



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia de Tomar

Controlo de Viscosidade num estágio de branqueamento de pasta celulósica com peróxido de hidrogénio

Relatório de estágio

Sarah Manuela Dias de Oliveira

Mestrado em Tecnologia Química

Tomar/Outubro/2013



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia de Tomar

Sarah Manuela Dias de Oliveira

Controlo de viscosidade num estágio de branqueamento de pasta celulósica com peróxido de hidrogénio

Relatório de Estágio

Orientado por:

Mestre Rui Sant' Ovaia Instituto Politécnico de Tomar

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

Relatório de Estágio apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar para cumprimento
dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Tecnologia Química

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família e amigos que me apoiaram em todas as etapas do meu percurso acadêmico.

RESUMO

O relatório de estágio que agora se apresenta resultou de um trabalho prático elaborado na Caima- Indústria de Celulose S.A, que teve como objetivo o estudo do controlo da viscosidade no estágio do peróxido.

No decorrer do trabalho, foram realizados vários ensaios tendo como objetivo branquear uma pasta recolhida na produção, após uma etapa de lavagem. Estes ensaios foram diferindo nas concentrações (ou “carga” na terminologia fabril) de reagentes adicionados para determinar quais seriam as quantidades mais satisfatórias para produção de pasta solúvel.

Para estes ensaios foram determinados alguns parâmetros de qualidade como o índice kappa, a viscosidade intrínseca, a resistência alcalina a 10 e 18%, o grau de alfa-celulose bem como o grau de brancura.

Outra fase deste relatório foi o estudo do controlo de qualidade da pasta Caima, na qual foram analisados o ano de 2012 bem como o de 2013, tendo em atenção as alturas em que a perda de viscosidade entre as prensas Sund 5 e Sund 4 foi mais elevada, sendo selecionadas para estudo as condições de processo nesses dias.

Com o decorrer dos ensaios, conclui-se que a carga de peróxido era bastante relevante no controlo da viscosidade bem como do grau de brancura, pois os ensaios com maior carga de peróxido apresentavam resultados mais satisfatórios.

Palavras-chave: celulose, branqueamento, pasta solúvel, peróxido de hidrogénio e viscosidade.

ABSTRACT

The internship report now presented, resulted from a practical work developed in Caima - Indústria de Celulose S.A., which aimed to study the viscosity control in the peroxide stage.

During the work, several tests were performed with the aim of brightness the pulp collected in production, after a wash step. These tests were differing concentrations (or "charge" in the manufacturing terminology) reagent added in order to determine the amounts which would be most satisfactory for production of dissolving pulp.

Some quality parameters were determined for these assays, such as the index kappa, the intrinsic viscosity, the alkaline resistance at 10 and 18%, the degree of alpha-cellulose and the degree of brightness.

Another phase of this report was to study the quality control of the Caima pulp, which examined the year 2012 as well as 2013, taking into account the times when the viscosity drop between drum washer Sund 5 and Sund 4 was higher, thus process conditions being studied for these days.

In the course of tests, it was concluded that the charge of peroxide was quite important in controlling the viscosity and the degree of whiteness, as assays with higher peroxide charge had the most satisfactory results.

Keywords: cellulose, bleaching, dissolving-pulp, hydrogen peroxide and viscosity.

AGRADECIMENTOS

No fim desta caminhada, quero agradecer a todos os que me apoiaram desde sempre e me ajudaram a que este trabalho se tenha concretizado.

Assim, agradeço desde já ao Instituto Politécnico de Tomar e à Caima S.A, pois foi graças a estas duas entidades que consegui este estágio.

Agradeço também aos meus dois orientadores, Mestre Rui Sant’Ovaia e Engenheiro António Prates, pela ajuda e apoio que me deram ao longo de toda esta etapa. Para além do Engenheiro António Prates, quero agradecer à Doutora Raquel Almeida e aos técnicos de laboratório da Caima, Carla Vitorino, Alexandre Mota, João Ferreira, Eduardo Sampaio e António Morreira, e também à Engenheira Margarida por todas as dicas e ajudas que me deram no início e ao longo do estágio, pois sem eles teria sido bastante mais complicado.

Agradeço aos meus colegas do Instituto Politécnico pelos momentos inesquecíveis que me proporcionaram ao longo destes anos, bem como, pelo companheirismo, amizade e união que desempenharam um papel crucial no meu percurso académico.

Aos meus amigos Cláudia Ferreira, António Carvalho, Nuno Galinha e Rute Gameiro que me apoiaram de forma incondicional, e que me ajudaram bastante em determinados assuntos.

Por fim e não menos importante, agradeço aos meus pais, à minha irmã e ao Pedro que tiveram que suportar os meus momentos de má disposição e de cansaço intenso, tendo a função de me incentivar sempre nos piores momentos. Os meus sinceros agradecimentos a todos os que fizeram com que este trabalho fosse possível.

Índice

<i>Índice de figuras</i>	<i>XV</i>
<i>Índice de tabela</i>	<i>XVII</i>
<i>Índice de equações</i>	<i>XIX</i>
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento da empresa	2
1.1.1. Curiosidades	3
1.2 Plano de estágio	3
2. Revisão bibliográfica	5
2.1. Madeira como matéria-prima	5
2.1.1. Estrutura da parede celular	5
2.1.2. Aspetos anatómicos	6
2.1.3. Composição química do <i>Eucalyptus globulus</i>	8
2.1.4. Sustâncias macromoleculares	8
2.1.4.1. Celulose	9
2.1.4.1.1. Estrutura da celulose	10
2.1.4.1.2. Reações Químicas da Celulose.....	12
2.1.4.1.3. Principais reações da celulose	12
2.1.4.2. Hemiceluloses.....	15
2.1.4.2.1. Importância das hemiceluloses.....	17
2.1.4.3. Lenhina	17
2.1.4.3.1. Principais reações químicas da lenhina	20
2.1.4.3.2. Propriedades da lenhina	22
2.2. Processo - preparação da madeira	23
2.3. Cozimento	25
2.3.1. Processos químicos.....	25
2.3.2. Tipos de pastas celulósicas em processos químicos	26
2.3.3. Processo ao sulfito	27
2.3.3.2. Reagentes de Cozimento e Equilíbrio	31
2.3.3.3. Principais Variáveis de Cozimento ao Sulfito Ácido	32
2.4. Branqueamento	34
2.4.1. Propriedades do branqueamento	40
2.4.1.1. Cor das pastas celulósicas.....	40
2.4.2. Branqueamento TCF – Caima	41
2.5. Pasta solúvel	47
3. Métodos	53
3.1. Métodos analíticos para caracterização da pasta obtida	53
3.1.1. Teor de massa seca na pasta (TMS).....	53

