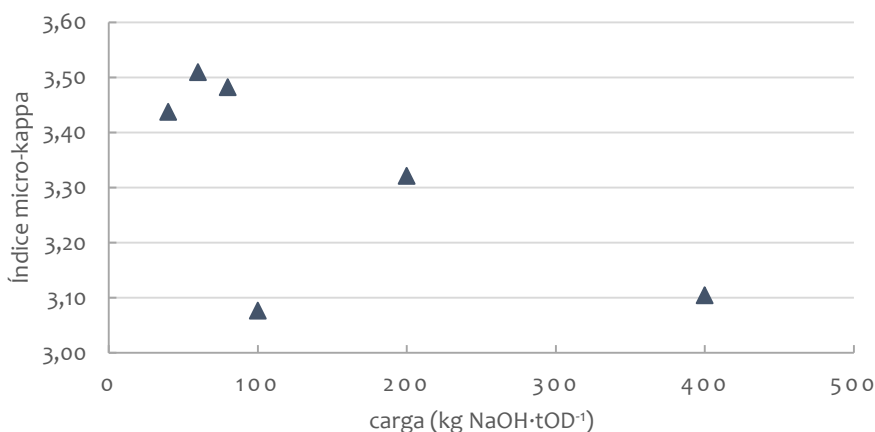


Figura 21 - Índices micro-kappa relativos às pastas após extração alcalina realizadas a 90°C, 4% de consistência, com tempo de residência de 60 minutos

No geral, é possível identificar um decréscimo bastante acentuado deste índice com o aumento da carga de NaOH, a partir da extração efetuada com 80 kg NaOH·tOD⁻¹. No entanto, as cargas de 40 e 100 kg NaOH·tOD⁻¹ não seguem a mesma tendência, sendo obtidos valores menores que os esperados. Já no caso do teor de pentosanas foram obtidos valores muito próximos, entre 2,3 e 3,0, os quais também não seguem uma tendência clara (Figura 22). É

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

notado um aumento do teor em pentosanas até à carga de $80 \text{ kg NaOH}\cdot\text{tOD}^{-1}$, a partir da qual é registado um decréscimo de valores.

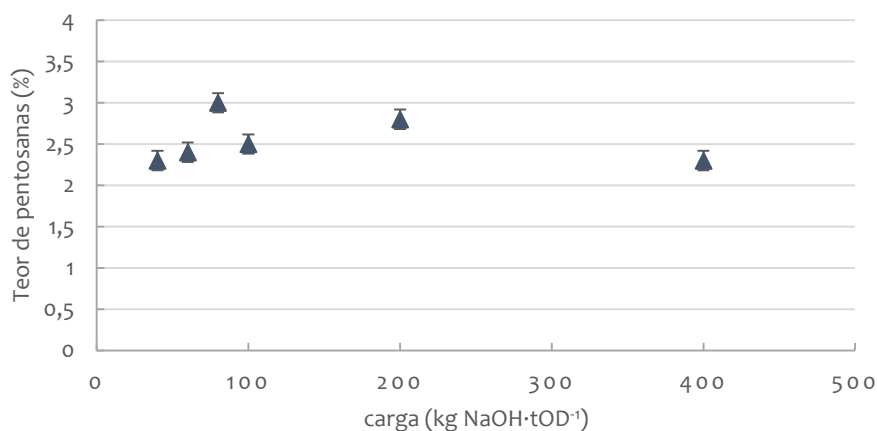


Figura 22 - Valores de micro kappa obtidos para as extrações alcalinas a diferentes cargas de NaOH para a temperatura de 90°C , durante 60 minutos

Por fim, foram analisadas as soluções de saída do reator, determinando a carência química de oxigénio associada a cada extração alcalina efetuada. Os resultados obtidos para a temperatura de 90°C podem ser observados na Figura 23, sendo evidente o aumento dos valores com o aumento da carga alcalina. Isto pode ser traduzido num aumento da quantidade de matéria orgânica oxidada com o aumento da carga alcalina aplicada.

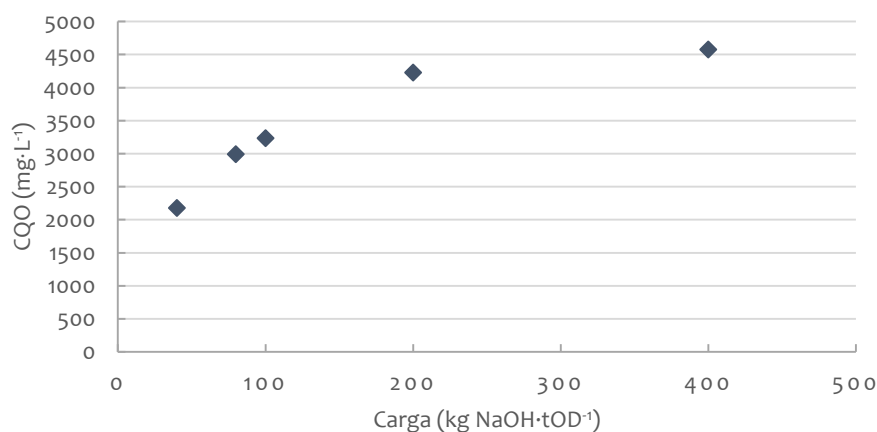


Figura 23 - Carência Química de Oxigénio das soluções após saída de extração alcalina, usando diferentes cargas de NaOH a 90°C e 4% de consistência

De uma forma geral, os dados de qualidade apresentados vão de encontro ao esperado, havendo diminuição de lenhina residual e pentosanas da pasta, com simultâneo aumento do teor em celulose. É possível observar os efeitos positivos da carga alcalina nos diferentes parâmetros, evidenciando a efetividade do estágio E. Os ganhos de celulose são superiores a 2% em todos os casos, sendo isto bastante favorável, quando comparados com os ganhos médios

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

atuais da fábrica, que rondam 1,8% (Figura B. 3). Contudo, as diferentes variáveis de operação afetam os parâmetros de qualidade de diferentes formas, as quais foram analisadas de seguida.

Primeiro, foi tido em conta o aumento do tempo de residência da operação de extração alcalina, tendo como principal objetivo quantificar o efeito desta variável nos resultados. Para tal, foi escolhido o período de 120 minutos, como referido anteriormente, e a carga mais elevada ($400 \text{ kg NaOH} \cdot \text{tOD}^{-1}$). Era esperado um decréscimo da qualidade da pasta com o aumento do tempo de residência, uma vez que o aumento do período de contacto da solução com a pasta tem como consequência a degradação de compostos. Isto foi verificado logo após a realização da etapa, com a determinação do seu rendimento da etapa, com valor de 83,0% – Tabela F. 1.

Na Tabela 9 é possível observar os resultados das análises aos diferentes parâmetros de qualidade da pasta produzida. Para além destes resultados, no apêndice F é possível observar os valores de solubilidade alcalina correspondentes às pastas analisadas.

Tabela 9 - Parâmetros de qualidade relativos às pastas obtidas por extração alcalina a 90°C , com 120 minutos de residência (B_400.4), e a 105°C , com um tempo de residência de 60 minutos e 4% de consistência (C_200.4 e C_400.4)

| Pasta | B_400.4 | C_200.4 | C_400.4 |
|--|---------|---------|---------|
| Viscosidade intrínseca ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 785 | 765 | 760 |
| R_{10} (%) | 88,0 | 94,3 | 94,7 |
| R_{18} (%) | 97,7 | 96,4 | 97,5 |
| α -celulose calculada (%) | 92,8 | 95,4 | 96,1 |
| Índice micro-kappa | 3,2 | 3,2 | 3,3 |
| Teor de pentosanas (%) | 2,6 | 3,5 | 3,0 |
| CQO ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 6600 | 6956 | 7984 |

Comparando os resultados obtidos no caso da extração com maior tempo de residência (120 minutos), é possível notar a diminuição do teor de alfa celulose, de 93,8 para 92,8%, com base na redução abrupta do R_{10} . Para além disto, há aumento do índice micro-kappa e do teor em pentosanas, traduzindo uma deslenhificação e uma remoção de hemiceluloses menos efetiva. Desta forma, foi descartada a hipótese de aumentar o tempo de residência, tal como previsto, continuando o estudo com um tempo de residência de 60 minutos.

Posto isto, foram tidos em conta os diferentes valores de α -celulose obtidos com um tempo de residência de 60 minutos, os quais não mostraram uma tendência com o aumento da carga.

Para avançar o estudo do efeito da temperatura nos parâmetros de qualidade, era necessário escolher a melhor carga alcalina obtida no primeiro caso de estudo (90°C). Visto que os valores não seguiram uma tendência, sendo bastante próximos, foram escolhidas duas cargas – 200 e 400 kg NaOH·tOD⁻¹ – para realizar extrações alcalinas a 105°C. Estas permitiram obter pastas com elevados teores de celulose e reduzidos teores de pentosanas e lenhina residual, pelo que se mostraram boas opções. Nestas extrações alcalinas foram usadas as massas apresentadas na Tabela F. 1 do apêndice F, sendo usado um tempo de residência de 60 minutos e uma consistência de 4%. A partir dos rendimentos, presentes na mesma tabela, é possível notar uma maior perda de pasta usando a carga de 400 kg NaOH·tOD⁻¹, cerca de 4,2 g em 20 g de pasta seca.

Comparando os resultados dos parâmetros de qualidade das pastas, também apresentados na Tabela 9, é possível verificar um decréscimo da viscosidade intrínseca com o aumento da carga alcalina, que pode indicar degradação da pasta. É também verificada uma diminuição do teor de pentosanas com a carga mais elevada, que se traduz na redução de hemiceluloses na pasta, e, ainda, um aumento do índice micro-kappa, que descreve um aumento do teor em lenhina. Por último, tendo em conta o teor α -celulose, é observado um aumento com a carga alcalina, de 95,4 para 96,1%.

Os resultados apresentados sugerem a carga mais elevada como mais conveniente para a otimização do teor de α -celulose da pasta. No entanto, esta é traduzida numa concentração de NaOH bastante elevada (cerca de 0,40 mol·L⁻¹) e ainda, numa deslenhificação e viscosidade intrínseca inferiores, pelo que foi escolhida a carga de 200 kg NaOH·tOD⁻¹ para efetuar a extração alcalina à temperatura mais elevada (120°C). Os resultados obtidos com a carga mais baixa não foram muito distintos, levando a teores de α -celulose próximos de 95,4%. Esta carga é traduzida numa concentração de 0,20 M, correspondendo aproximadamente ao dobro da concentração usada pela Caima no início deste trabalho (0,095 M). As variáveis de operação relacionadas com a extração alcalina à temperatura de 120°C, com uma consistência de 4%, são também apresentadas na Tabela F. 1 do apêndice F. Em semelhança com as restantes pastas produzidas, foram analisados os parâmetros de qualidade, sendo os seus resultados apresentados na Tabela 10.

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Tabela 10 - Parâmetros de qualidade relativos à pasta obtida por extração alcalina a 120°C, com um tempo de residência de 60 minutos e um volume de solução de 500 mL (D_200.4)

| | |
|--|------|
| Viscosidade intrínseca ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 780 |
| R ₁₀ (%) | 96,2 |
| R ₁₈ (%) | 97,4 |
| α -celulose calculada (%) | 96,9 |
| Índice micro-kappa | 3,0 |
| Teor de pentosanas (%) | 3,0 |
| CQO ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 9120 |

Tendo em consideração os resultados obtidos às diferentes temperaturas, é possível observar que a nível de viscosidade intrínseca (Figura F. 1 apresentada no apêndice F) não há uma tendência, sendo obtido um resultado mais elevado para a temperatura de 90°C ($820 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), um valor menor para a temperatura de 105°C ($765 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) e um valor intermédio para a temperatura de 120°C ($780 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). No entanto, é notória a diminuição do seu valor com a temperatura, uma vez que o resultado relativo à temperatura de 90°C foi evidentemente mais elevado. Considerando também os valores de R₁₀ e R₁₈, de uma forma geral, estes aumentam com a temperatura, tal como é possível observar na Figura 24. Para além do referido, os resultados vão de encontro aos valores obtidos em estudos semelhantes^[13], encontrando-se na gama esperada, entre 650 e $800 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

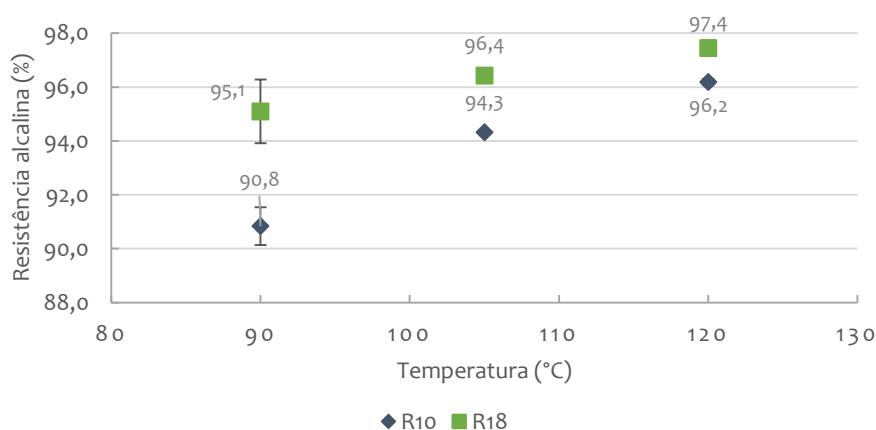


Figura 24 - Teores de resistência alcalina às soluções de 10 e 18% em NaOH em função da temperatura de operação, usando um carga de $200 \text{ kg NaOH} \cdot \text{tOD}^{-1}$ e uma consistência de 4%

Este comportamento foi observado tanto com solução de 10% de NaOH, como com a de 18%. Para além do referido, é também possível observar, no mesmo gráfico, um aumento mais

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

pronunciado no caso do R₁₀, pelo que podemos afirmar que a resistência alcalina a 10% de NaOH é mais suscetível à temperatura. A α -celulose calculada tem também um comportamento progressivo, aumentando com a temperatura, tal como é possível observar pela Figura 25, com valores entre 93,0 e 96,9%. Num estudo anterior^[13], onde foi realizada a simulação da mesma etapa (E) em reator-piloto, foi observado o mesmo comportamento na análise de pastas com um número de kappa inicial parecido (próximo de 6,6). Desta forma, é seguro afirmar que o teor de α -celulose aumenta com a temperatura de operação. No entanto é também preciso notar, que o aumento é menos pronunciado nos casos de temperatura mais elevada, sendo esperado um pico e uma diminuição para valores superiores a 120°C.

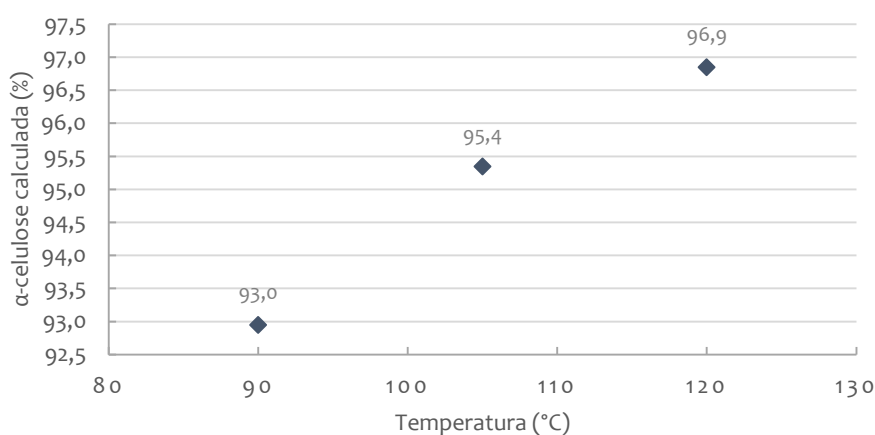


Figura 25 - α -celulose em função da temperatura, usando a mesma carga alcalina (200 kg NaOH.tOD⁻¹), uma consistência de 4% e um tempo de residência de 60 minutos

Analisando o comportamento do teor em pentosanas, os resultados não seguem uma tendência com a temperatura. Foi obtido um resultado superior para a temperatura de 105°C (3,5%) e um valor inferior para 90°C (2,8%), tal como se observa na Figura F. 10 do apêndice F. Já em relação ao índice micro-kappa é observada uma diminuição com o aumento da temperatura, traduzindo-se numa melhor deslenhificação com a sua subida (Figura 26).

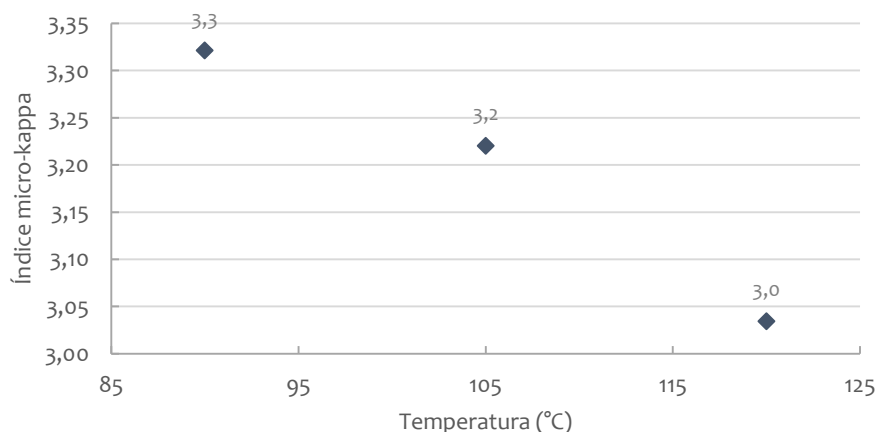


Figura 26 - Índice micro-kappa em função da temperatura, tendo em conta a mesma carga alcalina (200 kg NaOH.tOD⁻¹), uma consistência de 4% e um tempo de residência de 60 minutos

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Isto também era esperado, uma vez que a temperatura aumenta a frequência e a probabilidade de choque entre as moléculas, aumentando a probabilidade destas reagirem. Assim, tendo em conta a teoria das colisões, esta auxilia a remoção de lenhina, aumentando a velocidade das reações. Por outro lado, analisando também os resultados de carência química de oxigénio obtidos às diferentes temperaturas analisadas (Figura 27) é possível observar um aumento do CQO com a temperatura, traduzindo-se num aumento de matéria orgânica oxidada com o aumento da temperatura.