3.1.2.	Índice Kappa	54
3.1.3.	Viscosidade intrínseca.....	54
3.1.4.	Resistência alcalina a soluções com 10% e 18% de NaOH.....	57
3.1.5.	Determinação do teor de α -celulose	58
3.1.6.	Determinação do grau de brancura.....	59
4.	<i>Apresentação e discussão de resultados</i>	63
4.1.	Preparação da pasta inicial.....	63
4.2.	Caracterização da pasta inicial	64
4.3.	Análise do controlo de qualidade da pasta Caima.....	65
4.4.	Controlo da viscosidade no segundo estágio (estágio EP) - Ensaio de Branqueamento	70
4.4.1.	Efeito da carga de peróxido.....	71
4.4.3.	Efeito da carga de soda cáustica.....	77
4.4.4.	Efeito da carga de sulfato de magnésio	78
5.	<i>Conclusão.....</i>	83
6.	<i>Referências Bibliográficas.....</i>	85
7.	<i>Anexos.....</i>	91
I.	Tabelas auxiliares para resolução de cálculos.....	91
II.	Exemplos de cálculo.....	93

Índice de figuras

Figura 1 Aspectos macroscópicos da madeira numa seção transversal de um tronco de uma árvore. _____	6
Figura 2 Elementos constituintes de uma madeira folhosa (Klock, 2005) _____	7
Figura 3 Fórmula da celulose (Klock, 2005). _____	10
Figura 4 Fórmula estereoquímica da celulose. (Klock, 2005). _____	10
Figura 5 Interação entre as moléculas de celulose. (Klock, 2005). _____	11
Figura 6 Ligação de hemiceluloses com celulose. (Klock, 2005) _____	15
Figura 7 Formulas dos açúcares que compõem a celulose. (Klock, 2005) _____	16
Figura 8 Percursos primários da lenhina. (Klock, 2005) _____	19
Figura 9 Molécula de lenhina (Cosin, 2012). _____	20
Figura 10 Esquema do processo, desde a matéria-prima até ao cozimento. (Adaptado do processo na Caima) _____	24
Figura 11 Esquema de cozimento ao sulfito usado na Caima. _____	28
Figura 12 Medição da brancura. (Wastowski, 2011) _____	41
Figura 13 Processo de branqueamento para uma sequência TCF (diagrama da Caima, 2010). _____	42
Figura 14 Banho termosestatizado para medir a viscosidade. _____	57
Figura 15 Aparelho de medição do grau de brancura (brancura ISO) (Caima, 2013). _____	61
Figura 16 Pasta à saída da prensa Sund 5. (Caima, 2013) _____	63
Figura 17 Amostra inicial devidamente selada em diversos sacos identificados. _____	64
Figura 18 Caracterização da pasta inicial. (2013) _____	64
Figura 19 Perda de viscosidade em função da temperatura no estágio EP. _____	67
Figura 20 Variação da perda de viscosidade com a carga de peróxido entre 13,5 e 16,5%, ou seja 15±10%. _____	68
Figura 21 Variação da perda de viscosidade com a carga de peróxido entre 10,68 e 13,32%, ou seja 12±10%. _____	68
Figura 22 Perda de viscosidade em função da carga de NaOH no estágio EP. _____	69
Figura 23 Perda de viscosidade em função da carga de H ₂ O ₂ no estágio EP. _____	69
Figura 24 Material utilizado para ensaio de branqueamento. (2013) _____	71

Figura 25 Perda de viscosidade em função da carga de peróxido adicionada. _____	72
Figura 26 Grau de Brancura em função da carga de peróxido adicionada. _____	72
Figura 27 Resistências alcalinas e alfa-celulose em função da carga de peróxido adicionada. _____	73
Figura 28 Perda de viscosidade a 90 e a 98°C. _____	74
Figura 29 Brancura ISO em função da carga de peróxido a 98°C. _____	75
Figura 30 Resistências alcalinas e alfa-celulose em função da carga de peróxido a 98°C. _____	76
Figura 31 Alfa celulose em função da carga de peróxido a 90 e a 98°C. _____	76
Figura 32 Alfa-celulose em função da carga de NaOH. _____	78
Figura 33 Brancura ISO em função da carga de MgSO ₄ . _____	80
Figura 34 Perda de viscosidade em função da carga de MgSO ₄ . _____	80
Figura 35 Resistências alcalinas em função da carga de MgSO ₄ . _____	81

Índice de tabelas

Tabela 1 Composição química de E.globulus, em % de madeira seca. (adaptada de Sixta,2006)	8
Tabela 2 Condições práticas de cozimento no processo sulfito (Quelhas, 1994-1995).	31
Tabela 3 Reagentes oxidantes e reagentes redutores (adaptada de Wastowski, 2011).	37
Tabela 4 Notação dos estágios de branqueamento (Philipp, 1988).	38
Tabela 5 Sequencia de branqueamento usada na produção de pasta solúvel (Woodings, 2001)	39
Tabela 6 Características da pasta solúvel. (adaptado de Foelkel e Marengo)	49
Tabela 7 Caracterização da pasta inicial.	65
Tabela 8 Resultados das médias mensais das condições de processo no estágio EP.	66
Tabela 9 Resultados obtidos nos ensaios do efeito da carga de peróxido bem como a pasta inicial (representada pelo número 0).	71
Tabela 10 Resultados obtidos nos ensaios do efeito da temperatura.	74
Tabela 11 Resultados obtidos no ensaio com aumento de soda cáustica.	77
Tabela 12 Resultados obtidos nos ensaios com adição de MgSO ₄ .	79
Tabela 13 $[\eta]^*C$ para diferentes valores de viscosidade relativa.	91

Índice de equações

Equação 1	14
Equação 2	14
Equação 3	14
Equação 4	29
Equação 5	29
Equação 6	29
Equação 7	29
Equação 8	31
Equação 9	31
Equação 10	31
Equação 11	31
Equação 12	32
Equação 13	32
Equação 14	44
Equação 15	44
Equação 16	44
Equação 17	44
Equação 18	50
Equação 19	50
Equação 20	53
Equação 21	56
Equação 22	56
Equação 23	58
Equação 24	58
Equação 25	59
Equação 26	78
Equação 27	78
Equação 28	79
Equação 29	93
Equação 30	93

Equação 31	93
Equação 32	94
Equação 33	94
Equação 34	94
Equação 35	95
Equação 36	95
Equação 37	96
Equação 38	96
Equação 39	96

Lista de abreviaturas

CED – Cuproetilenodiamina

CTMP- Chemithermomechanical Pulp

ECF - Elemental Chlorine Free

EG- Eucalyptus globulus

Eop – Estágio de branqueamento de extração alcalina reforçada com oxigénio e peróxido de hidrogénio

Ep- Estágio de branqueamento adicionando peróxido de hidrogénio

Estágio E – Estágio de branqueamento de extração alcalina

Estágio O – Estágio de branqueamento com oxigénio

Estágio P – Estágio de branqueamento com peróxido

K- Índice Kappa

NaOH- Soda cáustica ou Hidróxido de sódio

NSSC - Processo Sulfito Neutro

PAR- Pastas de Alto Rendimento

R10- Resistência alcalina à solução aquosa de 10% de NaOH

R18- Resistência alcalina à solução aquosa de 18% de NaOH

S10- Solubilidade alcalina à solução aquosa de 10% de NaOH

S18- Solubilidade alcalina à solução aquosa de 18% de NaOH

TCF - Totally Chlorine Free

TEF - Totally Effluent Free

TMP - Pastas Termomecânicas

TQ- Tal Qual

u – unidade de massa atômica

η – Viscosidade intrínseca (mL/g)

1. Introdução

A indústria de produção de pasta celulósica é um dos sectores industriais mais importantes a nível mundial. Em 2000, os grandes produtores de pasta celulósica foram o Brasil, Canadá, China, Estados Unidos da América, Japão, Indonésia, Rússia e os denominados países nórdicos, mais concretamente, a Suécia e a Finlândia (Forstall, 2002; Smook, 2002).

Em Portugal, o sector de pasta e papel representa uma das áreas produtivas mais importantes da economia tendo tido nas últimas décadas um largo crescimento. A indústria de pasta celulósica e papel é o maior sector produtivo da fileira das indústrias agroflorestais e contribuiu em 5,7% para as exportações nacionais (Honório 2011). No final de 2010, Portugal foi o terceiro maior produtor europeu de pastas químicas. As matérias-primas mais usadas na produção de pastas celulósicas são o pinheiro-bravo e o eucalipto (mais concretamente, *Eucalyptus globulus*). Historicamente, a obtenção industrial de pastas para o fabrico de papel, começou pelo processo mecânico (em que se utiliza unicamente energia), a que se seguiu, com o objetivo de melhorar as qualidades do produto final (papel), o processo químico em que se usam sobretudo reagentes químicos e energia térmica. Mais recentemente, questões ambientais e de custo da madeira, têm vindo a tornar generalizada a utilização de fibras recicladas.

Outros autores consideram que as pastas celulósicas podem dividir-se em três grandes grupos, consoante o processo produtivo: as pastas químicas (rendimentos entre 30-60%), as pastas mistas (rendimentos entre 65-97%) e mecânicas (rendimentos entre 80 - 99%) (Fengel, 1983).

As pastas com elevado rendimento possuem elevados teores de lenhina.

As pastas químicas são obtidas pelos processos de cozimento ao sulfato (mais conhecido por processo *kraft*) e cozimento ao sulfito. As pastas semiquímicas são produzidas, essencialmente, através do processo NSSC (*Neutral Sulfite Semicheical*) em que ocorre inicialmente um tratamento químico com soluções de sulfito de sódio ou sulfito de amónio e, de seguida, as fibras são separadas por meios mecânicos. As pastas mecânicas são obtidas exclusivamente por meios mecânicos e são as que apresentam mais rendimento apesar de pior qualidade para uso gráfico, por exemplo. Na procura da sua otimização têm sido desenvolvidos processos que incluem o uso de vapor a alta temperatura, TMP (*Thermomechanical pulp*) ou a continuação de produtos químicos CTMP (*Chemithermomechanical pulp*).

Atualmente, as pastas químicas são usadas na produção de uma vasta variedade de produtos que vão desde o conhecido papel de impressão até à produção de derivados de celulose (como, por exemplo, viscase, nitratos de celulose, ésteres de celulose, éteres de celulose acetatos de celulose e celulose regenerada (ou viscase). Estes produtos são aplicados em diferentes ramos industriais como, por exemplo, nas indústrias têxteis, farmacêutica, pirotécnica, tintas, colas, vernizes, cosmética, alimentar, entre outras (Sjöström, 1993; Sixta, 2006).

1.1. Enquadramento da empresa

A Caima – Industria de Celulose S.A é uma empresa centenária que este ano comemora 125 anos de existência. Na sua origem esteve a empresa The Timber Estate and Wood Pulp Company Ltd, fundada em 1988 com o objetivo da produção de pasta para papel. Para tal foi adquirida, em 1989, a Quinta do Carvalhal, situada entre as freguesias de Fráguas e da Branca, no concelho de Albergaria- a- Velha, distrito de Aveiro, nas margens do rio Caima.

A fábrica de Albergaria foi a primeira unidade industrial no Mundo a utilizar a madeira de eucalipto para produzir pasta. A produção em 1948 era de 6000 toneladas por ano. Em 1960 iniciou-se a construção da fábrica de Constância, por se considerar esta localização privilegiada em termos de fornecimento de madeira e de água; a produção

arrançou em 1962. Entretanto, a fábrica de Albergaria foi encerrada em 1993 e a produção foi centralizada na unidade de Constância (Caima – folheto informativo, 2013).

Atualmente a Caima é uma das poucas fábricas na Europa que produz pasta de *Eucalyptus globulus* branqueada através do processo ao sulfito. No branqueamento da pasta utiliza-se um processo totalmente isento de cloro, sendo utilizados hidróxido de sódio, peróxido de hidrogénio (a vulgar água oxigenada) e oxigénio. Tem uma capacidade de 120 000 toneladas de pasta branqueada de eucalipto do tipo *Total Chlorine Free* (TCF) e ainda de cerca de 40 000 toneladas de lenhosulfonato de magnésio. A sua produção é quase inteiramente destinada à exportação.