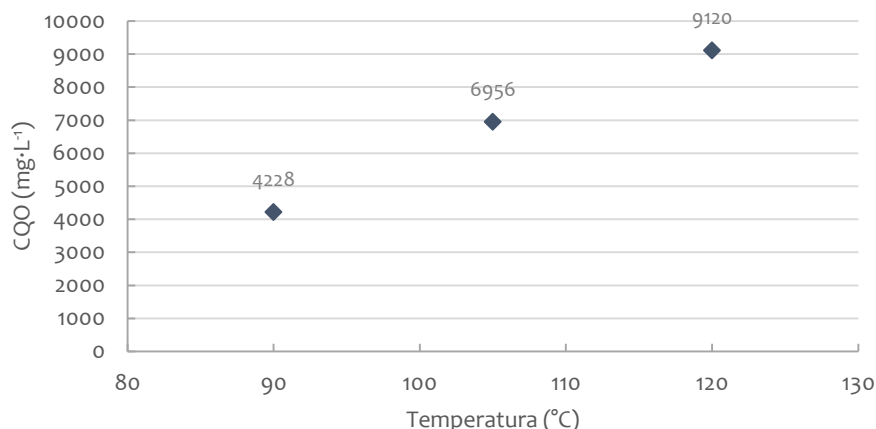


Figura 27 - Carência Química de oxigénio relativa às extrações alcalinas efetuadas a diferentes temperaturas, com uma carga de 200 kg NaOH·tOD⁻¹, durante 60 minutos a 4% de consistência

Posto isto, foram realizadas extrações alcalinas com diferentes consistências, usando também uma temperatura de 90°C, com o intuito de relacionar os resultados com base de 4% de consistência, com as condições operadas atualmente na Caima. Para realizar estes procedimentos foi escolhida a carga de 200 kg NaOH·tOD⁻¹, sendo realizadas operações com consistências de 6 e 8%. Em semelhança com as restantes pastas produzidas, estas foram analisadas quanto aos diferentes parâmetros de controlo de qualidade, os quais são apresentados na Tabela 11.

Assim, foram comparados os resultados obtidos, tendo em conta as concentrações molares envolvidas ao invés das cargas alcalinas. Na Tabela D. 1 apresentada no anexo D, são apresentadas as correlações entre as concentrações e as cargas referidas, também apresentadas anteriormente na Figura 10. É possível corresponder a extração realizada a 6% de consistência, usando uma carga de 200 kg NaOH·tOD⁻¹, a uma concentração de 0,30 M. Já para o caso da extração a 8% de consistência, a carga alcalina é relacionada com a concentração de 0,40 M.

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Tabela 11 - Parâmetros de qualidade relativos às pastas obtidas por extração alcalina com consistências de 6 e 8%, usando uma temperatura de 90°C e uma carga de 200 kg NaOH·tOD⁻¹

| Pasta | E_200.6 | E_200.8 |
|--|---------|---------|
| Viscosidade intrínseca (cm ³ ·g ⁻¹) | 757 | 768 |
| R ₁₀ (%) | 95,5 | 93,7 |
| R ₁₈ (%) | 96,6 | 94,6 |
| α-celulose (%) | 96,0 | 94,2 |
| Índice micro-kappa | 3,2 | 3,3 |
| Teor de pentosanas (%) | 2,6 | 2,4 |
| CQO (mg·L ⁻¹) | 7692 | 9124 |

Desta forma, foram tidos em conta os resultados obtidos para as cargas de 200 e 400 kg NaOH·tOD⁻¹, a 4% de consistência, que correspondem às concentrações de 0,20 e 0,40 M, respetivamente, esperando que os resultados para a consistência de 6%, se encontrassem entre os dois valores. Por outro lado, era esperada uma correspondência de resultados entre a carga de 400 kg NaOH·tOD⁻¹ a 4% de consistência e a extração realizada a 8% de consistência, devido a ambas corresponderem a uma concentração de 0,40 M, como pode ser observado pelas correlações apresentadas na Tabela D. 1 do apêndice D. Tal foi verificado para o caso de 8% de consistência. Já para a consistência de 6%, as resistências alcalinas foram superiores aos limites esperados, pelo que por consequência, a α-celulose calculada também foi mais elevada que o esperado. No entanto, os restantes parâmetros de qualidade analisados caíram dentro da gama esperada, pelo que podemos colocar a hipótese da verdadeira α-celulose também se encontrar neste intervalo. Mais à frente irá ser feita a correlação da carga escolhida, tendo em conta uma consistência próxima de 10%, que se aproxima do valor operado atualmente na Caima. No entanto, é preciso notar que esta é meramente indicativa, sustentada apenas pelas correlações apresentadas.

É ainda importante salientar, que os resultados obtidos operando a diferentes consistências evidenciaram o aumento significativo do valor do CQO associado à solução de saída do reator. Comparando estes valores com o CQO médio de obtido por meio das análises efetuadas na Caima entre Janeiro e Junho de 2019, de 22648 mg·L⁻¹, é possível notar uma grande diferença. Tal pode ter origem na ausência de oxigénio e peróxido de hidrogénio da etapa simulada em reator, uma vez que a quantidade de O₂ no meio influencia a oxidação da matéria prima, ou na

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

consistência de operação. Para além disto, na fábrica são usadas quantidades de pasta bastante superiores, o que influencia esta análise, tal como o método de lavagem ao longo do processo, que é bastante diferente em laboratório. Tendo em conta que a consistência da Caima ronda os 10%, são esperados valores superiores a $12000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figura 28).

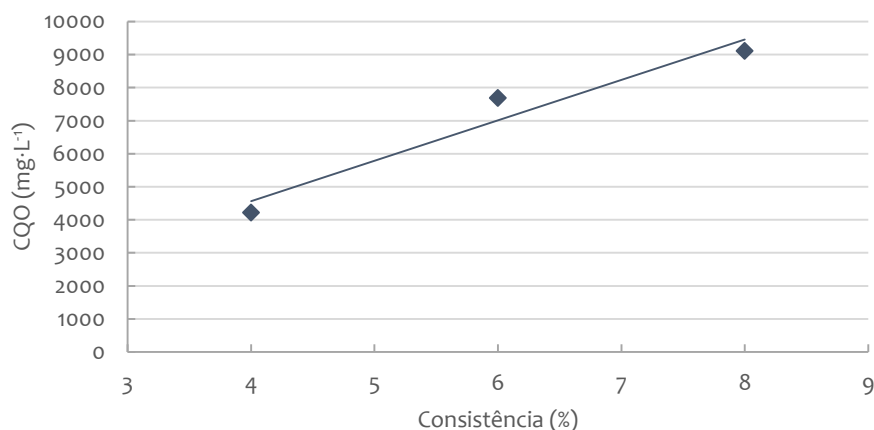


Figura 28 - Valores de CQO obtidos para as extrações alcalinas realizadas às diferentes consistências, operando com uma carga de $200 \text{ kg NaOH}\cdot\text{tOD}^{-1}$ e a 90°C

Com os resultados apresentados foi efetuada uma análise de variância (ANOVA), usando o programa IBM SPSS (versão 24), de forma a avaliar o impacto de cada variável nos diferentes parâmetros de controlo, nomeadamente no teor de alfa-celulose. Na Figura 29 é possível observar que o tempo de retenção da mistura é o fator com maior impacto no parâmetro de α -celulose. Em segundo lugar encontra-se a carga alcalina e, por fim, a temperatura de operação. Desta forma, torna-se fundamental escolher um tempo de retenção de 60 minutos, uma vez que este permitiu obter teores de alfa-celulose e viscosidade intrínseca mais elevados. No Apêndice G é possível observar as análises de impacto relativas aos restantes parâmetros de controlo, onde é possível verificar resultados distintos para cada um. No caso da viscosidade intrínseca e do índice micro-kappa é verificada uma maior influência por parte da carga alcalina. Já no caso do teor de pentosanas é verificado um maior impacto para a temperatura.

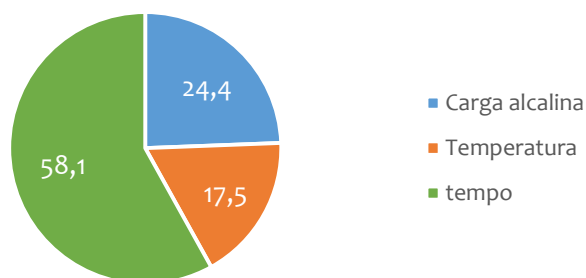


Figura 29 - Impacto de cada variável estudada no teor de alfa-celulose da pasta obtida por extração alcalina

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Tendo em conta todos os parâmetros de controlo de qualidade e os rendimentos das extrações efetuadas, a carga de 200 kg NaOH·tOD⁻¹ foi escolhida como a mais adequada. Considerando apenas o teor de α-celulose, a carga de 400 kg NaOH·tOD⁻¹ seria o valor mais aconselhável, no entanto, esta traduz-se numa concentração de NaOH bastante elevada para operar a nível industrial (0,40 M). Um consumo de 400 kg de NaOH por cada tonelada de pasta é um valor muito elevado, que se traduz num processo bastante dispendioso devido aos custos associados ao reagente. Desta forma, foi escolhida a carga anterior, que levou a resultados um pouco mais baixos, mas ainda assim bastante satisfatórios.

Por fim, foi escolhida a temperatura de operação, tendo sido selecionada a de 105°C. Tendo em conta os teores de alfa-celulose, a temperatura de 120°C é a mais adequada, mas esta leva a extrações alcalinas com rendimentos mais reduzidos, com cerca de 24% de perda de massa de pasta. Mesmo considerando eventuais perdas na extração do reator e na lavagem da pasta, este valor é bastante elevado, pelo que, a temperatura de 105°C foi considerada a mais adequada para a realização da extração alcalina. Esta escolha é ainda apoiada pelo reduzido impacto no teor de alfa-celulose, quantificado no gráfico da Figura 29, quando comparado com o tempo de extração.

Na Caima, a etapa de extração alcalina é operada a aproximadamente 10% de consistência, pelo que foi feita a correlação com a consistência de 4%, tendo em conta a concentração de 0,20 mol·L⁻¹, correspondente a ambas. Na Tabela 12 são apresentadas as condições de operação escolhidas como mais adequadas, tendo em conta o estudo efetuado.

Tabela 12 - Condições de operação da etapa de extração alcalina otimizadas

| Consistência (%) | Tempo de retenção (min) | Temperatura (°C) | Carga alcalina (kg NaOH·tOD ⁻¹) |
|------------------|-------------------------|------------------|---|
| 4 | 60 | 105 | 200 |
| 10 | 60 | 105 | 80 |

É ainda importante salientar o facto da etapa de extração alcalina ter sido efetuada sem a adição de oxigénio e peróxido de hidrogénio. Desta forma foi possível observar o efeito direto do reagente (NaOH) na pasta, permitindo determinar o valor máximo de celulose correspondente a cada extração. A introdução de outros reagentes está associada ao aumento do perigo de degradação da pasta, podendo isto afetar o rendimento. No entanto, mesmo com

uma degradação da pasta superior à obtida no estudo, são esperados valores de α -celulose superiores aos atuais.

5.2. Sequência completa de branqueamento simulada em reator

Como referido anteriormente, após a otimização da etapa de extração alcalina foi efetuada a sequência total de branqueamento nos reatores (E-O-A-P), com as condições de operação referidas nas Tabelas 6 e 11. Para tal, foi usado o procedimento descrito anteriormente, bem como as equações apresentadas no apêndice D. Durante este processo foi retirada uma pequena amostra, no final da etapa de lavagem ácida, permitindo analisar a viscosidade intrínseca e a brancura ISO da pasta, onde foram obtidos os valores de $443 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e de 88,4%, respetivamente. Para além disto, após terminar a sequência completa de branqueamento, a pasta foi lavada e analisada quanto aos diferentes parâmetros de controlo de qualidade referidos anteriormente, os quais são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros de controlo de qualidade da pasta após sequência total de branqueamento em reator

| | |
|--|-------|
| Viscosidade intrínseca ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 410 |
| R_{10} (%) | 91,6 |
| R_{18} (%) | 97,7 |
| α -celulose (%) | 92,9 |
| Índice micro-kappa | 1,6 |
| Teor de pentosanas (%) | 2,3 |
| Brancura UA (%) | 90,56 |
| Brancura CAIMA (%) | 89,3 |
| Reatividade (%) | 54 |
| MSA (%) | 0,36 |

Era esperado um aumento da brancura^[29] ao longo das etapas de branqueamento, bem como uma redução da viscosidade intrínseca, devido ao aumento de carga de reagentes aplicados, como indicado na Figura A. 3 do apêndice A. Como esperado, a brancura aumenta ao longo do processo, evidenciando a efetividade do agente branqueador com um ganho próximo de 28% de brancura (Figura F. 16 apresentada no apêndice F). No entanto, foi alcançado um valor inferior aos resultados médios da Caima (Figura B. 6 do apêndice B), podendo isto ter

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

origem nas quantidades de H_2O_2 usadas na simulação, uma vez que foram inferiores às cargas usadas na fábrica.

A partir dos valores apresentados na Figura 30 é possível verificar uma degradação de compostos nas etapas seguintes à extração alcalina (O-A-P). Inicialmente o seu valor aumenta devido à remoção de grande parte dos compostos na etapa E, aumentando a percentagem de polímeros de cadeia longa na pasta. No entanto, após esta etapa começa a diminuir por consequência da degradação das cadeias de celulose, que leva à redução do grau de polimerização.

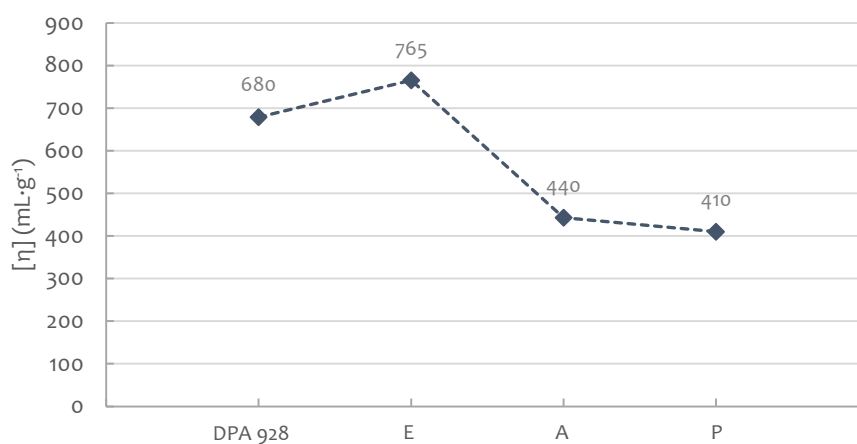


Figura 30 - Viscosidade intrínseca referente às diferentes etapas de branqueamento analisadas

Comparando os valores obtidos com os resultados médios da Caima (Figura B. 1) é possível verificar uma maior degradação das cadeias poliméricas no processo simulado em reator. Isto está associado à degradação da celulose da pasta, verificada pelos resultados da Figura 31.

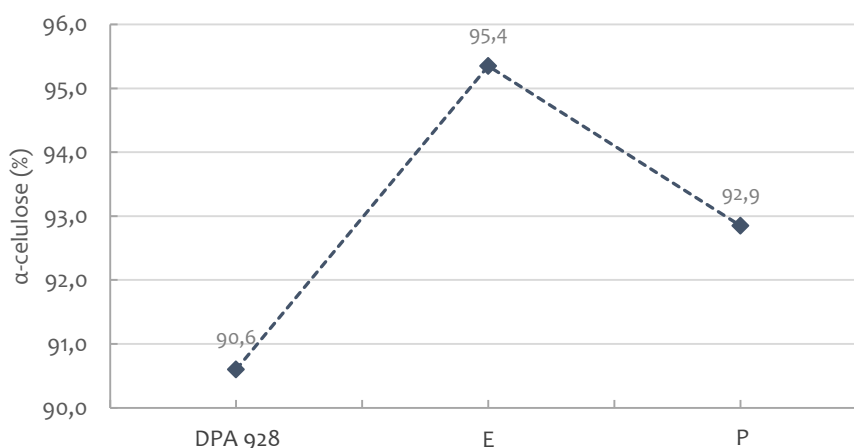


Figura 31 - Teor de alfa-celulose da pasta nas diferentes etapas de branqueamento analisadas

Por sua vez, o teor de pentosanas, que traduz a quantidade de xilanas presente na pasta, diminuiu ao longo do processo de branqueamento, tal como esperado (Figura F. 11 apresentada

no apêndice F). O mesmo comportamento é verificado para o índice micro-kappa da pasta. Na etapa de extração alcalina há remoção de diversos compostos, entre eles a lenhina, aumentando a pureza da celulose. De seguida, com introdução novas cargas de reagentes, a quantidade de lenhina residual continua a diminuir (Figura F. 9 do apêndice F), auxiliando o aumento da brancura e pureza da pasta.

Comparando ainda a reatividade e a massa solúvel em acetona da pasta DPA-928 e da pasta após o branqueamento é notado um aumento no primeiro caso, de 50% para 54%, e um decréscimo de 0,57% para 0,36% para o MSA. Tal era espectável para ambos os casos, uma vez que no branqueamento há remoção de impureza, aumentando a capacidade de processamento da pasta (Figura B. 5 do apêndice B). Na etapa de extração alcalina^[27] são removidas as maiores quantidades de compostos polifenólicos e esteróis, bem como alguns ácidos gordos. Já na deslenhificação com oxigénio há remoção de praticamente todos os compostos fenólicos presentes, e, por sua vez, no branqueamento com peróxido há remoção de alguns compostos fenólicos. No entanto, a maioria dos extratáveis é removida na primeira etapa do branqueamento (E), a qual se torna indispensável.

É ainda importante referir que provavelmente a etapa de lavagem ácida (A) adicionada ao processo ajuda na redução do teor de α -celulose da pasta, com a introdução de reagentes. O principal objetivo desta etapa passa pela remoção de compostos indesejáveis da pasta, eliminado também outros compostos por ação do ácido sulfúrico. No entanto, comparando a degradação da celulose da pasta verificada experimentalmente, próxima de 2,5%, com os dados da Figura B. 3 do apêndice B, que apresentam uma degradação média de 0,5%, é possível afirmar que foi obtido um decréscimo de alfa-celulose bastante acentuado no ensaio piloto.

Tendo em conta as condições de operação da extração alcalina realizada na Universidade de Aveiro, são esperadas algumas diferenças de resultados entre o ensaio piloto e os resultados industriais. Para além da consistência de operação ser distinta, é necessário considerar a ausência de oxigénio e peróxido de hidrogénio da etapa E. Com a introdução destes reagentes é esperado um aumento de α -celulose menos pronunciado na etapa de extração alcalina, uma vez que estes ajudam na sua degradação. No entanto, a diferença entre o resultado obtido (95,4%) e o valor médio do ano 2018 (92,5%), apresentado na Figura B. 3, é bastante considerável, sendo esperada uma degradação inferior aos 2,9% que os separam. Assim, tendo em conta a curva de resistência alcalina média das pastas produzidas na Caima, é esperado um valor de alfa-celulose superior a atual, que ronda os 92,5% (Figura B. 3 do apêndice B).