Atendendo à especificidade do processo e à dimensão da unidade industrial, a Caima procura nichos de mercado dedicando-se à produção de pastas especiais para a produção de papel e para a aplicação noutras indústrias entre as quais as de base química e têxtil, estando mais recentemente, desde 2011, a apostar mais na segunda parte (Fernandes, P., 2011).

1.1.1. Curiosidades

A Celulose do Caima pertence ao Grupo Altri nas áreas da produção e exploração florestal, da produção e comercialização de pasta papeleira e da produção de energia a partir de recursos renováveis (Caima, 2013).

Esta empresa produziu no ano de 2011, 23767 toneladas de pasta solúvel e 83213 toneladas de pasta papeleira. No passado ano, em 2012, de acordo com os pedidos de clientes produziu mais pasta solúvel chegando às 67942 toneladas por ano, atingindo ao todo as 90851 toneladas de pasta total (pasta papeleira e pasta solúvel) (Caima- Indústria de Celulose S.A., 2013).

1.2. Plano de estágio

Neste trabalho será estudado o efeito da modificação das condições operatórias dos estágios de branqueamento, através de uma instalação piloto laboratorial, nos parâmetros de qualidade da pasta final: o R10, o R18, a viscosidade intrínseca, índice kappa, a alfa-

Controlo de viscosidade num estágio de branqueamento de pasta celulósica com peróxido de hidrogénio

celulose e o grau de brancura. Será também analisada a perda de pH nos diferentes ensaios e feito um estudo desse facto.

2. Revisão bibliográfica

Este capítulo está subdividido em seis subcapítulos. O primeiro será dedicado à descrição da composição química e componentes celulares da matéria-prima, sendo neste caso o *Eucalyptus globulus*. O segundo irá descrever o processo de preparação da madeira até se obter pasta. O terceiro subcapítulo explicará os diversos tipos de processo de produção de celulose, centrando-se maioritariamente no processo ao sulfito, sendo este o utilizado na Caima. O quarto será destinado ao branqueamento de pastas celulósicas, em que, serão identificados os principais tipos e agentes de branqueamento, bem como, as condições e reações químicas que decorrem durante o processo, com particular destaque, ao branqueamento com oxigénio, peróxido de hidrogénio e o estágio de extração alcalina. O quinto incidirá em pasta solúvel, tendo em conta a sua caracterização e os diferentes tipos de produtos que esta pode dar origem.

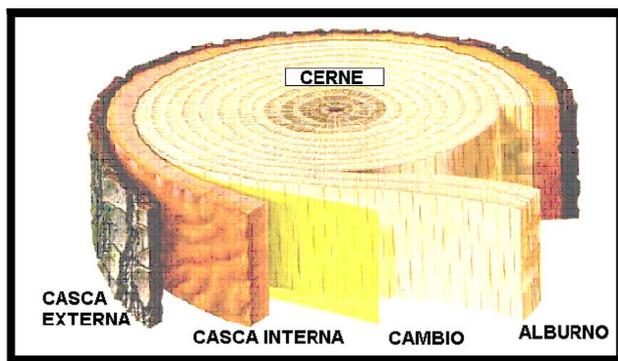
2.1. Madeira como matéria-prima

De todos os materiais de origem biológica conhecidos, a madeira é talvez o mais conhecido e utilizado, sendo que o lenho de uma árvore contém grande quantidade de substâncias que são usadas como matérias-primas em muitos processos industriais.

2.1.1. Estrutura da parede celular

A madeira é um material heterogéneo, sendo a sua variabilidade estrutural e química refletida numa ampla gama de propriedades físicas, tais como: densidade, permeabilidade e condutividade térmica.

A distribuição dos seus componentes físicos e químicos definem a estrutura lenhosa como uma engenhosa organização da madeira. A figura 1 mostra os principais aspetos macroscópicos da madeira.



Aspetos macroscópicos da madeira numa
seção transversal de um tronco de uma árvore.

(Klock, 2005)

2.1.2. Aspetos anatómicos

O *Eucalyptus globulus* é uma das cerca de 600 espécies de eucalipto e é originária da região da Tasmânia, Austrália. Introduzida em 1830, esta variedade de eucalipto apresentou uma grande capacidade de adaptação uma vez que os solos nacionais e o clima forneceram as condições ideais para que esta espécie se pudesse propagar pelo país. Assim, o *Eucalyptus globulus* possui praticamente a mesma expressão que o sobreiro na floresta nacional. Tal como as outras variedades de eucalipto, o *Eucalyptus globulus* é do tipo folhosa (Portucel, 2013).

A nível macroscópico e à semelhança de outras espécies madeireiras, o *Eucalyptus globulus* é constituído por casca, câmbio, xilema e medula.

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

Elementos de vaso: Estas células providenciam o transporte de fluidos e garantem a comunicação intercelular através de minúsculos orifícios. A nível estrutural, os elementos de vaso são células ocas, largas e as paredes celulares são finas. Como se dispõem no topo umas das outras, os elementos de vaso formam tubos longos que são os vasos;

Células de parênquima: As células de parênquima garantem o transporte e armazenamento de nutrientes. Estas células são finas, pequenas e estão agrupadas em feixes que podem ser radiais (formando os raios lenhosos) e axiais;

Fibras: As fibras são células mais robustas, alongadas, pontiagudas e de parede mais espessa e asseguram a estrutura base da árvore (Carvalho, 1999).

A figura 2 ilustra os tipos de células de folhosas, comparando o tamanho e formato de vários elementos.