6. Conclusões

O principal objetivo deste trabalho consistia na produção de pasta solúvel com teores de α -celulose iguais ou superiores a 93%, otimizando a etapa de extração alcalina do processo de branqueamento da Caima. Ao longo do trabalho, usando o processo de branqueamento proposto pela empresa com lavagem ácida, foi possível chegar a teores de α -celulose de 92,9%. A partir dos resultados apresentados foi verificado que a variável de operação com maior impacto no parâmetro da α -celulose é o tempo de residência da pasta no reator, seguido pela carga alcalina aplicada e pela temperatura de operação, respetivamente. Tendo em conta os resultados foi escolhido o tempo de retenção de 60 minutos, a temperatura de 105°C e uma carga de 200 kg de hidróxido de sódio por cada tonelada de pasta para uma consistência de 4%, a qual corresponde a uma carga próxima de 80 kg NaOH·tOD⁻¹ para uma consistência de 10%. Esta correlação entre consistências foi efetuada a partir da concentração da solução de extração, uma vez que na sua maioria os resultados comparados ao longo do trabalho foram de encontro aos valores previstos.

Usando a consistência de 4% para simulação da etapa de extração alcalina em reator foi obtido um teor de α -celulose de 95,4%, o qual é reduzido nas etapas seguintes do branqueamento. Apesar de ser esperado um teor de alfa-celulose menor que o referido após a etapa de extração alcalina, devido à utilização de oxigénio e peróxido de hidrogénio, é esperado um valor superior ao atual (92,5%). Assim, tendo em conta a curva de resistência alcalina média das pastas produzidas na Caima, é esperado um valor de α -celulose superior a atual. É ainda importante referir que a introdução da etapa de lavagem ácida ajuda na redução do teor de α -celulose da pasta final, devido à ação dos reagentes na pasta.

No futuro seria interessante estudar o teor de α -celulose ao longo do branqueamento, verificando os pontos do processo onde há maior perda. Para além do referido seria interessante, efetuar as mesmas extrações alcalinas com introdução de oxigénio e peróxido de hidrogénio, de forma obter resultados mais próximos da realidade operada na fábrica. Por fim, seria bastante útil testar a sequência proposta num reator-piloto e, por fim, a nível industrial, quantificando as diferenças entre a simulação em reator e a realidade da fábrica. Só desta forma seria possível validar as correlações efetuadas ao longo do trabalho entre operações efetuadas a diferentes consistências.

7. Referências bibliográficas

- [1] «Caima: Pasta Solúvel». [Em linha]. Disponível em: <https://goo.gl/Ay49Pc>. [Acedido: 16-Mar-2019].
- [2] R. M. Salvador Navarro, F. M. Salvador Navarro, e E. Basile Tambourgi, «Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel», *Revista Ciências e Tecnologia*, vol. 1, pp. 1–5, 2007.
- [3] H. Sixta, *Handbook of Pulp*, vol. 1. Weinheim, Alemanha: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- [4] «The Journal shop: The History Of Paper», 2017. [Em linha]. Disponível em: <https://goo.gl/nbUuU5>. [Acedido: 07-Fev-2019].
- [5] «Assignment Point: Pulp and Paper Making Process». [Em linha]. Disponível em: <https://goo.gl/8RrZFT>. [Acedido: 06-Fev-2019].
- [6] «IBIS World: Global Paper & Pulp Mills Industry - IndustryMarket Research Report», 2018. [Em linha]. Disponível em: <https://goo.gl/ngtovz>. [Acedido: 07-Mar-2019].
- [7] «NPA: 2019 - What's in Store for the Pulp and Paper Industry?», 2018. [Em linha]. Disponível em: <https://goo.gl/LHF16g>. [Acedido: 11-Mar-2019].
- [8] S. Kinsella *et al.*, «The State of the Global Paper Industry», *Environmental Paper Network, Report*, pp. 1–90, 2018.
- [9] «Key Statistics: European Pulp and Paper Industry», Confederação Europeia de indústrias de Papel, Relatório anual, 2017.
- [10] «Report Buyer: Global and China Dissolving Pulp Industry Report, 2018-2022 - Summary», 2018. [Em linha]. Disponível em: <https://goo.gl/VdXdyL>. [Acedido: 07-Fev-2019].
- [11] V. Lucas, «Química da madeira e dos processos de cozimento e de branqueamento», Sebenta de valores, Figueira da Foz, Portugal, 2014.
- [12] P. Flickinger, G. S. Mgr, L. Lammi, S. Sales, e T. Mgr, «Dissolving Pulp», Report, Metso, 2011.
- [13] L. L. de Jesus, D. V. Evtuguin, e A. Prates, «Improving bleaching performance of sulphite dissolving pulps», XXII *TECNICELPA - International Forest, Pulp and Paper Conference*,

Tomar, Portugal, pp. 1–8, 2013.

- [14] J. Rytioja, K. Hildén, J. Yuzon, A. Hatakka, R. P. de Vries, e M. R. Mäkelä, «Plant-Polysaccharide-Degrading Enzymes from Basidiomycetes», *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, vol. 78, n. 4, pp. 614–649, 2014.
- [15] D. Fengel e G. Wegener, «Chemical Composition and Analysis of Wood», em *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Berlim, Alemanha: Walter and Gruyter & Co., 1989, pp. 1–59.
- [16] Christopher J. Biermann, *Handbook Of Pulping and Papermaking*, 2ª edição. California, EUA: Academic Press, 1996.
- [17] C. P. Neto e D. V. Evtuguin, «Componentes macromoleculares da madeira», em *Química de Polímeros*, J. S. S. de Melo, M. J. Moreno, e H. D. B. and M. H. Gil, Eds. Eds. Coimbra, Portugal: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2004, pp. 545–570.
- [18] U. Klock, G. I. B. Muñoz, J. H. Anzaldo, e A. Andrade, «Química da madeira», Universidade Federal do Panamá, Curitiba, Brasil, 2005.
- [19] Paulo Jorge Tavares Ferreira, «Estudos de pastas kraft de Eucalyptus globulus: Características Estruturais e aptidão papelreira», Tese de doutoramento, Universidade de Coimbra, 2000.
- [20] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, e W. Wagenknecht, «Fundamentals and analytical Methods», em *Comprehensive Cellulose Chemistry*, vol. 1, Weinheim, Alemanha: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 1998, pp. 1–286.
- [21] E. Sjöström, *Wood chemistry: fundamentals and applications*, 2ª edição. San Diego, EUA: Academic Press, Inc, 1993.
- [22] Z. Yinghuai, K. Tang, e N. S., «Applications of Ionic Liquids in Lignin Chemistry», em *Ionic Liquids - New Aspects for the Future*, IntechOpen, 2013. [Em linha]. Disponível em: shorturl.at/wRS25. [Acedido: 19-Mar-2019].
- [23] «Remade: Madeiras - Celulose», *Matéria-Prima*. [Em linha]. Disponível em: <https://goo.gl/ihhVnu>. [Acedido: 11-Fev-2019].
- [24] D. Fengel e G. Wegener, «Distributions of the Components within the Wood Cell Wall», em *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, 3ª., Berlim, Alemanha: Walter and

Gruyter & Co., 1989.

- [25] S. A. Caima - Indústria de Celulose, «Processo de Produção - Manual Introdutório ao Processo de Produção da Caima», Constância, Portugal, 2018.
- [26] O. V. Ingruber, M. J. Kocurek, e A. Wong, «Sulfite Science & Technology», em *Pulp and Paper Manufacture*, Montreal, Canadá: Canadion Pulp and Paper Association, 1985.
- [27] P. F. Rodrigues, D. D. Evtugin, D. V. Evtugin, e A. Prates, «Extractive profiles in the production of sulfite dissolving pulp from *Eucalyptus globulus* wood», *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 38, pp. 397–408, 2018.
- [28] C. W. Dence e D. W. Reeve, *Pulp Bleaching - Principles and Practice*, 1ª edição. Atlanta, USA: Tappi Pr, 1996.
- [29] M. Ek, G. Gellerstedt, e G. Henriksson, «Pulping Chemistry and Technology», em *Pulp and Paper Chemistry and Technology*, Berlim, Alemanha: Walter de Gruyter GmbH & Co., 2009.
- [30] P. D. M. Philipp, *Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica*, 2ª edição. São Paulo, Brasil: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988.
- [31] F. Kraft, *Bleaching of wood pulps*. New York, USA: McGraw-Hill, Inc, 1969.
- [32] C. Woodings, *Regenerated Celulose Fibers*. New York, USA: CRC Press LLC, 2000.
- [33] H. Sixta, M. Iakovlev, L. Testova, e A. Roselli, «Novel concepts of dissolving pulp production», *Cellulose*, n. 20, pp. 1547–1561, 2013.
- [34] «Gases Industriais: Extração Alcalina Reforçada com Oxigénio». [Em linha]. Disponível em: <https://bit.ly/31BTcox>. [Acedido: 21-Mar-2019].
- [35] A. F. P. Amorim, «Utilização da pasta ao sulfito ácido para processamento químico», Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2013.
- [36] S. A. Caima - Indústria de Celulose, «Diagrama do processo de produção», Constância, Portugal, 2017.
- [37] D. I. Campos, «Teor de massa seca na pasta», Técnica de análise, Caima - Indústria de Celulose, S.A., Constância, Portugal, 2009.
- [38] «Viscosity in cupri-ethylenediamine solution», Estocolmo, Suécia, Norma SCAN-CM 15:88,

1988.

- [39] «Pulps - Determination of alkali resistance», Norma UDC 676.014.362, 1982.
- [40] S. A. Caima, «Grau de deslenhificação em pastas branqueadas (índice micro-kappa)», Técnica de análise, Caima - Indústria de Celulose, S.A., Constância, Portugal, 2015.
- [41] D. I. Campos, «Alfa, beta e gama celulose na pasta», Técnica de análise, Caima - Indústria de Celulose, S.A., Constância, Portugal, 2009.
- [42] M. N. Belgacem e A. Gandini, «Furan Derivatives and Furan Chemistry at the Service of Macromolecular Materials», em *Monomers , Polymers and Composites*, Amesterdam: Elsevier's Science & Technology, 2008.
- [43] D. R. Almeida, «Determinação da brancura da pasta», Técnica de análise, Caima - Indústria de Celulose, S.A., Constância, Portugal, 2013.
- [44] D. R. Almeida, «Determinação da reatividade». Técnica de análise, Caima - Indústria de Celulose, S.A., Constância, Portugal, 2014.
- [45] «Carência Química de Oxigénio - CQO (método colorímetro após digestão em reator)», Técnica de análise, Caima - Indústria de Celulose, S.A., Constância, Portugal, 2016.
- [46] D. R. Almeida, «Matéria Solúvel em Acetona». Técnica de análise, Caima - Indústria de Celulose, S.A., Constância, Portugal, 2015.

Apêndice

A. Informação bibliográfica

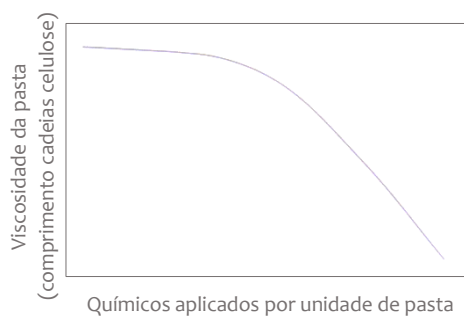


Figura A. 1 - Relação entre a viscosidade intrínseca da pasta e a quantidade de químicos aplicada nos estágios de branqueamento (adaptado de [27])

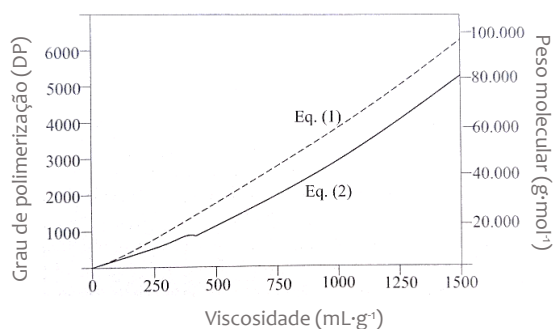


Figura A. 2 - Grau de polimerização e peso molecular vs viscosidade SCAN: Eq. (1) sugerida por Evans e Wallis (1987) e Eq. (2) sugerida por Marx Figini (1978) e Gruber (1981) (adaptado de [27])

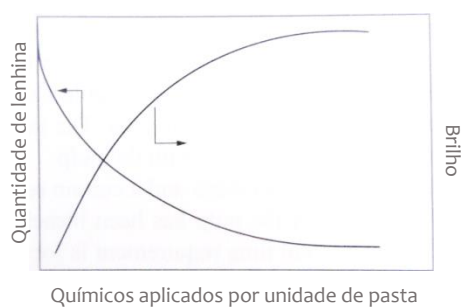


Figura A. 3 - Comportamento generalizado do brilho e da quantidade de lenhina em função da carga química aplicada nos estágios de branqueamento [27]

B. Pasta solúvel produzida pela Caima

De seguida são apresentados alguns valores relativos ao processo atual da Caima. Na Tabela B. 1 é possível observar as condições de operação utilizadas nas etapas de extração alcalina com oxigénio e peróxido de hidrogénio, deslenhificação e branqueamento.

Tabela B. 1 - Condições processuais adotadas pela Caima nas diferentes etapas de branqueamento, no início deste trabalho

| Estágio de branqueamento | Extração Alcalina (E) | Oxigénio (O) | Peróxido (P) |
|--|-----------------------|--------------|--------------|
| Temperatura (°C) | 105 | 102 | 90 |
| Tempo de residência (min) | 60 | 60 | 120 |
| Carga de NaOH (kg·tOD ⁻¹) | 38 | 11 | 7 |
| Carga de O ₂ (kg·tOD ⁻¹) | 3,4 | 16 | 0 |
| Carga de H ₂ O ₂ (kg·tOD ⁻¹) | 0 | 20 | 22 |

Já na Tabela B. 2 é possível observar o perfil de qualidade da folha produzida na Caima, tendo em conta os resultados obtidos no ano 2018.

Tabela B. 2 - Perfil de qualidade da folha produzida na Caima (valores médios de 2018)

| | |
|--|------|
| Viscosidade intrínseca (cm ³ ·g ⁻¹) | 520 |
| R ₁₀ (%) | 90,4 |
| R ₁₈ (%) | 94,9 |
| α-celulose (%) | 92,7 |
| Índice kappa | 0,9 |
| Teor de pentosanas (%) | 2,8 |
| Brancura (CAIMA) (%) | 92,0 |
| MSA (%) | 0,17 |
| S ₁₀ (%) | 9,6 |
| S ₁₈ (%) | 5,1 |

Nas Figuras seguintes é possível observar alguns valores médios de diferentes parâmetros de qualidade, relativos às pastas produzidas na Caima durante o ano 2018 e o mês de Março de 2019.

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

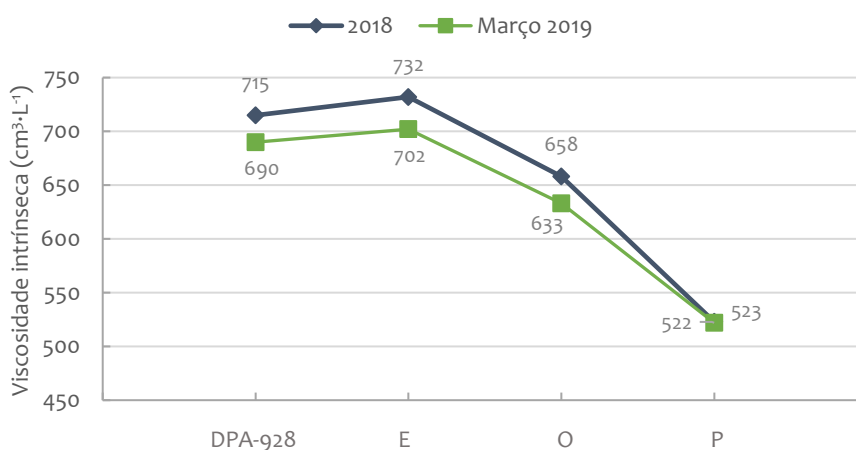


Figura B. 1 - Valores de viscosidade intrínseca médios obtidos por análise às pastas produzidas na Caima durante o ano de 2018 e o mês de Março de 2019

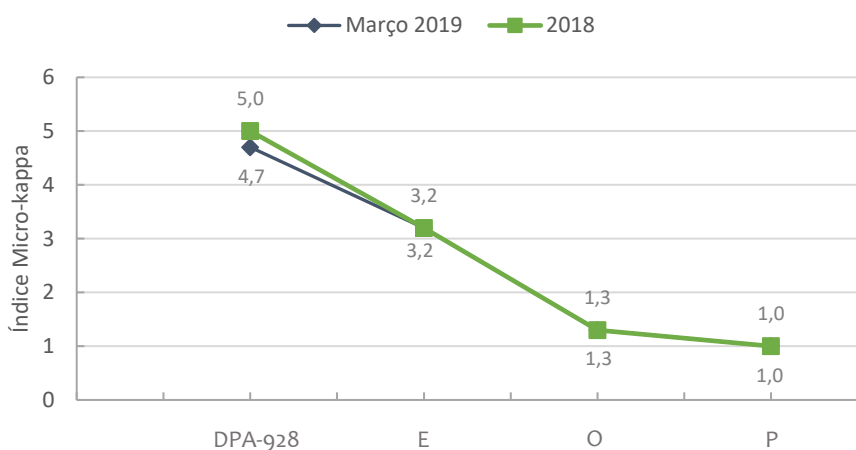


Figura B. 2 - Valores de Índice micro-kappa médios após as diferentes etapas de branqueamento, relativos ao ano de 2018 e ao mês de Março de 2019

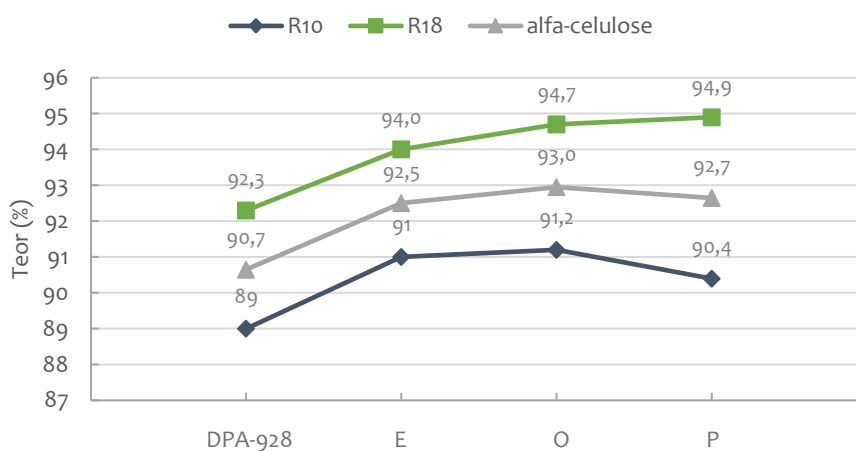


Figura B. 3 - Teores médios de resistência alcalina à solução de 10 e 18% (m/v) de NaOH e alfa-celulose, relativos à pasta branqueada na Caima no mês de Março de 2019

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

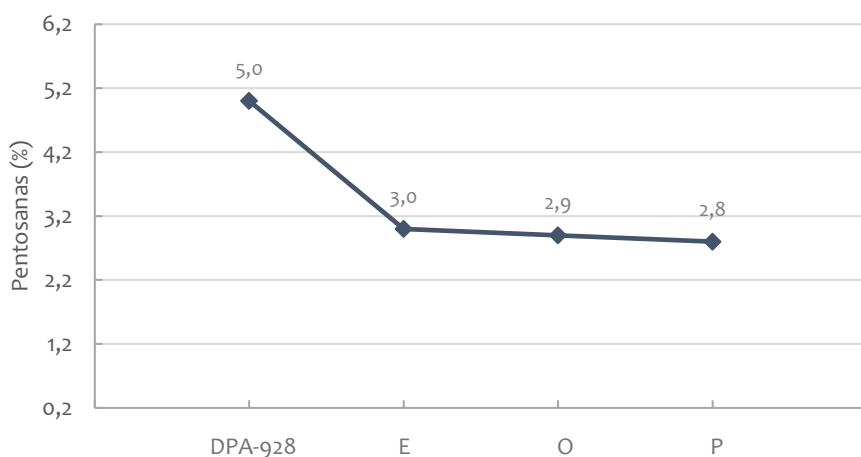


Figura B. 4 - Teor de pentosanas médio das pastas produzidas na Caima no ano 2018, relativo às diferentes etapas de branqueamento

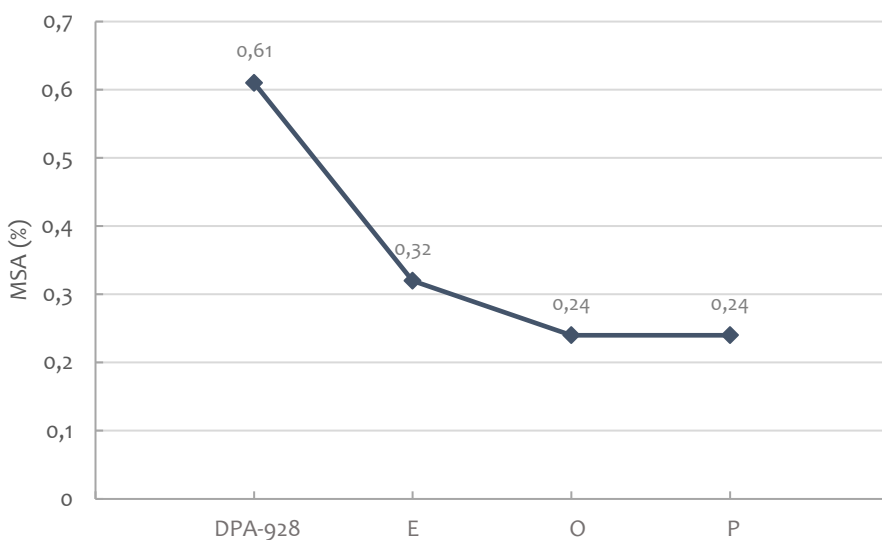


Figura B. 5 - Massa solúvel em acetona média das pastas produzidas na Caima, no ano de 2018, ao longo da sequência de branqueamento

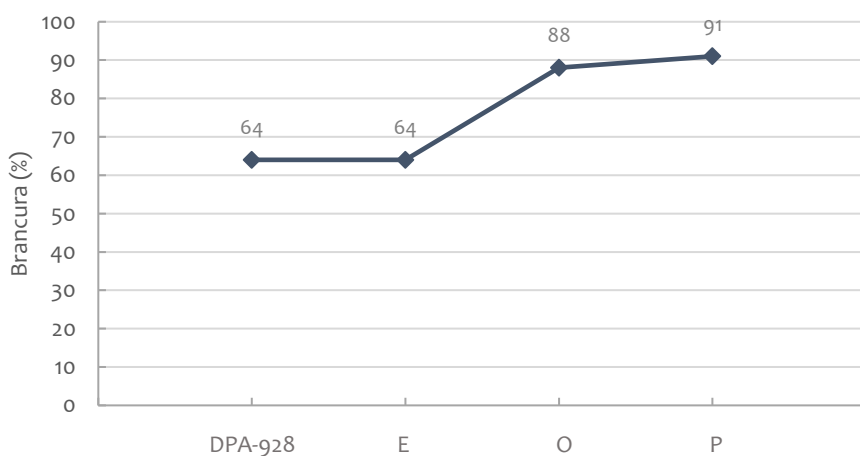


Figura B. 6 - Brancura média da pasta ao longo da sequência de branqueamento relativa às pastas produzidas na Caima no ano 2018

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

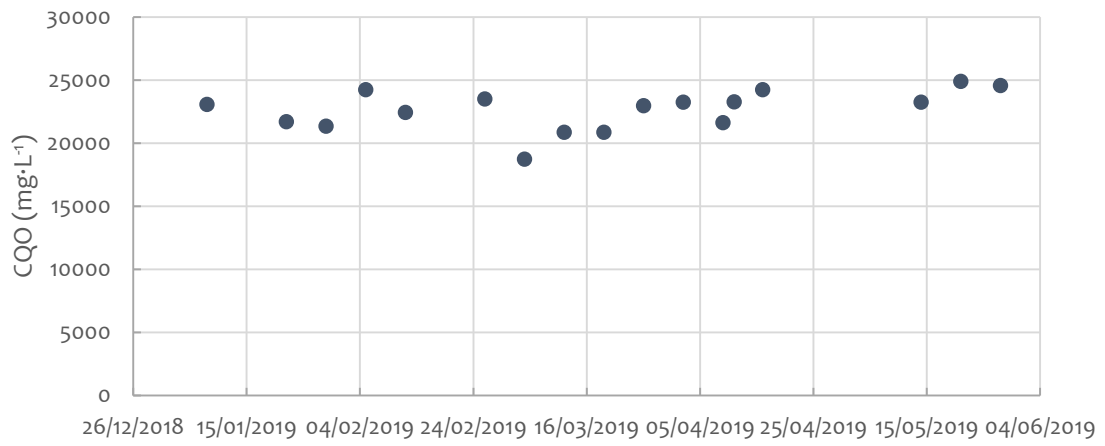


Figura B. 7 - Valores de CQO do licor alcalino fraco relativo ao processo da Caima entre Janeiro e Junho de 2019

C. Valores tabelados

Na Tabela C. 1 é possível encontrar as massas de pasta seca a usar tendo em conta a gama de viscosidade intrínseca esperada. De seguida, são apresentados os valores de $[\eta]_c$ correspondentes a diferentes viscosidades relativas, tabelados na norma SCAN^[38] – Tabela C. 2.

Tabela C. 1 - Massa de pasta seca a usar nas diferentes gamas de viscosidades esperadas^[38]

| $[\eta]$ (mL·g ⁻¹) | $m_{\text{pasta seca}}$ (g) |
|--------------------------------|-----------------------------|
| 400 - 650 | 0,250 |
| 651 - 850 | 0,200 |
| 851 - 1100 | 0,150 |
| 1101 - 1400 | 0,120 |

Tabela C. 2 - Valores de $[\eta]_c$ correspondentes a diferentes viscosidades relativas (η_{rel})^[38]

| η_{rel} | 0,0 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0,07 | 0,08 | 0,09 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 5,5 | 2,276 | 2,280 | 2,283 | 2,286 | 2,288 | 2,291 | 2,294 | 2,297 | 2,300 | 2,303 |
| 5,6 | 2,306 | 2,309 | 2,312 | 2,315 | 2,318 | 2,321 | 2,324 | 2,327 | 2,330 | 2,333 |
| 5,7 | 2,336 | 2,339 | 2,342 | 2,345 | 2,347 | 2,350 | 2,353 | 2,356 | 2,359 | 2,362 |
| 5,8 | 2,365 | 2,368 | 2,371 | 2,374 | 2,376 | 2,379 | 2,382 | 2,385 | 2,388 | 2,391 |
| 5,9 | 2,394 | 2,396 | 2,399 | 2,402 | 2,405 | 2,408 | 2,411 | 2,413 | 2,416 | 2,419 |
| 6,0 | 2,422 | 2,425 | 2,427 | 2,430 | 2,433 | 2,436 | 2,439 | 2,441 | 2,444 | 2,447 |
| 6,1 | 2,450 | 2,452 | 2,455 | 2,458 | 2,461 | 2,463 | 2,466 | 2,469 | 2,472 | 2,475 |
| 6,2 | 2,477 | 2,480 | 2,483 | 2,485 | 2,488 | 2,491 | 2,494 | 2,496 | 2,499 | 2,502 |
| 6,3 | 2,504 | 2,507 | 2,510 | 2,512 | 2,515 | 2,518 | 2,521 | 2,523 | 2,526 | 2,529 |
| 6,4 | 2,531 | 2,534 | 2,537 | 2,539 | 2,542 | 2,545 | 2,547 | 2,550 | 2,552 | 2,555 |
| 6,5 | 2,558 | 2,560 | 2,563 | 2,566 | 2,568 | 2,571 | 2,573 | 2,576 | 2,579 | 2,581 |
| 6,6 | 2,584 | 2,587 | 2,589 | 2,592 | 2,594 | 2,597 | 2,599 | 2,602 | 2,605 | 2,607 |
| 6,7 | 2,610 | 2,612 | 2,615 | 2,617 | 2,620 | 2,623 | 2,625 | 2,628 | 2,630 | 2,633 |
| 6,8 | 2,635 | 2,638 | 2,640 | 2,643 | 2,645 | 2,648 | 2,651 | 2,653 | 2,656 | 2,659 |
| 6,9 | 2,661 | 2,663 | 2,666 | 2,668 | 2,671 | 2,673 | 2,676 | 2,678 | 2,681 | 2,683 |
| 7,0 | 2,686 | 2,688 | 2,690 | 2,693 | 2,695 | 2,698 | 2,700 | 2,703 | 2,705 | 2,708 |
| 7,1 | 2,710 | 2,713 | 2,715 | 2,718 | 2,720 | 2,722 | 2,725 | 2,727 | 2,730 | 2,732 |
| 7,2 | 2,735 | 2,737 | 2,739 | 2,742 | 2,744 | 2,747 | 2,749 | 2,752 | 2,754 | 2,756 |

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

| | | | | | | | | | | |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 7,3 | 2,758 | 2,761 | 2,764 | 2,766 | 2,768 | 2,771 | 2,773 | 2,775 | 2,778 | 2,780 |
| 7,4 | 2,783 | 2,785 | 2,787 | 2,790 | 2,792 | 2,794 | 2,797 | 2,799 | 2,801 | 2,804 |
| 7,5 | 2,806 | 2,809 | 2,811 | 2,813 | 2,816 | 2,818 | 2,820 | 2,823 | 2,825 | 2,827 |
| 7,6 | 2,829 | 2,832 | 2,834 | 2,836 | 2,839 | 2,841 | 2,843 | 2,846 | 2,848 | 2,850 |
| 7,7 | 2,853 | 2,855 | 2,857 | 2,859 | 2,862 | 2,864 | 2,866 | 2,869 | 2,871 | 2,873 |
| 7,8 | 2,875 | 2,878 | 2,880 | 2,882 | 2,885 | 2,887 | 2,889 | 2,891 | 2,894 | 2,896 |
| 7,9 | 2,898 | 2,900 | 2,903 | 2,905 | 2,907 | 2,909 | 2,911 | 2,914 | 2,916 | 2,918 |
| 8,0 | 2,920 | 2,923 | 2,925 | 2,927 | 2,929 | 2,932 | 2,934 | 2,936 | 2,938 | 2,940 |
| 8,1 | 2,943 | 2,945 | 2,947 | 2,949 | 2,951 | 2,954 | 2,956 | 2,958 | 2,960 | 2,962 |
| 8,2 | 2,964 | 2,967 | 2,969 | 2,971 | 2,973 | 2,975 | 2,978 | 2,980 | 2,982 | 2,984 |
| 8,3 | 2,986 | 2,988 | 2,991 | 2,993 | 2,995 | 2,997 | 2,999 | 3,001 | 3,003 | 3,006 |
| 8,4 | 3,008 | 3,010 | 3,012 | 3,014 | 3,016 | 3,018 | 3,020 | 3,023 | 3,025 | 3,027 |
| 8,5 | 3,029 | 3,031 | 3,033 | 3,035 | 3,037 | 3,040 | 3,042 | 3,044 | 3,046 | 3,048 |
| 8,6 | 3,050 | 3,052 | 3,054 | 3,056 | 3,058 | 3,061 | 3,063 | 3,065 | 3,067 | 3,069 |
| 8,7 | 3,071 | 3,073 | 3,075 | 3,077 | 3,079 | 3,081 | 3,083 | 3,085 | 3,087 | 3,090 |
| 8,8 | 3,092 | 3,094 | 3,096 | 3,098 | 3,100 | 3,102 | 3,204 | 3,106 | 3,108 | 3,110 |
| 8,9 | 3,112 | 3,114 | 3,116 | 3,118 | 3,120 | 3,122 | 3,124 | 3,126 | 3,128 | 3,130 |

Seguem-se os valores tabelados relativos à análise do índice micro-kappa^[40] (Tabela C. 3).

Tabela C. 3 - Fator de correção (P_{IK}) em função da percentagem de permanganato de potássio utilizado na titulação da determinação do índice micro-kappa^[40]

| P_{IK} | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 30 | 0,958 | 0,960 | 0,962 | 0,964 | 0,966 | 0,968 | 0,970 | 0,973 | 0,976 | 0,977 |
| 40 | 0,979 | 0,981 | 0,983 | 0,985 | 0,987 | 0,989 | 0,991 | 0,994 | 0,998 | 0,998 |
| 50 | 1,000 | 1,002 | 1,004 | 1,006 | 1,009 | 1,011 | 1,013 | 1,015 | 1,017 | 1,019 |
| 60 | 1,022 | 1,024 | 1,026 | 1,030 | 1,030 | 1,033 | 1,035 | 1,037 | 1,039 | 1,042 |
| 70 | 1,044 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Tabela C. 4 - Coeficiente de correção da temperatura na determinação do índice micro-kappa^[40]

| T (°C) | Coeficiente |
|--------|-------------|
| 18,0 | 1,0910 |
| 18,5 | 1,0845 |
| 19,0 | 1,0780 |
| 19,5 | 1,0715 |
| 20,0 | 1,0650 |
| 20,5 | 1,0585 |
| 21,0 | 1,0520 |
| 21,5 | 1,0465 |
| 22,0 | 1,0390 |
| 22,5 | 1,0325 |
| 23,0 | 1,0280 |
| 23,5 | 1,0195 |
| 24,0 | 1,0130 |
| 24,5 | 1,0065 |
| 25,0 | 1,0000 |
| 25,5 | 0,9935 |
| 26,0 | 0,9870 |
| 26,5 | 0,9805 |
| 27,0 | 0,9740 |
| 28,0 | 0,9610 |

De seguida, na Tabela C. 5, são apresentados os tubos de reação adequados a cada gama de concentração da amostra possível de analisar na Caima, segundo a norma 52/02.21^[45].

Tabela C. 5 - Gammas relativas à escolha de tubos de CQO tendo em conta a gama de concentração da amostra^[45]

| Tubo de reação para digestão de CQO | Gama de concentração da amostra (mg·L ⁻¹) |
|-------------------------------------|---|
| Gama baixa | 0-150 |
| Gama alta | 0-1500 |
| Gama altíssima | 0-15000 |

D. Componente experimental

Ao longo do trabalho foram simuladas diferentes operações em reator, tal como referido anteriormente. No geral, o procedimento adotado é iniciado pela pesagem da massa de pasta, tendo em conta o teor de massa seca, pela Equação (D.1).

$$m_{\text{pasta}} = \frac{m_{\text{pasta seca}}}{\text{TMS}} \times 100 \quad (\text{D.1})$$

Nas simulações efetuadas foram utilizadas cerca de 20 g de pasta seca e volumes de solução de NaOH variáveis, de forma a obter a consistência requerida (Equação (D.2)). Por sua vez, a massa de hidróxido de sódio a usar na preparação da solução a introduzir no reator em cada ensaio foi determinada a partir da carga pretendida e da massa de pasta seca usada, pela Equação (D.3).

$$V_{\text{solução}} = \frac{m_{\text{pasta seca}}}{\text{Consistência}} \quad (\text{D.2})$$

$$m_{\text{NaOH}} = \%_{\text{NaOH}} \times m_{\text{pasta seca}} \quad (\text{D.3})$$

No caso das extrações alcalinas, após a preparação da solução, a pasta é colocada no vaso do reator, onde é adicionada a solução de NaOH. Segue-se o fecho do reator de forma cuidadosa, apertando os parafusos adequadamente, garantindo um aumento de pressão seguro. Depois, é iniciada a agitação e o aquecimento da mistura até esta atingir o *set point*. Neste momento é iniciada a contagem do tempo e iniciado o controlo da temperatura do reator. Após o período de residência requerido, o vaso do reator é colocado num recipiente com água e gelo de forma a baixar a temperatura da mistura e, conseqüentemente, a pressão. De seguida, é retirada a mistura do seu interior e medido o pH da solução final. Por fim, é feita a lavagem da pasta com água destilada até obter um filtrado de pH igual a 7. Após a lavagem e secagem da pasta na estufa a $50 \pm 2^\circ\text{C}$, durante cerca de 8 horas, esta é colocada num saco previamente pesado, onde é determinada a sua massa. Segue-se a determinação do teor de massa seca da pasta, determinando o rendimento da extração efetuada, a partir da Equação (D.4), tal como demonstrado no exemplo de cálculo do Apêndice H.

$$\text{rendimento (\%)} = \frac{m_{\text{pasta final}}}{m_{\text{pasta}}} \times 100 \quad (\text{D.4})$$

De seguida as pastas são analisadas quanto aos diferentes parâmetros de qualidade. Para além desta análise, foram também efetuadas correlações entre as cargas alcalinas aplicadas e as concentrações molares das misturas adicionadas à pasta no reator. Na Tabela D. 1 são

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

apresentados os valores relativos a estas correlações, tendo em conta a consistência de operação.