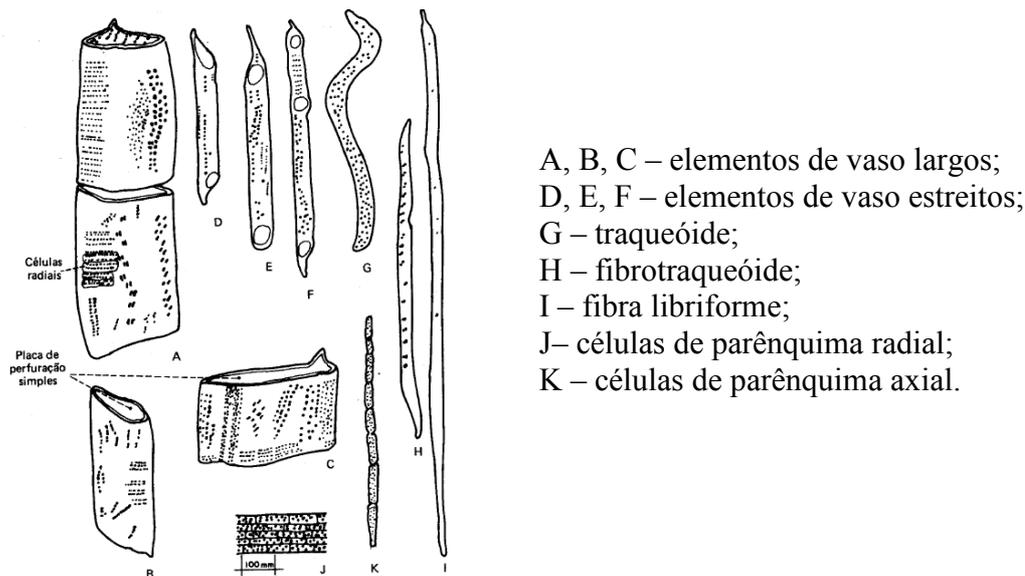


Figura 2 Elementos constituintes de uma madeira folhosa (Klock, 2005)

A composição celular da madeira de folhosas é muito variável e heterogênea e é constituída por vasos – 7 a 55%; fibras - 26 a 56%; parênquima radial - 5 a 25% e parênquima axial - 0 a 23%.

Quanto à sua organização, as células possuem uma parede celular que se encontra dividida em duas camadas: a camada primária (P) e a camada secundária (S). Por sua vez, a camada secundária da parede celular é dividida em três subcamadas: S1, S2 e S3. A lamela média (M) encontra-se localizada no espaço intercelular, permite a ligação entre células e é composta, essencialmente, por lenhina. A camada primária é uma camada fina da parede celular e constituída, essencialmente, por polissacarídeos (celulose, hemiceluloses e pectinas) e lenhina. Finalmente, a camada secundária é a mais grossa da parede celular, é constituída por polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) e encontra-se

dividida em três subcamadas: duas subcamadas finas (a subcamada externa S1 e a subcamada interna S3) e uma subcamada mais grossa (S2) (Sjöström, 1993).

2.1.3. Composição química do *Eucalyptus globulus*

Esta espécie de eucalipto é muito procurada para a produção de pastas celulósicas pois o período de crescimento é curto (variando entre os 10 a 15 anos), possui um elevado teor de celulose e um baixo teor de lenhina (o que a torna ideal para produção de pasta com elevado rendimento sem requerer um elevado consumo de agentes de cozimento) e as fibras possuem ótimas propriedades papeleiras. Para além da produção de papel, o *Eucalyptus globulus* tem sido estudada como matéria-prima para a produção de pasta solúvel que, por sua vez, é usada na produção de diversos derivados celulósicos.

2.1.4. Sustâncias macromoleculares

Do ponto de vista da análise dos componentes da madeira, existe uma distinção precisa entre os principais componentes macromoleculares constituintes da parede celular, sendo:

- Celulose;
- Hemiceluloses;
- Lenhina;

Estas substâncias estão presentes em todas as madeiras, e os componentes minoritários de baixo peso molecular, extratos e substâncias minerais, os quais são geralmente mais relacionados a madeira de certas espécies, no tipo e quantidade. As proporções e composição química da lenhina e hemiceluloses diferem em coníferas e folhosas, enquanto a celulose é um componente uniforme da madeira.

A composição química do *Eucalyptus globulus* encontra-se descrita na Tabela 1 (Altri, 2013; Grupo Portucel-Soporcel, 2013; Santos 2005).

Tabela 1 Composição química de *E.globulus*, em % de madeira seca. (adaptada de Sixta,2006)

%	Celulose	Lenhina	Extratáveis	Glucomananas	Glucuronoxilana	Outros
Eucalyptus globulus	51,3	21,9	1,3	1,4	19,9	3,9

2.1.4.1. Celulose

No *Eucalyptus globulus*, o principal componente químico é a celulose. A celulose é um composto natural de síntese e é existente nos vegetais. Um dos principais componentes das células vegetais, que, por terem forma alongada e de pequeno diâmetro, são frequentemente chamadas “fibras”. A celulose é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar, e é formada por unidades de monossacarídeos α - D glucose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, originando um polímero linear (Navarro, 2007).

É representada pela fórmula química $C_6H_{10}O_5$ e chega a atingir massas moleculares da ordem de 400.000 u (Cardoso, 2013).

O polímero de celulose apresenta algumas propriedades características nomeadamente, a resistência à tração, aptidão para deformação elástica, apresentando um grau elevado de flexibilidade, podendo atingir grandes dimensões. A celulose é insolúvel em água, tem aptidão para pontos de ligação hidrogénio, é quimicamente estável, e também é o composto orgânico mais comum na natureza (Quelhas, 1994-1995).

Há estimativas de que cerca de 50 bilhões de toneladas deste composto químico são produzidas por ano. A celulose está presente também em bactérias e algas, mas em pequenas proporções. Esta está localizada principalmente na parede secundária das células vegetais.

O estudo da química da celulose mostrou por análise elementar que o tecido de plantas contém um componente maioritário com 44,4% de carbono; 6,2% de hidrogénio e 49,3% de oxigénio, o que é equivalente a uma fórmula empírica de $C_6H_{10}O_5$ e um peso molecular de 162.

As fórmulas de representação da celulose são apresentadas nas figuras 3 e 4.