Tabela D. 1 - Concentrações molares correspondentes às diferentes cargas de hidróxido de sódio, considerando diferentes consistências de operação

| Consistência (%) | Carga (kg NaOH·tOD ⁻¹) | Concentração (mol·L ⁻¹) |
|------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| 4 | 40 | 0,04 |
| | 60 | 0,06 |
| | 80 | 0,08 |
| | 100 | 0,10 |
| | 200 | 0,20 |
| | 400 | 0,40 |
| 6 | 40 | 0,06 |
| | 60 | 0,09 |
| | 80 | 0,12 |
| | 100 | 0,15 |
| | 200 | 0,30 |
| | 400 | 0,59 |
| 8 | 40 | 0,08 |
| | 60 | 0,12 |
| | 80 | 0,16 |
| | 100 | 0,20 |
| | 200 | 0,39 |
| | 400 | 0,79 |
| 10 | 40 | 0,10 |
| | 60 | 0,15 |
| | 80 | 0,20 |
| | 100 | 0,25 |
| | 200 | 0,49 |
| | 400 | 0,99 |

Após a otimização da extração alcalina, tendo em conta as correlações apresentadas, foram usadas as condições escolhidas na primeira etapa da sequência completa (E-O-A-P). De seguida

foi efetuada a deslenhificação com oxigénio, sendo o procedimento iniciado com a pesagem da pasta lavada, saída da etapa de extração alcalina. Tendo em conta o rendimento da etapa de extração alcalina, determinado pela extração realizada anteriormente às mesmas condições, é possível estimar a massa de pasta seca. Estes cálculos, apresentados no exemplo de cálculo do Apêndice H, são baseados em aproximações, podendo não corresponder ao valor real. Segue-se a determinação da quantidade de água presente na pasta, a partir da subtração da massa da pasta seca e da massa do saco usada nas medições, pela Equação (D.5).

$$m_{\text{água}} = m_{\text{pasta húmida+saco}} - m_{\text{pasta seca}} - m_{\text{saco}} \quad (\text{D.5})$$

Depois, é determinada a quantidade de água em falta para realizar a deslenhificação, tendo em conta a consistência de operação do reator. Desta forma, a partir das Equações (D.6), (D.7) e (D.8), tal como apresentado no exemplo de cálculo do apêndice H, é possível determinar a quantidade de água necessária, correspondente ao volume da solução adicionada ao reator.

$$m_{\text{água necessária}} = \frac{m_{\text{pasta seca}}}{\text{consistência}} \quad (\text{D.6})$$

$$m_{\text{água adicionar}} = m_{\text{água necessária}} - m_{\text{água}} \quad (\text{D.7})$$

$$V_{\text{água adicionar}} = \frac{m_{\text{água necessária}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}}} \quad (\text{D.8})$$

Segue-se a determinação das massas de NaOH e H₂O₂ a adicionar ao volume de água referido, a partir das Equações (D.3) e (D.9). Por sua vez, o volume de H₂O₂ correspondente à massa determinada pode ser calculado a partir da densidade do reagente, pela Equação (D.10).

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = \%_{\text{H}_2\text{O}_2} \times m_{\text{pasta}} \quad (\text{D.9})$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}_2}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (\text{D.10})$$

Depois é efetuada a etapa O, tal como descrito anteriormente. Seguem-se as etapas de lavagem ácida e branqueamento com peróxido de hidrogénio, onde os volumes das soluções a adicionar ao reator são determinados da mesma forma. Para estes cálculos são tidos em conta os rendimentos estimados apresentados na Tabela D. 2.

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Tabela D. 2 - Rendimentos estimados das etapas da sequência de branqueamento simulada em reator a 4% de consistência

| Etapa | Rendimento (%) |
|-------|----------------|
| E | 87,6 |
| O | 98,0 |
| A | 99,1 |
| P | 99,0 |

E. Valores intermédios

De seguida são apresentados diversos valores intermédios, usados nos cálculos das diferentes análises da qualidade da pasta realizados ao longo do trabalho.

Tabela E. 1 - Condições de operação relativas às extrações alcalinas realizadas em reator: pasta inicial, volume de solução, tempo de residência da mistura no reator e consistência

| Pasta | m _{pasta húmida} (g) | TMS (%) | V _{solução} (mL) | t _{residência} (min) | Consistência (%) |
|---------|-------------------------------|---------|---------------------------|-------------------------------|------------------|
| A_40.4 | 68,5941 | 29,16 | 500,0 | 60 | 4,00 |
| A_60.4 | 68,7359 | 29,18 | 500,0 | 60 | 4,01 |
| A_80.4 | 68,8829 | 28,65 | 500,0 | 60 | 4,00 |
| A_100.4 | 68,9909 | 28,99 | 500,0 | 60 | 4,00 |
| A_200.4 | 68,8653 | 29,11 | 500,0 | 60 | 4,01 |
| A_400.4 | 68,9147 | 29,03 | 500,0 | 60 | 4,00 |
| B_200.6 | 68,8925 | 29,03 | 333,3 | 60 | 6,00 |
| B_200.8 | 69,8329 | 28,65 | 250,0 | 60 | 8,00 |
| C_400.4 | 68,8930 | 29,03 | 500,0 | 120 | 4,00 |
| D_200.4 | 68.2824 | 28,99 | 500,0 | 60 | 3,96 |
| D_400.4 | 68.2849 | 28,99 | 500,0 | 60 | 3,96 |
| E_200.4 | 69,5315 | 28,80 | 500,0 | 60 | 4,00 |

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Tabela E. 2 - Valores relativos à determinação da viscosidade intrínseca

| Pasta | Ensaio | m _{pasta seca} (g) | V _{50/50} (mL) | t _{médio} (s) | c (gm·L ⁻¹) | η _{rel} | [η]c (mL·g ⁻¹) | [η] (mL·g ⁻¹) |
|---------|--------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|
| DPA-928 | A | 0,2004 | 6,40 | 63,51 | 3,55E-03 | 5,89 | 2,391 | 673 |
| | B | 0,2053 | 7,60 | 65,36 | 3,57E-03 | 6,07 | 2,441 | 685 |
| A_40.4 | A | 0,2013 | 7,45 | 72,70 | 3,50E-03 | 6,75 | 2,623 | 749 |
| | B | 0,2008 | 6,35 | 70,33 | 3,56E-03 | 6,53 | 2,566 | 720 |
| A_60.4 | A | 0,2006 | 7,45 | 75,63 | 3,49E-03 | 7,02 | 2,690 | 770 |
| | B | 0,2020 | 6,35 | 79,80 | 3,59E-03 | 7,40 | 2,783 | 776 |
| A_80.4 | A | 0,2100 | 6,15 | 76,36 | 3,74E-03 | 7,09 | 2,708 | 724 |
| | B | 0,2165 | 8,15 | 77,04 | 3,72E-03 | 7,15 | 2,722 | 731 |
| A_100.4 | A | 0,2109 | 7,60 | 81,45 | 3,49E-03 | 7,56 | 2,820 | 808 |
| | B | 0,1999 | 6,55 | 78,19 | 3,54E-03 | 7,26 | 2,749 | 778 |
| A_200.4 | A | 0,2001 | 7,00 | 80,56 | 3,51E-03 | 7,48 | 2,801 | 798 |
| | B | 0,200 | 8,10 | 84,60 | 3,44E-03 | 7,85 | 2,887 | 839 |
| A_400.4 | A | 0,1995 | 7,00 | 73,41 | 3,50E-03 | 6,81 | 2,638 | 754 |
| | B | 0,2016 | 8,05 | 73,09 | 3,47E-03 | 6,78 | 2,630 | 757 |
| B_200.6 | A | 0,2009 | 7,60 | 73,63 | 3,49E-03 | 6,83 | 2,643 | 758 |
| | B | 0,2021 | 6,45 | 76,49 | 3,58E-03 | 7,10 | 2,710 | 757 |
| B_200.8 | A | 0,2000 | 6,95 | 75,34 | 3,51E-03 | 6,99 | 2,683 | 764 |
| | B | 0,2028 | 8,25 | 75,59 | 3,48E-03 | 7,01 | 2,688 | 772 |
| C_200.4 | A | 0,1944 | 6,35 | 75,71 | 3,45E-03 | 7,03 | 2,693 | 781 |
| | B | 0,1945 | 8,50 | 72,49 | 3,32E-03 | 6,73 | 2,617 | 787 |
| D_200.4 | A | 0,1944 | 7,00 | 71,56 | 3,41E-03 | 6,64 | 2,594 | 760 |
| | B | 0,1940 | 8,10 | 70,65 | 3,34E-03 | 6,56 | 2,573 | 770 |
| D_400.4 | A | 0,1935 | 7,60 | 70,47 | 3,36E-03 | 6,54 | 2,568 | 765 |
| | B | 0,1958 | 7,80 | 70,07 | 3,39E-03 | 6,50 | 2,558 | 755 |
| E_200.4 | A | 0,1952 | 8,30 | 72,75 | 3,35E-03 | 6,75 | 2,623 | 783 |
| | B | 0,1955 | 7,60 | 73,74 | 3,39E-03 | 6,84 | 2,645 | 779 |

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Tabela E. 3 - Valores relativos ao cálculo da resistência alcalina à solução de 18% (m/v) de NaOH efetuada às diferentes pastas analisadas

| Pasta | Ensaio | m _{pasta seca} (g) | m _{conjunto} (g) | m _{final} (g) | m _{pasta final} (g) | R ₁₈ (%) |
|---------|--------|-----------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------------|---------------------|
| DPA-928 | A | 2,2557 | 124,2195 | 126,3244 | 2,1049 | 93,3 |
| | B | 2,2565 | 128,5216 | 130,5976 | 2,060 | 92,0 |
| A_40.4 | A | 2,4908 | 146,9677 | 149,3310 | 2,3633 | 94,9 |
| | B | 2,5127 | 141,4381 | 143,8491 | 2,4110 | 96,0 |
| A_60.4 | A | 2,4954 | 130,6980 | 133,0703 | 2,3723 | 95,1 |
| | B | 2,5050 | 128,0051 | 130,3836 | 2,3785 | 94,9 |
| A_80.4 | A | 2,1485 | 121,5433 | 123,6014 | 2,0581 | 95,8 |
| | B | 2,0569 | 120,0721 | 122,0489 | 1,9768 | 96,1 |
| A_100.4 | A | 2,4920 | 134,0219 | 136,4242 | 2,4023 | 96,4 |
| | B | 2,4923 | 130,9628 | 133,2922 | 2,3294 | 93,5 |
| A_200.4 | A | 2,4131 | 98,8593 | 101,1825 | 2,3232 | 96,3 |
| | B | 2,4614 | 100,6737 | 102,9853 | 2,3116 | 93,9 |
| A_400.4 | A | 2,4969 | 102,2144 | 104,5256 | 2,3112 | 92,6 |
| | B | 2,4942 | 97,0920 | 99,4722 | 2,3802 | 95,4 |
| B_200.6 | A | 2,5016 | 100,6802 | 103,0962 | 2,4160 | 96,6 |
| B_200.8 | A | 2,5180 | 100,7087 | 103,1129 | 2,4042 | 95,5 |
| | B | 2,5046 | 102,1395 | 104,4859 | 2,3464 | 93,7 |
| C_400.4 | A | 2,5172 | 97,1227 | 99,5850 | 2,4623 | 97,8 |
| | B | 2,5568 | 100,7087 | 103,2012 | 2,4925 | 97,5 |
| D_200.4 | A | 2,4860 | 98,7033 | 101,0981 | 2,3948 | 96,3 |
| | B | 2,4869 | 98,8952 | 101,2955 | 2,4003 | 96,5 |
| D_400.4 | A | 2,4890 | 98,6997 | 101,1275 | 2,4278 | 97,5 |
| | B | 2,4457 | 98,8900 | 101,2721 | 2,3821 | 97,4 |
| E_400.4 | A | 2,4578 | 98,7021 | 101,0983 | 2,3962 | 97,5 |
| | B | 2,4575 | 98,8946 | 101,2879 | 2,3933 | 97,4 |

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Tabela E. 4 - Valores relativos ao cálculo da resistência alcalina à solução de 10% (m/v) de NaOH efetuada às diferentes pastas analisadas

| Pasta | Ensaio | m _{pasta seca} (g) | m _{conjunto} (g) | m _{final} (g) | m _{pasta final} (g) | R ₁₈ (%) |
|---------|--------|-----------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------------|---------------------|
| DPA-928 | A | 2,4599 | 128,2246 | 130,4096 | 2,1850 | 88,8 |
| | B | 2,4568 | 124,9488 | 127,1150 | 2,1662 | 88,2 |
| A_40.4 | A | 2,5025 | 134,2093 | 136,5035 | 2,2942 | 91,7 |
| | B | 2,5029 | 125,6501 | 127,9436 | 2,2935 | 91,6 |
| A_60.4 | A | 2,6546 | 123,1510 | 125,5681 | 2,4171 | 91,1 |
| | B | 2,6682 | 128,4392 | 130,8469 | 2,4077 | 90,2 |
| A_80.4 | A | 2,5017 | 129,1287 | 131,4439 | 2,3152 | 92,5 |
| | B | 2,5021 | 124,2274 | 126,5422 | 2,3148 | 92,5 |
| A_100.4 | A | 2,4972 | 121,3576 | 123,6294 | 2,2718 | 91,0 |
| | B | 2,5022 | 134,2111 | 136,4775 | 2,2664 | 90,6 |
| A_200.4 | A | 2,5083 | 148,4028 | 150,6812 | 2,2784 | 90,8 |
| | B | 2,5016 | 133,2836 | 135,5734 | 2,2898 | 91,5 |
| A_400.4 | A | 2,5191 | 144,5760 | 146,9319 | 2,3559 | 93,5 |
| | B | 2,5124 | 144,8801 | 147,2192 | 2,3391 | 93,1 |
| B_200.6 | A | 2,5361 | 98,6654 | 101,0999 | 2,4345 | 96,0 |
| | B | 2,5498 | 98,8593 | 101,2828 | 2,4235 | 95,0 |
| B_200.8 | A | 2,5004 | 97,1387 | 99,4772 | 2,3385 | 93,5 |
| | B | 2,5082 | 98,7033 | 101,0604 | 2,3571 | 94,0 |
| C_400.4 | A | 2,4711 | 98,7024 | 100,8916 | 2,1892 | 88,6 |
| | B | 2,4815 | 98,8902 | 101,0608 | 2,1706 | 87,5 |
| D_200.4 | A | 2,5039 | 97,1247 | 99,4853 | 2,3606 | 94,3 |
| | B | 2,5122 | 100,7134 | 103,0839 | 2,3705 | 94,4 |
| D_400.4 | A | 2,5019 | 97,1228 | 99,4887 | 2,3659 | 94,6 |
| | B | 2,5071 | 100,6997 | 103,0797 | 2,3800 | 94,9 |
| E_200.4 | A | 2,4426 | 97,1383 | 99,4892 | 2,3509 | 96,2 |
| | B | 2,4421 | 100,7136 | 103,0610 | 2,3474 | 96,1 |

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Tabela E. 5 - Valores intermédios de determinação do índice micro-kappa das pastas analisadas

| Pasta | T _{5 min} (°C) | V _{Na₂S₂O₃} (mL) | P _{IK} | F | T _{IK} | IK |
|---------|-------------------------|--|-----------------|-------|-----------------|-----|
| DPA-928 | 21,4 | 10,45 | 4,93 | 0,983 | 1,0494 | 6,2 |
| A_40.4 | 20,8 | 12,00 | 4,11 | 0,998 | 1,0546 | 3,4 |
| A_60.4 | 20,4 | 11,90 | 4,16 | 0,998 | 0,998 | 3,5 |
| A_80.4 | 20,9 | 11,85 | 4,18 | 0,994 | 1,0533 | 3,5 |
| A_100.4 | 22,5 | 13,40 | 3,31 | 1,009 | 1,0325 | 3,1 |
| A_200.4 | 22,2 | 12,90 | 3,56 | 1,004 | 1,0364 | 3,3 |
| A_400.4 | 21,2 | 12,85 | 3,58 | 1,002 | 1,0494 | 3,1 |
| B_200.6 | 21,5 | 12,70 | 3,66 | 1,002 | 1,0455 | 3,2 |
| B_200.8 | 24,0 | 12,30 | 4,17 | 0,998 | 1,0130 | 3,3 |
| C_200.4 | 24,0 | 12,55 | 4,05 | 1,000 | 1,0130 | 3,2 |
| D_200.4 | 25,0 | 12,90 | 3,87 | 1,004 | 1,0000 | 3,2 |
| D_400.4 | 25,3 | 12,70 | 3,97 | 1,002 | 0,9961 | 3,3 |
| E_200.4 | 23,0 | 13,05 | 3,59 | 1,004 | 1,026 | 3,0 |

Tabela E. 6 - Valores relativos ao cálculo da alfa-celulose das diferentes pastas analisadas

| Pasta | Ensaio | m _{pasta} (g) | C _{FAS} (N) | V _{Na₂S₂O₃} (mL) | V _{branco} (mL) | α-celulose (%) |
|---------|--------|------------------------|----------------------|--|--------------------------|----------------|
| DPA-928 | A | 1,5818 | 0,10017 | 23,30 | 49,4 | 90,9 |
| | B | 1,5672 | | 21,65 | | 90,3 |
| A_40.4 | A | 1,6700 | 0,10017 | 32,50 | 49,4 | 94,4 |
| | B | 1,6708 | | 32,25 | | 94,4 |

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Tabela E. 7 - Valores relativos aos cálculos do teor em pentosanas das diversas pastas analisadas

| Pasta | $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ (mL) | $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ (mol·L ⁻¹) | V_{branco} (mL) | f | Furfural (%) | Xilanas (%) | Teor pentosanas (%) |
|---------|---|---|-----------------------------|-------|-----------------|----------------|---------------------------|
| DPA-928 | 1,70 | 0,05275 | 3,100 | 1,055 | 3,78 | 5,20 | 5,1 |
| | 1,75 | | | | 3,65 | 5,02 | |
| | 1,75 | | | | 3,63 | 4,99 | 5,0 |
| | 1,75 | | | | 3,63 | 4,99 | |
| A_40.4 | 2,45 | 0,05091 | 3,150 | 1,018 | 1,73 | 2,38 | 2,4 |
| | 2,45 | | | | 1,73 | 2,38 | |
| | 2,50 | | | | 1,61 | 2,22 | 2,3 |
| | 2,45 | | | | 1,74 | 2,39 | |
| A_60.4 | 2,35 | 0,05091 | 3,125 | 1,018 | 1,89 | 2,59 | 2,6 |
| | 2,35 | | | | 1,89 | 2,59 | |
| | 2,50 | | | | 1,54 | 2,11 | 2,2 |
| | 2,45 | | | | 1,66 | 2,28 | |
| A_80.4 | 2,10 | 0,05008 | 3,275 | 1,002 | 2,91 | 4,01 | 3,9 |
| | 2,15 | | | | 2,79 | 3,84 | |
| | 2,15 | | | | 2,72 | 3,74 | 3,7 |
| | 2,15 | | | | 2,72 | 3,74 | |
| A_100.4 | 2,40 | 0,05091 | 3,0216 | 1,018 | 1,67 | 2,30 | 2,2 |
| | 2,45 | | | | 1,55 | 2,14 | |
| | 2,45 | | | | 2,06 | 2,83 | 2,8 |
| | 2,25 | | | | 2,06 | 2,83 | |
| A_200.4 | 2,25 | 0,05091 | 3,1000 | 1,018 | 2,12 | 2,91 | 2,9 |
| | 2,25 | | | | 2,12 | 2,91 | |
| | 2,30 | | | | 1,97 | 2,70 | 2,7 |
| | 2,30 | | | | 1,97 | 2,70 | |
| A_400.4 | 2,40 | 0,05091 | 3,1000 | 1,018 | 1,65 | 2,27 | 2,2 |
| | 2,45 | | | | 1,54 | 2,11 | |
| | 2,45 | | | | 1,60 | 2,21 | 2,4 |
| | 2,35 | | | | 1,85 | 2,54 | |