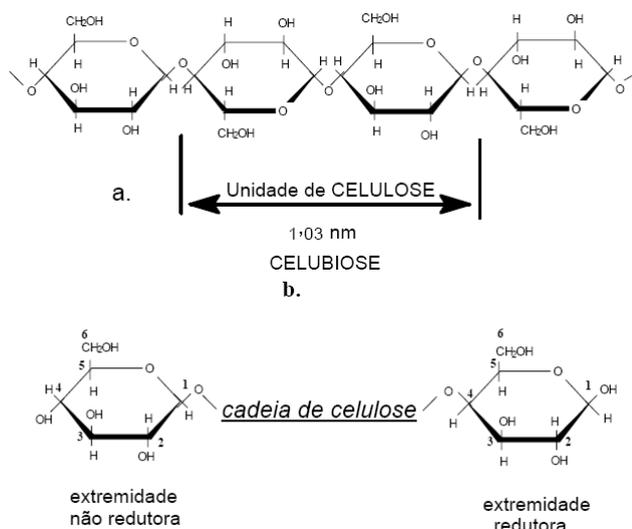


Figura 3 Fórmula da celulose (Klock, 2005).

A. Parte central da cadeia molecular, B. Grupos terminais redutores e não redutores

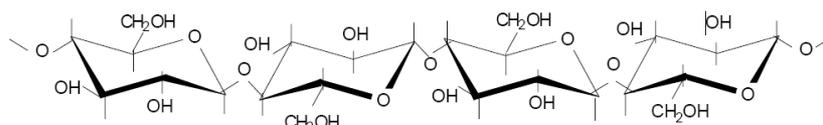


Figura 4 Fórmula estereoquímica da celulose. (Klock, 2005).

2.1.4.1.1. Estrutura da celulose

As moléculas de celulose são completamente lineares e têm forte tendência para formar pontes de hidrogénio inter e intramoleculares. Feixes de moléculas de celulose agregam-se na forma de microfibrilas altamente ordenadas.

As microfibrilas constroem fibrilas e estas constroem as fibras celulósicas. Estas possuem alta resistência à tração e são insolúveis na maioria dos solventes.

O comprimento da cadeia é expresso em termos de grau de polimerização (GP), dado pela expressão:

$$GP = \frac{\text{Massa molecular da celulose}}{\text{Massa molecular de uma unidade glucosídica}}$$

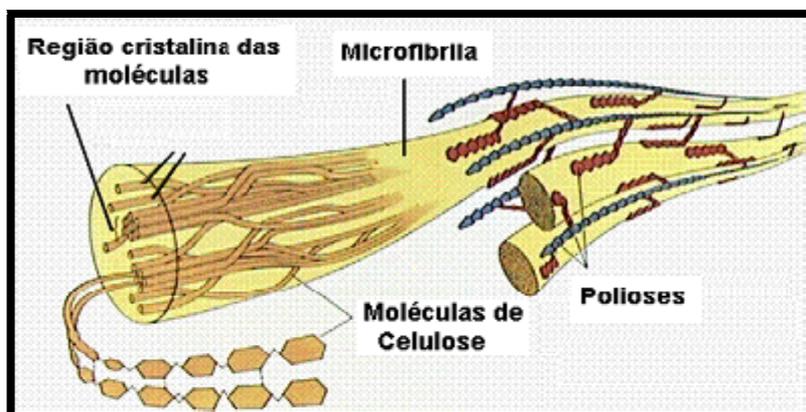
A massa molecular varia muito entre 50.000 e 2.500.000 u dependendo da origem da amostra.

A fibra de celulose consiste assim numa mistura de moléculas de celulose de tamanhos diferentes. Portanto, quando se fala de grau de polimerização ou de massa molecular para uma certa amostra, refere-se ao valor médio.

O grau de polimerização da celulose varia de 1.000 a 15.000. A origem e a degradação da amostra, bem como o método utilizado para a determinação do G.P., influem no resultado obtido.

Os grupos hidroxilos são responsáveis pelo comportamento físico e químico da celulose, sendo capazes de formar dois tipos de pontes de hidrogénio, em função do seu posicionamento na unidade glucosídica. Existem pontes de hidrogénio entre grupos OH de unidades glicosídicas adjacentes da mesma molécula de celulose, que são ligações intramoleculares, responsáveis por uma certa rigidez das cadeias unitárias. Também ocorrem ligações entre grupos OH de moléculas adjacentes de celulose, constituindo as chamadas ligações intermoleculares, estas ligações são responsáveis pela formação das estruturas supra-moleculares.

A figura 5 ilustra a interação entre as moléculas de celulose formando microfibrilas.



Os feixes de cadeias moleculares são unidos por pontes de hidrogénio intermoleculares.

O arranjo é compacto, e as regiões cristalinas, consequência do grande número de ligações, resultam da forte interação entre as moléculas de celulose.

As estruturas primárias formadas pelas pontes de hidrogénio são as fibrilas, que formam por sua vez as camadas da parede celular.

2.1.4.1.2. Reações Químicas da Celulose

As reações da celulose com compostos inorgânicos são reguladas pela sua constituição molecular e estrutura física.

Além da capacidade de sofrer hidrólise que equivale à rutura nas ligações hemiacetálicas entre as unidades de anidrogucose, a celulose reage através dos grupos alcoólicos e grupos hemiacetálicos (grupo terminal redutor).

Os grupos alcoólicos podem sofrer, principalmente, reações de adição, substituição e oxidação.

Os grupos redutores geralmente reagem através de redução e oxidação.

Como referido anteriormente, cada macromolécula é formada de unidades de anidrogucose contendo cada uma 3 grupos OH (um álcool primário e dois álcoois secundários). Consequentemente, a reatividade da celulose está em função da acessibilidade dos grupos OH para reagirem e/ou possibilidade do reagente penetrar através das microfibrilas. Se o reagente penetra unicamente na região amorfa da estrutura, a reação aumenta mas o produto final será irregular porque não ocorrerão reações nas regiões cristalinas.

2.1.4.1.3. Principais reações da celulose

As reações mais importantes a serem destacadas para a celulose correspondem a reações de adição, reações das ligações glucosídicas, degradação da celulose, e reações de substituição. Em seguida segue uma pequena descrição das reações de adição, mais concretamente de adição da celulose com bases para obtenção de celuloses alcalinas.

- **Reações de adição**

Os componentes químicos que proporcionam a ocorrência de reação de adição com a celulose, em geral, são agentes de inchamento. Por esta razão tais compostos, além de compostos de adição, são também chamados de compostos de inchamento.

A reação de adição inicia-se pela quebra das pontes de hidrogénio, entre as cadeias adjacentes de celulose, no decorrer do fenómeno de inchamento, devido à entrada do agente. Em tal estrutura intumescida, um reagente químico pode penetrar e propagar-se livremente, chegando a formar derivados de celulose relativamente homogéneos.