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

| | | | | | | | |
|---------|------|---------|--------|-------|------|------|-----|
| B_200.6 | 2,40 | 0,5091 | 3,0216 | 1,018 | 1,70 | 2,33 | 2,3 |
| | 2,40 | | | | 1,70 | 2,33 | |
| | 2,25 | | | | 2,05 | 2,82 | 2,8 |
| | 2,25 | | | | 2,05 | 2,82 | |
| B_200.8 | 2,30 | 0,5091 | 3,0216 | 1,018 | 1,93 | 2,65 | 2,6 |
| | 2,35 | | | | 1,81 | 2,48 | |
| | 2,45 | | | | 1,57 | 2,16 | 2,3 |
| | 2,35 | | | | 1,82 | 2,50 | |
| C_400.4 | 2,20 | 0,05091 | 3,0216 | 1,018 | 2,24 | 3,08 | 3,1 |
| | 2,20 | | | | 2,24 | 3,08 | |
| | 2,30 | | | | 2,02 | 2,77 | 2,9 |
| | 2,20 | | | | 2,27 | 3,12 | |
| D_200.4 | 2,15 | 0,05275 | 3,0216 | 1,055 | 2,59 | 3,57 | 3,6 |
| | 2,15 | | | | 2,59 | 3,57 | |
| | 2,20 | | | | 2,45 | 3,36 | 3,4 |
| | 2,20 | | | | 2,45 | 3,36 | |
| D_400.4 | 2,40 | 0,05275 | 3,0216 | 1,055 | 2,05 | 2,83 | 2,7 |
| | 2,45 | | | | 1,92 | 2,64 | |
| | 2,25 | | | | 2,43 | 3,34 | 3,3 |
| | 2,25 | | | | 2,43 | 3,34 | |
| E_200.4 | 2,40 | 0,05275 | 3,0216 | 1,055 | 1,97 | 2,71 | 2,5 |
| | 2,50 | | | | 1,72 | 2,36 | |
| | 2,40 | | | | 1,99 | 2,74 | 2,7 |
| | 2,45 | | | | 1,86 | 2,56 | |

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Tabela E. 8 - Valores intermédios relativos à análise da Carência Química de Oxigénio

| Pasta | Absorvância (mg·L ⁻¹) | Fator de diluição | CQO (mg·L ⁻¹) |
|---------|-----------------------------------|-------------------|---------------------------|
| A_40.4 | 1089 | 2 | 2178 |
| A_80.4 | 1495 | 2 | 2990 |
| A_100.4 | 1616 | 2 | 3232 |
| A_200.4 | 2114 | 2 | 4228 |
| A_400.4 | 2287 | 2 | 4574 |
| B_200.6 | 1923 | 4 | 7692 |
| B_200.8 | 2281 | 4 | 9124 |
| C_400.4 | 1650 | 4 | 6600 |
| D_200.4 | 1739 | 4 | 6956 |
| D_400.4 | 1996 | 4 | 7984 |
| E_200.4 | 2280 | 4 | 9120 |

Tabela E. 9 - Valores relativos à análise da viscosidade intrínseca da pasta após as etapas de lavagem ácida (A) e peróxido de hidrogénio (P) na sequência total de branqueamento simulada em reator

| Etapa | Ensaio | m _{pasta seca} (g) | V _{50/50} (mL) | t _{médio} (s) | c (gm·L ⁻¹) | η _{rel} | [η] _c (mL·g ⁻¹) | [η] (mL·g ⁻¹) |
|-------|--------|-----------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|------------------|--|---------------------------|
| A | A | 0,1997 | 7,10 | 38,52 | 3,50E-03 | 3,57 | 1,595 | 456 |
| | B | 0,2002 | 8,40 | 35,51 | 3,43E-03 | 3,29 | 1,473 | 430 |
| P | A | 0,2518 | 6,80 | 45,67 | 4,43E-03 | 4,24 | 1,858 | 419 |
| | B | 0,2523 | 6,65 | 43,69 | 4,45E-03 | 4,05 | 1,787 | 401 |

Tabela E. 10 - Valores referentes à determinação da resistência alcalina à solução de 18% (m/v) de NaOH da pasta após sequência total de branqueamento simulado em reator

| Etapa | Ensaio | m _{pasta seca} (g) | m _{conjunto} (g) | m _{final} (g) | m _{pasta final} (g) | R ₁₈ (%) |
|-------|--------|-----------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------------|---------------------|
| P | A | 2,4755 | 97,1245 | 99,5464 | 2,4219 | 97,8 |
| | B | 2,4761 | 100,7077 | 103,1229 | 2,4152 | 97,5 |

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Tabela E. 11 - Valores relativos à determinação da resistência alcalina à solução de 10% (m/v) de NaOH da pasta após sequência de branqueamento total simulado em reator

| Etapa | Ensaio | $m_{\text{pasta seca}} \text{ (g)}$ | $m_{\text{conjunto}} \text{ (g)}$ | $m_{\text{final}} \text{ (g)}$ | $m_{\text{pasta final}} \text{ (g)}$ | $R_{18} \text{ (%)}$ |
|-------|--------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| P | A | 2,4426 | 97,1383 | 99,4892 | 2,3509 | 96,2 |
| | B | 2,4421 | 100,7136 | 103,0610 | 2,3474 | 96,1 |

Tabela E. 12 - Valores relativos à determinação do teor de α -celulose da pasta após sequência total de branqueamento simulada em reator

| Pasta | Ensaio | $m_{\text{pasta}} \text{ (g)}$ | $C_{\text{FAS}} \text{ (N)}$ | $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \text{ (mL)}$ | $V_{\text{branco}} \text{ (mL)}$ | $\alpha\text{-celulose} \text{ (%)}$ |
|---------|--------|--------------------------------|------------------------------|--|----------------------------------|--------------------------------------|
| DPA-928 | A | 1,5818 | 0,10017 | 23,30 | 49,4 | 90,9 |
| | B | 1,5672 | | 21,65 | | 90,3 |

Tabela E. 13 - Valores associados ao cálculo do teor de pentosanas da pasta após sequência total de branqueamento simulado em reator

| Etapa | $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \text{ (mL)}$ | $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$ | $V_{\text{branco}} \text{ (mL)}$ | f | Furfural (%) | Xilanas (%) | Teor pentosanas (%) |
|-------|--|--|----------------------------------|-------|--------------|-------------|---------------------|
| P | 2,40 | 0,05275 | 3,0216 | 1,055 | 1,76 | 2,41 | 2,3 |
| | 2,45 | | | | 1,63 | 2,24 | |
| | 2,40 | | | | 1,76 | 2,42 | 2,3 |
| | 2,45 | | | | 1,63 | 2,25 | |

Tabela E. 14 - Valores relativos à determinação da massa solúvel em acetona da pasta inicial, após cozimento (prensa DPA-928)

| Pasta | $m_{\text{pasta}} \text{ (g)}$ | $m_{\text{prato}} \text{ (g)}$ | $m_{\text{prato+pasta}} \text{ (g)}$ | $m_{\text{extraída}} \text{ (g)}$ | $m_{\text{branco}} \text{ (g)}$ | MAS (%) |
|---------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------|
| DPA-928 | 3,6954 | 2,2675 | 2,2957 | 0,0282 | 0,006 | 0,59 |
| | 3,8320 | 2,2774 | 2,3046 | 0,0272 | | 0,54 |

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Tabela E. 15 - Valores relativos à determinação da massa solúvel em acetona na pasta após sequência total de branqueamento simulada em reator

| Etapa | m_{pasta} (g) | m_{prato} (g) | $m_{\text{prato+pasta}}$ (g) | $m_{\text{extraída}}$ (g) | m_{branco} (g) | MSA (%) |
|-------|------------------------|------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------|---------|
| P | 3,5614 | 2,2785 | 2,2980 | 0,0195 | 0,006 | 0,37 |
| | 3,3968 | 2,2969 | 2,3156 | 0,0187 | | 0,36 |

Tabela E. 16 - Valores intermédios aos cálculos relativos à reatividade da pasta inicial (DPA-928) e após sequência total de branqueamento simulada em reator (P)

| Etapa | m_{pasta} (g) | P_1 (g) | P_2 (g) | $C_{\text{dicromato}}$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) | $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ (mL) | $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) | D | B |
|---------|------------------------|-----------|-----------|---|--|--|---------|------|
| DPA-928 | 0,4596 | 100,6175 | 10,46 | 0,1677 | 0,01295 | 0,1010 | 5,9E-04 | 0,02 |
| P | 0,4838 | 100,3293 | 10,51 | 0,1677 | 0,01185 | 0,1010 | 6,8E-04 | 0,03 |

F. Resultados

Nesta secção são apresentados alguns dos resultados obtidos ao longo do trabalho experimental.

Tabela F. 1 - Quantidades mássicas de pasta, massa de NaOH, pH final, teor de massa seca da pasta à saída do reator e rendimento associados a cada extração alcalina efetuada ao longo do trabalho

| Pasta | m _{pasta seca, in} (g) | m _{NaOH} (g) | pH _{final} | T _{pH final} (°C) | TMS (%) | m _{pasta seca} (g) | Rendimento (%) |
|---------|------------------------------------|--------------------------|---------------------|-------------------------------|------------|--------------------------------|-------------------|
| A_40.4 | 20,0020 | 0,8706 | 12,37 | 23,4 | 95,70 | 18,2181 | 91,1 |
| A_60.4 | 20,0537 | 1,3759 | 12,27 | 36,6 | 74,49 | 14,1208 | 70,4 |
| A_80.4 | 19,9910 | 1,6607 | 12,44 | 33,1 | 95,65 | 18,3686 | 91,9 |
| A_100.4 | 20,0005 | 2,0153 | 12,67 | 30,5 | 95,32 | 17,7834 | 88,9 |
| A_200.4 | 20,0467 | 3,9581 | 12,91 | 34,8 | 95,70 | 17,5552 | 87,6 |
| A_400.4 | 20,0059 | 8,0589 | 13,29 | 30,7 | 96,63 | 17,2547 | 86,3 |
| B_400.4 | 19,9996 | 8,0738 | 13,24 | 29,2 | 96,26 | 16,5927 | 83,0 |
| C_200.4 | 19,7917 | 4,0964 | 13,05 | 24,4 | 95,45 | 16,0510 | 81,1 |
| C_400.4 | 19,7924 | 8,1585 | 13,21 | 29,7 | 95,44 | 16,6049 | 78,8 |
| D_200.4 | 20,0216 | 3,9867 | 12,51 | 24,8 | 96,49 | 15,1987 | 75,9 |
| E_200.6 | 19,9995 | 4,0725 | 13,06 | 32,5 | 96,53 | 17,0670 | 85,3 |
| E_200.8 | 20,0071 | 4,0177 | 13,41 | 22,0 | 95,37 | 18,3818 | 91,9 |

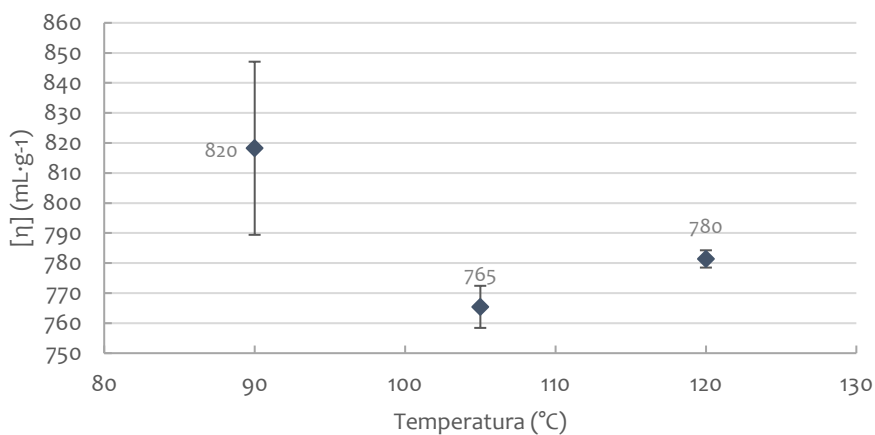


Figura F. 1 - Viscosidade intrínseca da pasta após extração alcalina, operando a diferentes temperaturas, com carga de 200 kg NaOH.tOD⁻¹ e um tempo de residência de 60 minutos

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

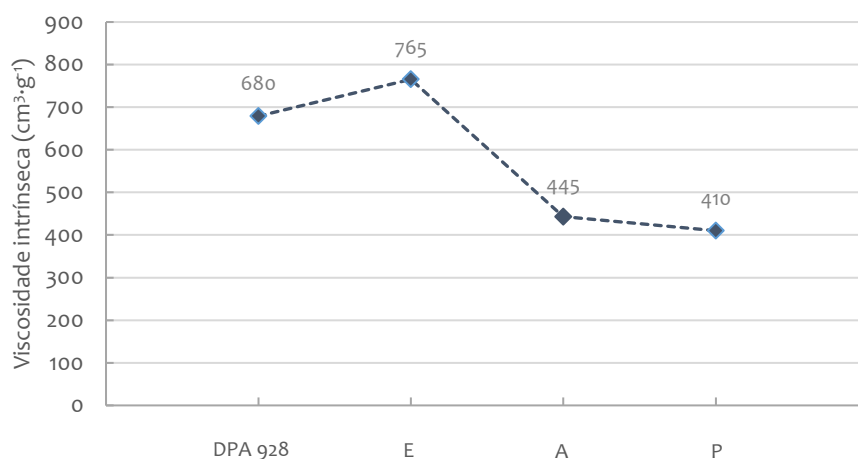


Figura F. 2 - Viscosidade intrínseca da pasta nas diferentes etapas de branqueamento analisadas após simulação em reator

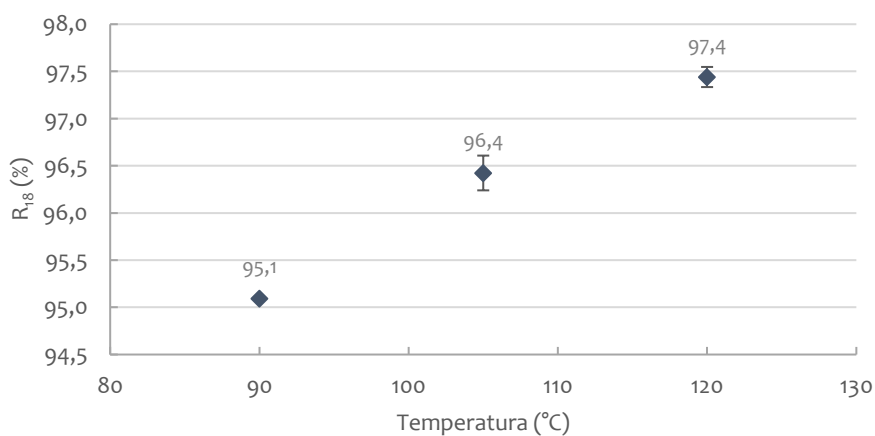


Figura F. 3 - Resistência alcalina à solução de 18% de NaOH em função da temperatura, usando a mesma carga alcalina ($200 \text{ kg NaOH} \cdot \text{tOD}^{-1}$), uma consistência de 4% e um tempo de residência de 60 minutos

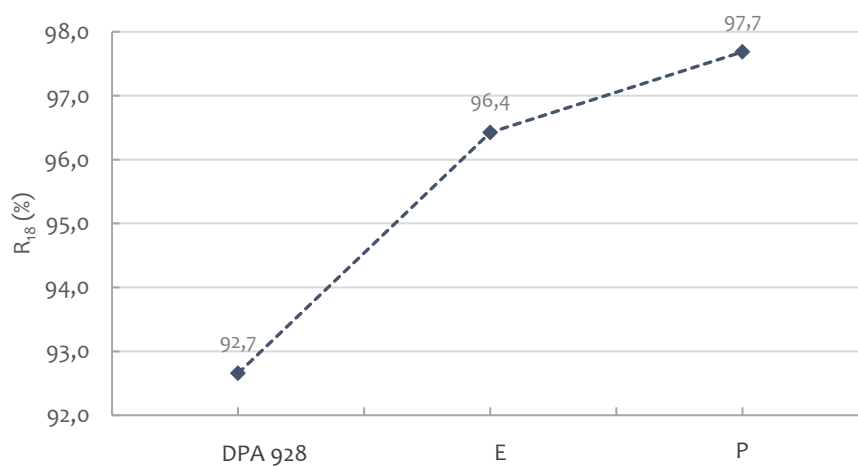


Figura F. 4 - Resistência alcalina à solução de 18% em NaOH obtida nas diferentes etapas de branqueamento simuladas em reator, a 4% de consistência

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

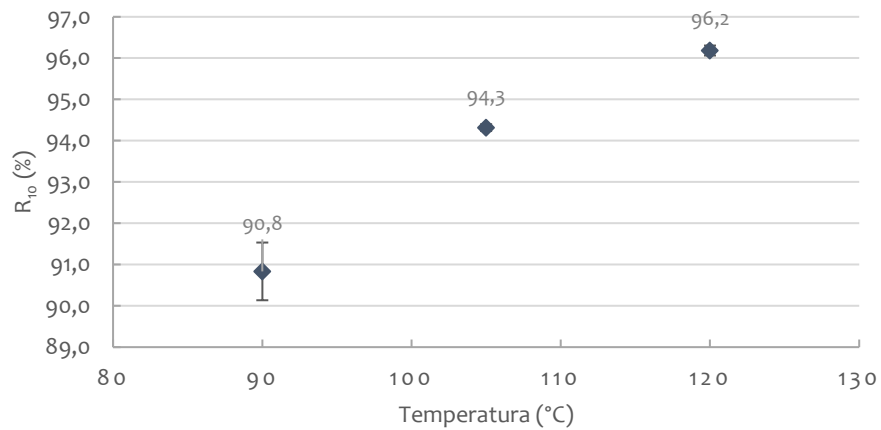


Figura F. 5 - Resistência alcalina à solução de 10% de NaOH em função da temperatura, usando a mesma carga alcalina (200 kg NaOH.tOD⁻¹), uma consistência de 4% e um tempo de residência de 60 minutos

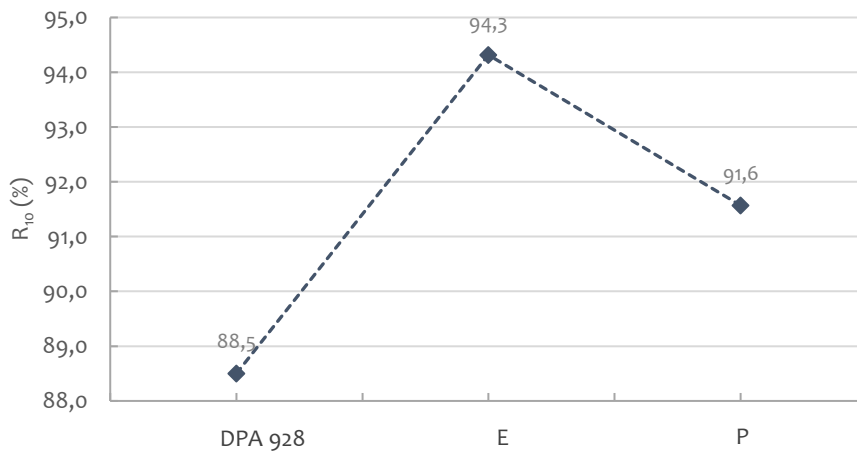


Figura F. 6 - Resistência alcalina à solução de 10% em NaOH obtida nas diferentes etapas de branqueamento simuladas em reator, a 4% de consistência

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Tabela F. 2 - Valores de solubilidade alcalina determinadas para as diferentes pastas analisadas

| Pasta | S ₁₀ (%) | S ₁₈ (%) |
|---------|---------------------|---------------------|
| A_40.4 | 8,3 | 4,6 |
| A_60.4 | 9,4 | 5,0 |
| A_80.4 | 7,5 | 4,1 |
| A_100.4 | 9,0 | 5,1 |
| A_200.4 | 9,2 | 4,9 |
| A_400.4 | 6,5 | 6,0 |
| B_400.4 | 12,0 | 2,3 |
| C_200.4 | 5,7 | 3,6 |
| C_400.4 | 5,3 | 2,5 |
| D_200.4 | 3,8 | 2,6 |
| E_200.4 | 4,5 | 3,4 |
| E_200.4 | 6,3 | 5,4 |

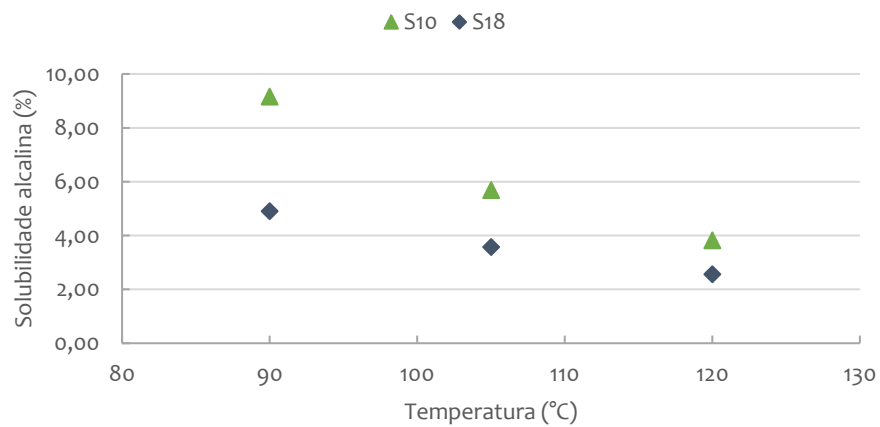


Figura F. 7 - Solubilidade alcalina em função da temperatura, tendo em conta extrações realizadas com a mesma carga alcalina (200 kg NaOH·tOD⁻¹) e a mesma consistência (4%)

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

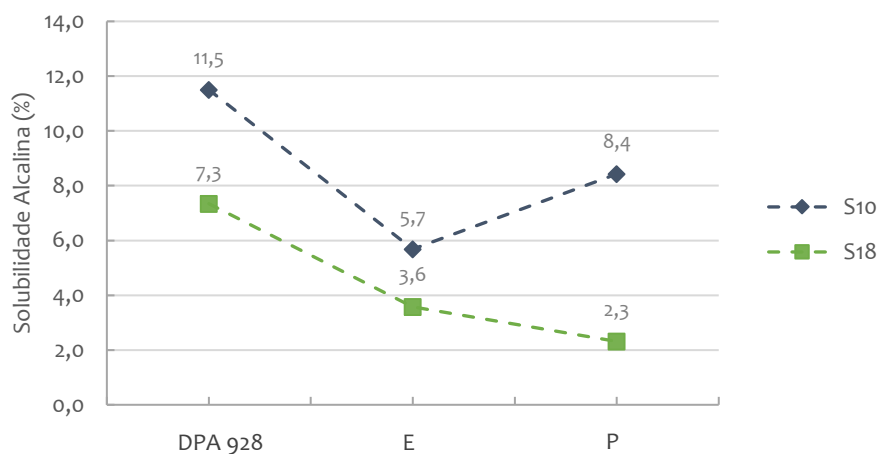


Figura F. 8 - Solubilidade Alcalina da pasta nas diferentes etapas de branqueamento analisadas após simulação em reator

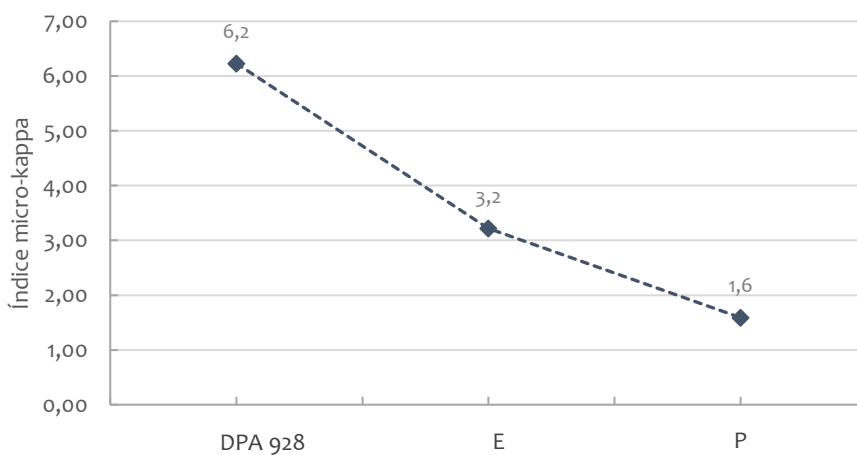


Figura F. 9 - Índice micro-kappa correspondente às diferentes etapas de branqueamento simuladas em reator, a 4% de consistência

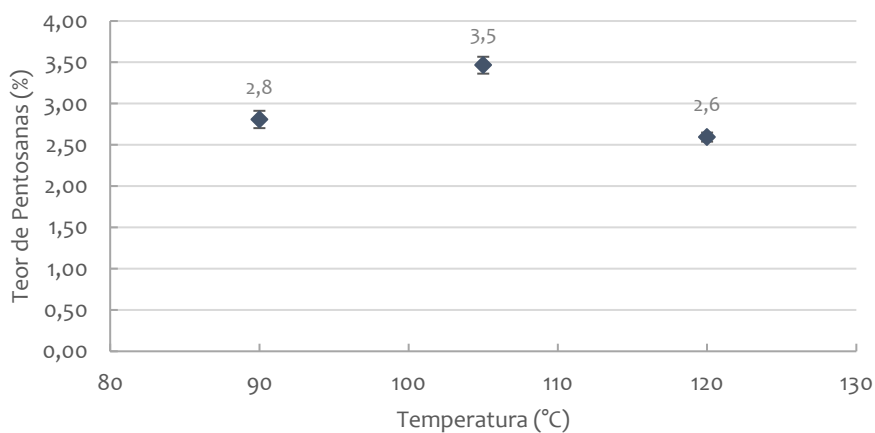


Figura F. 10 - Teor de pentosanas da pasta em função da temperatura, tendo em conta extrações com a mesma carga alcalina ($200 \text{ kg NaOH.tOD}^{-1}$), uma consistência de 4% e um tempo de residência de 60 minutos

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

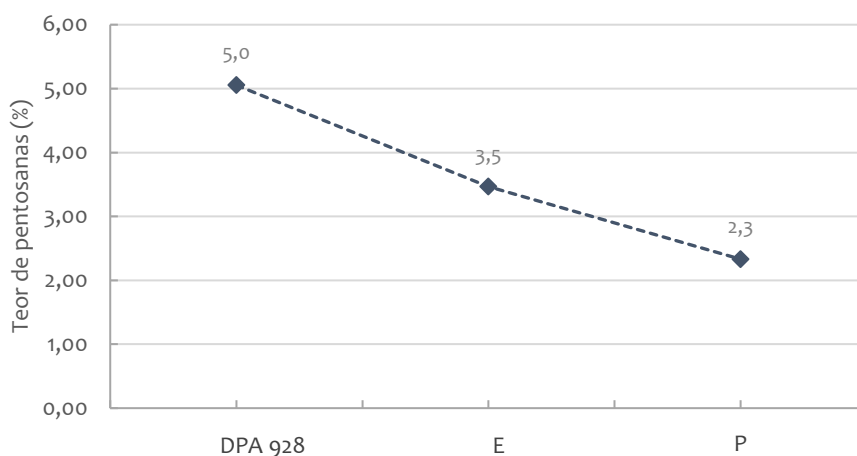


Figura F. 11 - Teor de pentosanas correspondente às diferentes etapas de branqueamento simuladas em reator, a 4% de consistência

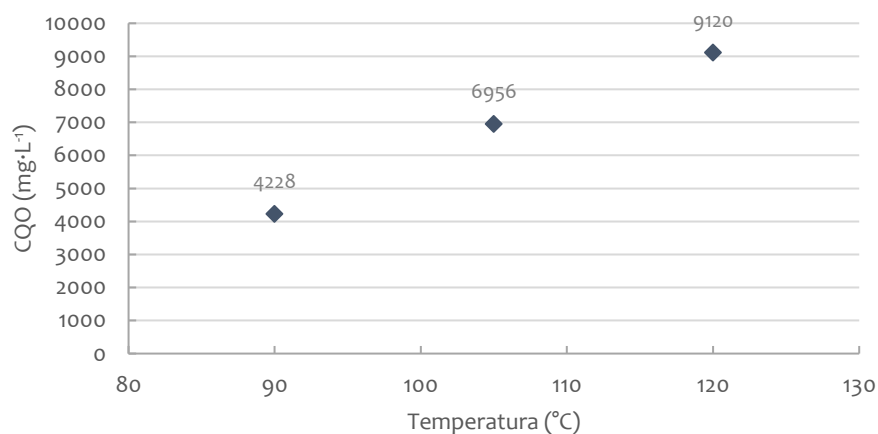


Figura F. 12 - Carência Química de Oxigênio relativa às soluções de saída do reator após extração alcalina em função da temperatura de operação, efetuadas à mesma carga alcalina ($200 \text{ kg NaOH}\cdot\text{tOD}^{-1}$), consistência (4%) e tempo de residência (60 minutos)

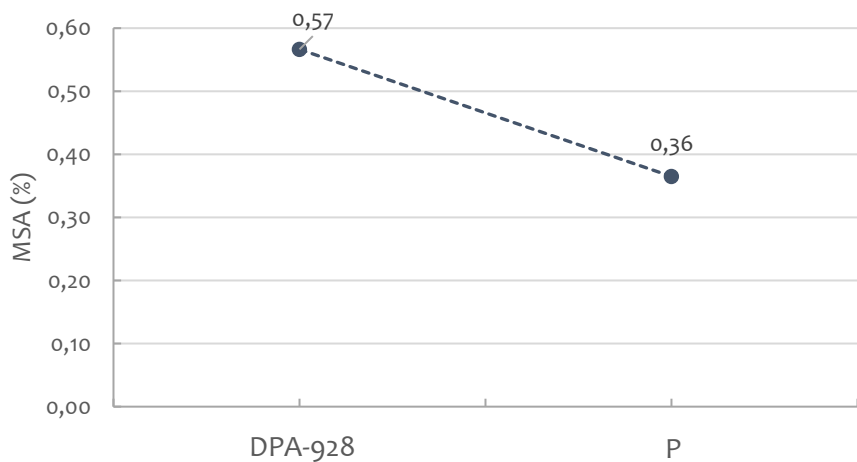


Figura F. 13 - Massa solúvel em acetona obtida para as pastas inicial e final, na realização da sequência completa de branqueamento simulada em reator

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

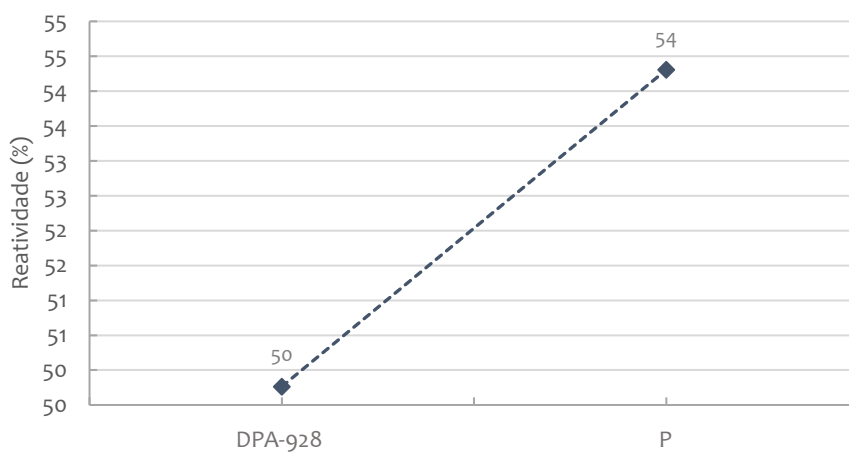


Figura F. 14 - Reatividade da pasta inicial e após a realização da sequência completa de branqueamento simulada em reator

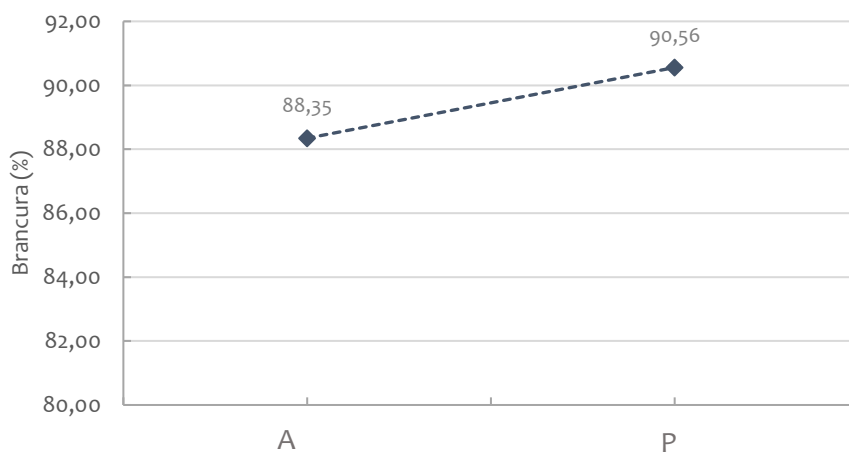


Figura F. 15 - Brancura ISO determinada pelo espectrofotómetro da Konica Minolta para as pastas à saída das etapas de lavagem ácida e peróxido de hidrogénio

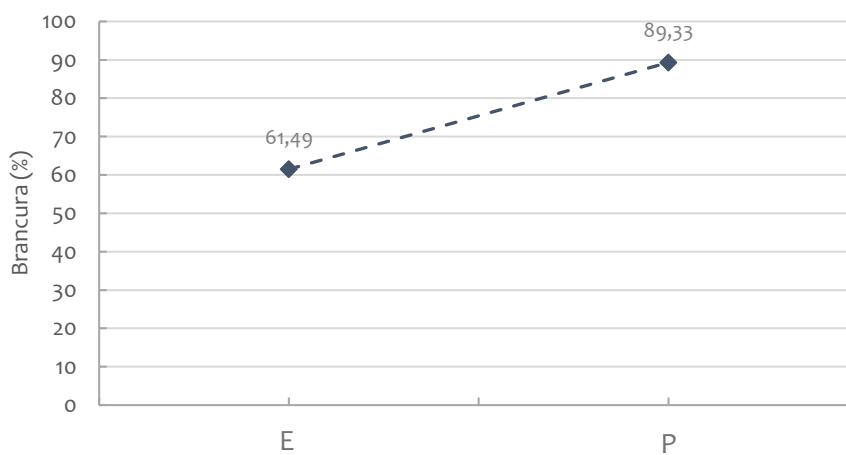


Figura F. 16 - Brancura (método da Caima) obtida na análise da pasta antes e após a sequência de branqueamento

G. Análise do impacto de cada variável nos parâmetros de controlo

De forma a avaliar o impacto de cada variável de operação estudada nos diferentes parâmetros de controlo de qualidade foi efetuada uma análise de variância (ANOVA), recorrendo ao programa IBM SPSS Statistics 24. A partir da soma dos quadrados relativa a cada variável independente (neste caso a temperatura, tempo de residência e carga alcalina) foi possível representar a variância atribuída a cada um dos fatores analisados, pela Equação (G.1), tendo conta a sua soma – Equação (G.2). No Apêndice B. é possível observar um exemplo de cálculo deste raciocínio, com base nos valores de ANOVA apresentados nas Tabelas seguintes.

$$\% \text{ impacto}_i = \frac{SQ_i}{SQ_{TOTAL}} \times 100 \quad (G.1)$$

$$SQ_{TOTAL} = SQ_{tempo} + SQ_{Temp} + SQ_{carga} \quad (G.2)$$

Tabela G. 1 - Impacto das diferentes variáveis de operação estudadas no valor da alfa-celulose da pasta, determinado pela análise da variância (ANOVA)

| Variáveis independentes | Soma dos Quadrados | % de impacto |
|-------------------------|--------------------|--------------|
| Carga alcalina | 8,973 | 24,4 |
| Temperatura | 6,452 | 17,5 |
| Tempo de residência | 21,360 | 58,1 |
| TOTAL | 36,785 | 100 |

Tabela G. 2 - Impacto das diferentes variáveis de operação estudadas no valor da viscosidade intrínseca, determinado a partir da análise da variância (ANOVA)

| Variáveis independentes | Soma dos Quadrados | % de impacto |
|-------------------------|--------------------|--------------|
| Carga alcalina | 3571,773 | 97,8 |
| Temperatura | 72,923 | 2,0 |
| Tempo de residência | 6,750 | 0,2 |
| TOTAL | 3651,446 | 100 |