Na formação de compostos de adição é necessária uma concentração mínima do agente intumescedor. Esta concentração depende do tipo de reagente, da temperatura em que a reação ocorre e da estrutura física da amostra de celulose.

Os compostos de adição são importantes como intermediários para a produção de outros derivados da celulose (por exemplo éteres e xantatos). Isto porque compostos de adição são mais reativos que a celulose propriamente dita a produzirem derivados mais uniformes.

Os compostos de adição de celulose podem ser divididos em quatro grupos principais: celulose alcalinas, celulose ácidas, amino-celuloses e celuloses salinas (Klock, 2005)

- **Reação de adição da celulose com bases para a obtenção de celulose alcalinas**

Este tipo de reação é considerado a reação “de adição” e é tida como a mais importante do ponto de vista industrial sendo utilizada para duas finalidades:

I - Aumentar o brilho e resistência à tração das fibras de algodão (para a indústria têxtil) através do processo denominado mercerização que consiste no tratamento de fibras de algodão com solução de soda cáustica, de concentração entre 12 a 18%. As mudanças correspondentes que ocorrem no retículo cristalino da celulose são as transições da celulose I para a celulose II. Assim, uma amostra é considerada completamente mercerizada se, após o tratamento alcalino e lavagens subsequentes, o seu diagrama no raio -X apenas apresenta a presença de celulose II. Dependendo das condições de mercerização,

vários tipos de celuloses alcalinas, podem ser formados, tendo cada tipo dimensões de célula unitária bem definidas.

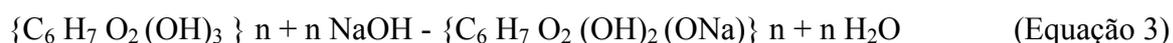
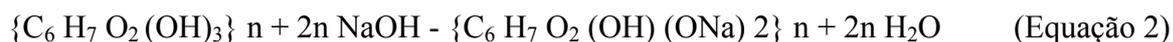
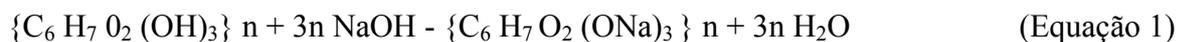
II - Estágio intermediário da produção de outros derivados da celulose.

Entre eles destaca-se a produção de xantatos de celulose, matéria-prima para obtenção de “viscose”, papel celofane, entre outros.

A principal celulose alcalina é obtida pelo tratamento com hidróxido de sódio.

Dependendo da temperatura e concentração de NaOH são obtidos uma série de diferentes produtos. Para a mercerização aplica-se temperatura ambiente e solução de NaOH a 12-18%.

A título de ilustração seguem algumas reações de adição entre a celulose e o NaOH:



No caso das celuloses alcalinas, deve-se destacar que aquelas obtidas a partir de compostos de adição em que a ação deste em termos de inchamento e a reação é tal, que praticamente provoca o rompimento entre as pontes de hidrogénio entre as cadeias. Este processo leva à dissolução da celulose e os compostos que o provocam são considerados como solventes da celulose.

As bases de amónio e de cobre entre as inorgânicas são, talvez, os melhores solventes para a celulose e os mais importantes do ponto de vista comercial e para o uso em laboratório. Entre elas destaca-se o hidróxido de tetraminocobre (II) $Cu(NH_3)_4 (OH)_2$. Entre as bases orgânicas há uma série delas que atuam efetivamente como solventes para a celulose. A mais importante é a seguinte: hidróxido de bis-(etilenodiamina) cobre II ou hidróxido de etilenodiamina cúprica $Cu(en)_2 (OH)_2$ ou hidróxido de cuproetilenodiamina ou CED.

É importante preparar compostos de celulose altamente reativos, isto é, com grupos OH acessíveis, mesmo num meio pouco propício a favorecer o crescimento. Para tal, trata-se a celulose primeiramente com um bom agente intumescedor (por exemplo, hidróxido de sódio) e depois substitui-se, sucessivamente, as moléculas deste pelas de um composto

orgânico, porém não apresenta interação com os seus grupos hidroxilos. Os compostos resultantes desta substituição são denominados de inclusão, porque o agente orgânico, que por si próprio seria incapaz de intumescer o retículo da celulose, está incluído nele. Os compostos de inclusão por serem altamente reativos são utilizados na preparação de derivados de celulose. Possuem a vantagem do agente incluído não competir com o reagente pelos grupos hidroxilos da celulose (Philipp, 1988).

2.1.4.2. Hemiceluloses

As hemiceluloses estão em estreita associação com a celulose na parede celular. Os principais constituintes destas são os cinco açúcares neutros, as hexoses: glucoses, manose e galactose; e as pentoses: xilose e arabinose. As cadeias moleculares são muito mais curtas que a de celulose, podendo existir grupos laterais e ramificações nalguns casos. As folhosas, de maneira geral, contêm maior teor de hemiceluloses do que as coníferas, e são diferenciadas.

O termo hemiceluloses refere-se a uma mistura de polímeros polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão intimamente associados com a celulose nos tecidos das plantas como ilustra esquematicamente a figura 6.

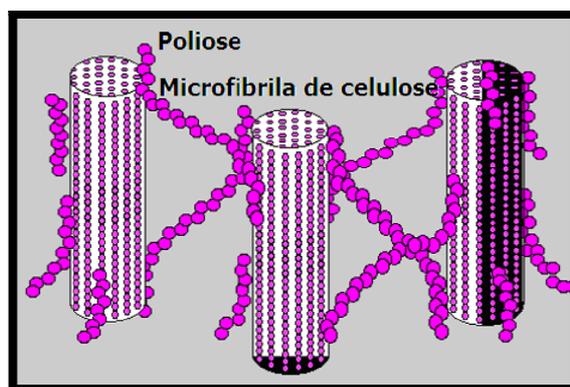


Figura 6 Ligação de hemiceluloses com celulose.
(Klock, 2005)

As hemiceluloses são polissacarídeos presentes na madeira em menor grau de polimerização que a celulose, e o seu peso molecular varia entre 25.000 a 35.000 u.

Enquanto a celulose é formada pela repetição da mesma unidade monomérica, nas hemiceluloses aparecem várias unidades de açúcares diferentes, de 5 ou 6 átomos de

carbono, as fórmulas dos principais açúcares componentes das hemiceluloses são apresentadas na figura 7.