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Tabela G. 3 - Impacto das variáveis de operação estudadas na resistência alcalina à solução de 18% de NaOH, determinado a partir da análise da variância (ANOVA)

| Variáveis independentes | Soma dos Quadrados | % de impacto |
|-------------------------|--------------------|--------------|
| Carga alcalina | 1,312 | 9,4 |
| Temperatura | 8,958 | 63,9 |
| Tempo de residência | 3,741 | 26,7 |
| TOTAL | 14,011 | 100 |

Tabela G. 4 - Impacto das variáveis de operação estudadas na resistência alcalina à solução de 10% de NaOH, determinado tendo em conta a análise da variância (ANOVA)

| Variáveis independentes | Soma dos Quadrados | % de impacto |
|-------------------------|--------------------|--------------|
| Carga alcalina | 8,973 | 24,4 |
| Temperatura | 6,452 | 17,5 |
| Tempo de residência | 21,360 | 58,1 |
| TOTAL | 36,758 | 100 |

Tabela G. 5 - Impacto das diferentes variáveis de operação estudadas no valor do índice micro-kappa, determinado a partir da análise da variância (ANOVA)

| Variáveis independentes | Soma dos Quadrados | % de impacto |
|-------------------------|--------------------|--------------|
| Carga alcalina | 0,187 | 81,7 |
| Temperatura | 0,034 | 14,8 |
| Tempo de residência | 0,008 | 3,5 |
| TOTAL | 0,229 | 100 |

Tabela G. 6 - Impacto das variáveis de operação estudadas no valor da solubilidade à solução de 18% de NaOH, determinado a partir da análise da variância (ANOVA)

| Variáveis independentes | Soma dos Quadrados | % de impacto |
|-------------------------|--------------------|--------------|
| Carga alcalina | 1,312 | 9,3 |
| Temperatura | 8,985 | 64,0 |
| Tempo de residência | 3,741 | 26,6 |
| TOTAL | 14,038 | 100 |

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

Tabela G. 7 - Impacto das variáveis de operação estudadas na solubilidade à solução de 10% de NaOH, determinado a partir da análise da variância (ANOVA)

| Variáveis independentes | Soma dos Quadrados | % de impacto |
|-------------------------|--------------------|--------------|
| Carga alcalina | 8,973 | 24,4 |
| Temperatura | 6,452 | 17,5 |
| Tempo de residência | 21,360 | 58,1 |
| TOTAL | 36,785 | 100 |

Tabela G. 8 - Impacto das variáveis de operação estudadas no teor de pentosanas, determinado a partir da análise da variância (ANOVA)

| Variáveis independentes | Soma dos Quadrados | % de impacto |
|-------------------------|--------------------|--------------|
| Carga alcalina | 4,52E-01 | 35,1 |
| Temperatura | 8,37E-01 | 64,9 |
| Tempo de residência | 3,33E-05 | 0,0 |
| TOTAL | 1,29E+00 | 100 |

Tabela G. 9 - Impacto das variáveis de operação estudadas na carência química de oxigénio das soluções de saída da extração alcalina, determinado a partir da análise da variância (ANOVA)

| Variáveis independentes | Soma dos Quadrados | % de impacto |
|-------------------------|--------------------|--------------|
| Carga alcalina | 1,10E+06 | 75,9 |
| Temperatura | 1,95E+05 | 13,4 |
| Tempo de residência | 1,56E+05 | 10,7 |
| TOTAL | 1,46E+06 | 100 |

Controlo da alfa-celulose da pasta solúvel no processo de branqueamento

De seguida, são apresentados os gráficos correspondentes aos impactos relativos apresentados anteriormente.

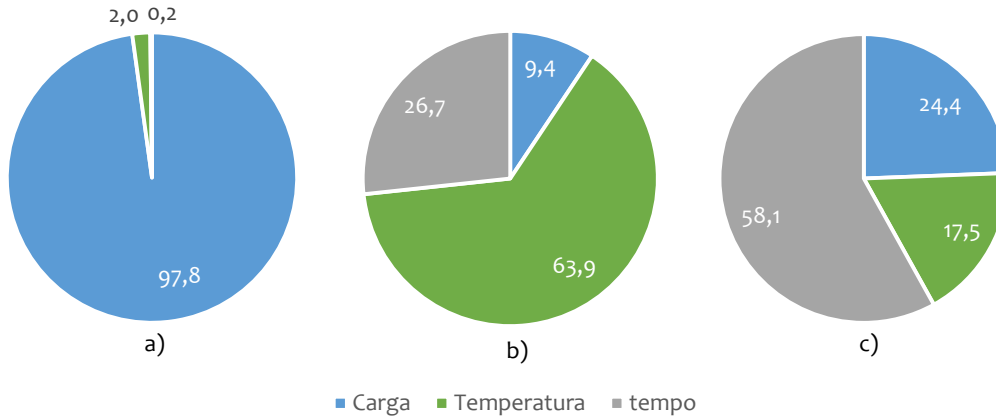


Figura G. 1 - Impacto de cada variável de operação da extração alcalina nos diferentes parâmetros de controlo: a) viscosidade intrínseca da pasta; b) R_{18} ; c) R_{10} .

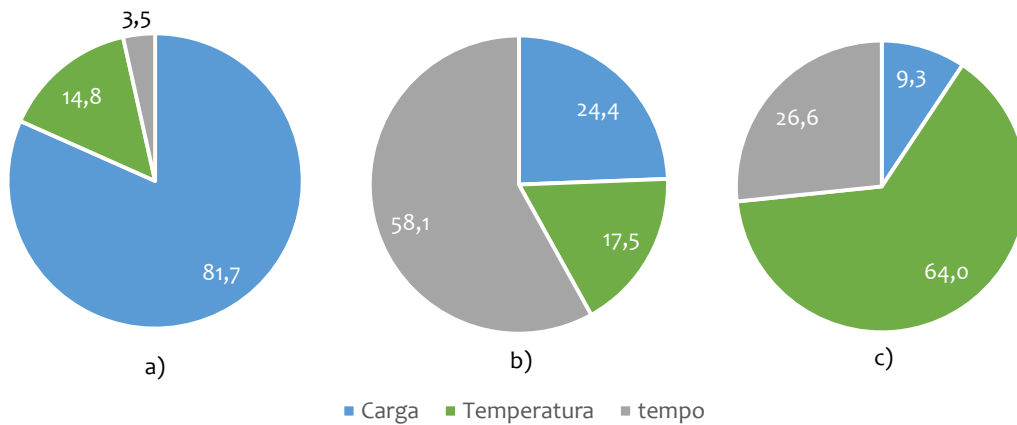


Figura G. 2 - Impacto de cada variável de operação da extração alcalina nos diferentes parâmetros de controlo: a) índice micro-kappa; b) S_{10} ; c) S_{18} .

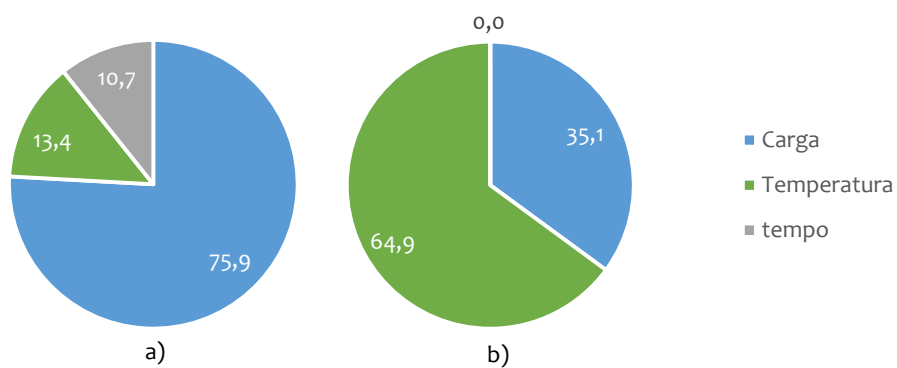


Figura G. 3 - Impacto de cada variável de operação da extração alcalina nos diferentes parâmetros de controlo: a) Carência Química de Oxigénio; b) Teor de pentosanas

H. Exemplos de cálculo

1. Determinação da concentração molar

Segue-se o exemplo de cálculo da concentração molar da solução envolvida na extração alcalina, tendo em conta uma consistência de 10%, uma carga alcalina de 38 kg de NaOH por tonelada de pasta e uma massa de 20 g de pasta seca.

$$\frac{10}{100} = \frac{20}{x} \Leftrightarrow x = 200 \text{ mL} \quad (\text{H.1})$$

$$\frac{38}{100} \times 20 = 7,6 \text{ g NaOH} \quad (\text{H.2})$$

$$\frac{7,6}{40 \times 0,200} = 0,095 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (\text{H.3})$$

2. Rendimento de extração alcalina no reator

No exemplo de cálculo que se segue são usados os valores referentes à extração alcalina realizada com uma carga de 4% de NaOH em relação à massa de pasta seca usada (40kg NaOH·tOD⁻¹), sendo o rendimento determinado como exemplificado na Equação (H.4).

$$\text{rendimento (\%)} = \frac{m_{\text{pasta final}}}{m_{\text{pasta}}} \times 100 = \frac{17,3536}{20,1036} \times 100 = 86,3\% \quad (\text{H.4})$$

3. Teor de massa seca

De seguida é descrito o procedimento de cálculo para o teor de massa seca pela norma número 52/01.03 da Caima, usando os valores correspondentes à análise da pasta à saída da prensa DPA 298, após secagem durante a noite em estufa ventilada a 40±2°C – Equações (H.5) e (H.6).

$$\text{TMS}_1 = \frac{m_{\text{pasta húmida}}}{m_{\text{pasta seca}}} \times 100 = \frac{0,4494}{0,4431} \times 100 = 98,60\% \quad (\text{H.5})$$

$$\text{TMS} = \frac{\text{TMS}_1 + \text{TMS}_2}{2} = \frac{98,60 + 98,26}{2} = 98,43\% \quad (\text{H.6})$$

4. Determinação da viscosidade intrínseca

Nos exemplos de cálculo que se seguem são usados os valores relativos à pasta de saída da prensa DPA-928 da Caima. A concentração da solução é determinada a partir da massa de pasta

seca e dos volumes adicionados de água ($V_{\text{água}}$), de solução de cuprietilendiamina 1N ($V_{\text{CED}(1N)}$) e de solução de cuprietilendiamina e água de 1:1 ($V_{50/50}$) pela Equação (H.7).

$$c = \frac{m_{\text{pasta}}}{V_{\text{água}} + V_{\text{CED}(1N)} + V_{50/50}} = \frac{0,2053}{25,00 + 25,00 + 7,60} = 3,57 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \quad (\text{H.7})$$

Por sua vez, a viscosidade relativa é determinada pela multiplicação da constante associada ao viscosímetro (determinado por calibração) pela média dos tempos de escoamento medidos – Equação (H.8).

$$\eta_{\text{rel}} = h \times t_{\text{médio}} = 0,0928 \times 65,36 = 6,07 \quad (\text{H.8})$$

Pela Tabela C. 2 é possível identificar o valor de $[\eta]_c$ que neste caso corresponde a 2,441. Assim é possível calcular a viscosidade da solução pela Equação (H.9).

$$[\eta]_{\text{ensaio}} = \frac{2,441}{3,57 \times 10^{-3}} = 685 \text{ cm}^3 \cdot \text{mg}^{-1} \quad (\text{H.9})$$

Por fim, é feita a média das duas viscosidades, relativas a cada ensaio realizado, pela Equação (H.10).

$$[\eta] = \frac{685 + 673}{2} = 679 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \quad (\text{H.10})$$

5. Resistência alcalina (R_{10} e R_{18})

De seguida é apresentado o exemplo de cálculo da resistência alcalina da pasta, usando os valores relativos à pasta de saída da prensa DPA-928. Neste exemplo, onde é determinado a resistência alcalina à solução 10% NaOH, é tido em conta apenas um duplicado de ensaios (ensaios A e B) e a respetiva média – Equações (H.11) e (H.12).

$$R_{10,A} = \frac{2,1850}{2,4599} \times 100 = 88,8\% \quad (\text{H.11})$$

$$R_{10} = \frac{R_{10,A} + R_{10,B}}{2} = \frac{88,8 + 88,2}{2} = 88,5\% \quad (\text{H.12})$$

6. Solubilidade à solução alcalina (S_{10} e S_{18})

Ao longo deste trabalho, a solubilidade foi determinada a partir dos valores de extração alcalina (R_{10} e R_{18}), tal como demonstrado nas Equações que se seguem. No exemplo apresentado, relativo à solubilidade à solução alcalina de 10% em NaOH, foram usados os valores relativos à análise da pasta de saída da prensa DPA-928.

$$S_{10}=100-88,5=11,5 \% \quad (\text{H.13})$$

7. Índice micro-kappa

No exemplo de cálculo apresentado são usados os valores relativos à análise da pasta de saída da prensa DPA-928 da Caima. O índice micro-kappa é determinado a partir da Equação (14), tendo em conta a correção da temperatura e o consumo de solução de permanganato de potássio, usado na titulação, tal como apresentado de seguida.

$$P = \frac{V_{\text{branco}} - V_{\text{ensaio}}}{0,1} \times N_{\text{TS}} = \frac{(20,30 - 10,45)}{0,1} \times 0,05004 = 4,93 \quad (\text{H.14})$$

$$T_{\text{IK}} = 1 + 0,013 \times (25 - T_{5 \text{ min}}) = 1 + 0,013 \times (25,0 - 21,2) = 1,0494 \quad (\text{H.15})$$

$$\text{IK} = \frac{4,93 \times 0,983 \times 1,0494}{0,8154} = 6,2 \quad (\text{H.16})$$

8. Teor de α -celulose

Por sua vez, a α -celulose é determinada a partir da média de valores obtidos nos dois ensaios realizados para cada pasta analisada. Neste exemplo foram usados os valores referentes à análise da pasta DPA-928, com o cálculo do teor de alfa-celulose do ensaio A, pela Equação (H.17). Segue-se a determinação do teor de alfa-celulose da pasta a partir da média aritmética dos ensaios realizados em paralelo, tal como exemplificado na Equação (H.18).

$$\alpha\text{-celulose}_A = 100 - \frac{6,85 \times (V_{\text{branco}} - V_{\text{gasto}}) \times 20 \times N_{\text{FAS}}}{V_{\text{filtrado}} \times m_{\text{pasta}}} \quad (\text{H.17})$$

$$= 100 - \frac{6,85 \times (49,4 - 23,30) \times 20 \times 0,1002}{25,00 \times 1,5818} = 90,9\%$$

$$\alpha\text{-celulose} = \frac{\alpha\text{-celulose}_A + \alpha\text{-celulose}_B}{2} = \frac{90,9 + 90,3}{2} = 90,6\% \quad (\text{H.18})$$

9. Teor de pentosanas

O teor de pentosanas é determinado a partir da média dos dois ensaios realizados em simultâneo, tendo em conta a massa de pasta seca usada em cada ensaio, a concentração da solução de tiosulfato e, ainda, os volumes usados na titulação e no ensaio em branco –

Equações (H.19) a (H.22). É ainda importante referir, que nos exemplos apresentados foram usados os valores referentes à análise da pasta de saída da prensa DPA-928.

$$\text{furfural} = \frac{(1,75-3,175) \times 0,001201 \times 4 \times 0,05275}{2 \times 0,1976} \times 100 = 3,78\% \quad (\text{H.19})$$

$$\text{xilana}_A = 1,375 \times \text{furfural} = 1,375 \times 3,78 = 5,20\% \quad (\text{H.20})$$

$$\text{xilana}_{\text{balão 1}} = \frac{\text{xilana}_A + \text{xilana}_B}{2} = \frac{5,20 + 5,02}{2} = 5,11\% \quad (\text{H.21})$$

$$\text{Teor pentosanas} = \frac{5,11 + 4,99}{2} = 5,1\% \quad (\text{H.22})$$

10. Reatividade da Pasta

Os exemplos de cálculo que se seguem, referentes à análise da reatividade da pasta, são relativos à pasta de saída da prensa DPA-928. Inicialmente, é determinada a massa da pasta presente no Erlenmeyer – Equação (H.23).

$$P_1 = m_{\text{erlenmeyer+pasta}} - m_{\text{erlenmeyer}} = 195,6888 - 95,0713 = 100,6175 \text{ g} \quad (\text{H.23})$$

De seguida, é determinada a massa da mistura presente no balão de fundo redondo, tal como exemplificado na Equação (H.24).

$$P_2 = m_{\text{balão+mix}} - m_{\text{balão}} = 128,28 - 117,82 = 10,46 \text{ g} \quad (\text{H.24})$$

Posto isto, é determinada a quantidade de dicromato que reagiu ao longo da experiência, pela Equação (23), tal como exemplificado de seguida.

$$D = 0,01 \times 0,1677 - \frac{0,01295 \times 0,1010 \times \frac{100}{20}}{6} = 5,9 \times 10^{-4} \quad (\text{H.25})$$

Segue-se a conversão da quantidade de dicromato em celulose regenerada, pela Equação (24).

$$B = 5,9 \times 10^{-4} \times \frac{162}{4} = 0,02 \quad (\text{H.26})$$

Por fim é determinada a percentagem de celulose que reagiu, pela Equação (25), tal como apresentado na Equação (H.27).

$$\% \text{Celulose que reagiu} = \frac{100 \times \frac{100,6175}{10,46}}{0,4596} \times 0,02 = 50\% \quad (\text{H.27})$$

11. Carência química de oxigénio

De seguida é apresentado o exemplo de cálculo referente à análise de carência química de oxigénio das soluções de saída do reator, sendo usados os valores referentes à extração alcalina efetuada a 90°C, com uma carga de 40 kg NaOH·tOD⁻¹, 60 minutos de residência e 4% de consistência.

$$CQO = 1089 \times 2 = 2178 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \quad (\text{H.28})$$

12. Massa solúvel em acetona

No exemplo de cálculo apresentado de seguida são usados os valores referentes à análise da pasta de saída da prensa DPA-928. No caso da análise da massa solúvel em acetona, inicialmente é determinada a massa de pasta extraída, como apresentado na Equação (H.29).

$$m_{\text{extraída}} = m_{\text{final prato}} - m_{\text{prato}} = 2,2957 - 2,2675 = 0,0282 \quad (\text{H.29})$$

De seguida, tendo em conta a massa extraída no ensaio em branco (m_{branco}), é determinada a percentagem de pasta solúvel em acetona relativa a cada ensaio, pela Equação (29).

$$MSA_A (\%) = \frac{0,0282 - 0,006}{3,6954} \times 100 = 0,59\% \quad (\text{H.30})$$

Por fim, é determinada a média aritmética dos dois ensaios, de forma a calcular a massa solúvel em acetona da pasta analisada – Equação (H.31).

$$MSA (\%) = \frac{0,59 + 0,54}{2} = 0,57\% \quad (\text{H.31})$$