É necessário ter em atenção que o termo hemiceluloses não designa um composto químico definido, mas sim uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo cada componente propriedades peculiares. Como no caso da celulose e da lenhina, o teor e a proporção dos diferentes componentes encontrados nas hemiceluloses de madeira variam grandemente com a espécie e, provavelmente, também de árvore para árvore.

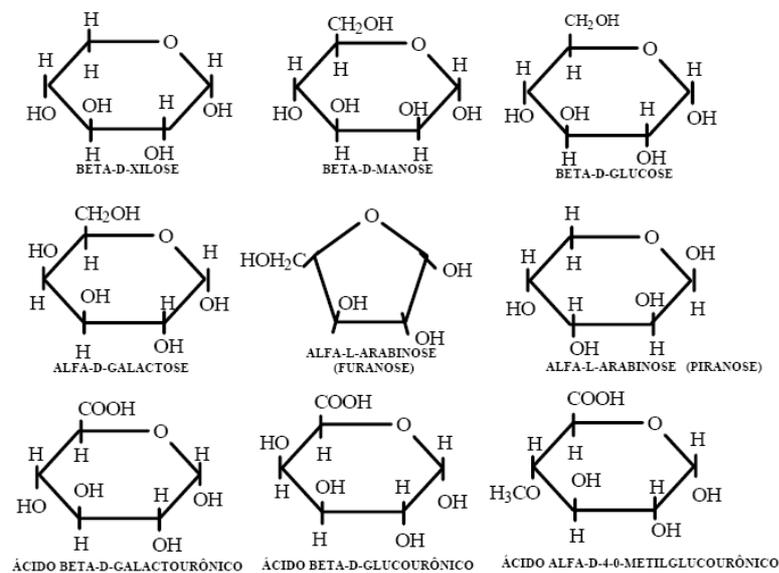


Figura 7 Formulas dos açúcares que compõem a celulose. (Klock, 2005)

As hemiceluloses são polímeros, nos quais participam pelo menos dois tipos de unidades de açúcar. Assim as hemiceluloses isoladas da madeira são misturas complexas de polissacarídeos, sendo os mais importantes: glucouranoxilanas, arabinoglucouranoxilanas (encontradas em maior abundância no *Eucalyptus globulus*), as galactoglucomananas glucomananas, e arabinogalactanas (estas com menor frequência).

Embora a celulose e as hemiceluloses apresentem reações semelhantes, há diferenças nas suas reatividades, devido a diferenças em acessibilidade.

Por não possuir regiões cristalinas, as hemiceluloses são atingidas mais facilmente por produtos químicos. Entretanto, devido à perda de alguns substituintes da cadeia, as hemiceluloses podem sofrer cristalização induzida pela formação de pontes de hidrogénio,

a partir de hidroxilos de cadeias adjacentes, dificultando desta forma, a atuação de um produto químico que esteja em contato.

2.1.4.2.1. Importância das hemiceluloses

As hemiceluloses são responsáveis por diversas propriedades importantes das pastas celulósicas. Devido à ausência de cristalinidade, a sua baixa massa molecular e a sua configuração irregular e ramificada, as hemiceluloses absorvem água facilmente. Este fato contribui, assim, para: o crescimento, a mobilidade interna e o aumento de flexibilidade das fibras, a redução do tempo e da energia requeridos na refinação de pastas celulósicas, e o aumento da área específica ou de ligação das fibras.

Outra influência das hemiceluloses nas propriedades das fibras de pastas celulósicas pode ser observada na secagem. As hemiceluloses, sendo amorfas e adesivas por natureza, tendem, na secagem, a perder a sua elasticidade, elas endurecem, isto é, tornam-se inacessíveis à água e aos agentes comuns de crescimento, estendendo esta característica às fibras, que se tornam menos suscetíveis ao crescimento, quando secas. A plasticidade e a grande área superficial, decorrentes da presença de hemiceluloses na superfície e no interior da fibra, levam a um aumento do contato fibra-fibra.

Tanto a área de ligação, como a força de ligação por unidade de área parece aumentar com a presença de hemiceluloses, embora teores elevados destas possam ser prejudiciais.

A presença de hemiceluloses é indesejável na fabricação de derivados de celulose, pois as velocidades de reação diferem, também a solubilidade dos derivados correspondentes, normalmente com formação de gel, de turvação e dificuldades de filtração dos derivados de celulose (Philipp, 1988).

2.1.4.3. Lenhina

A lenhina é o terceiro componente fundamental na importância da madeira, e representa cerca de 22% do peso seco desta de *Eucalyptus globulus*. As moléculas de lenhina são constituídas por um sistema aromático composto de unidades de fenilpropano. Há maior teor de lenhina em coníferas do que em folhosas, e existem algumas diferenças estruturais entre a lenhina encontrada nas coníferas e nas folhosas.

Do ponto de vista morfológico a lenhina é uma substância amorfa localizada na lamela média composta, bem como na parede secundária. Durante o desenvolvimento das células, a lenhina é incorporada como o último componente na parede, interpenetrando as fibrilas e assim fortalecendo as paredes celulares (Klock, 2005).

As lenhinas são a fração não-carbohidratada da madeira livre de extratos, extremamente complexas e difíceis de caracterizar. Não ocorre sozinha na natureza e é impossível de ser removida quantitativamente da estrutura da madeira sem considerável degradação. A lenhina é um polímero aromático constituído de um sistema heterogéneo e ramificado sem nenhuma unidade repetidora definida. O sistema é totalmente amorfo e ligado quimicamente as hemiceluloses.

A lenhina existe na maioria das plantas, mas a sua composição não é idêntica em todas. De fato, as lenhinas de madeiras de fibras longas, madeiras de fibras curtas e gramíneas possuem estruturas básicas muito diferentes entre elas.

Portanto, as lenhinas podem ser consideradas como uma classe de materiais relacionados, sendo conveniente identificá-las em termos da espécie de origem e com referência ao método de isolamento utilizado. As lenhinas de madeira de fibras longas são comparativamente mais uniformes de espécie para espécie e têm sido estudadas mais exhaustivamente.

A concentração da lenhina é alta na lamela média e baixa na parede secundária. Por causa da sua espessura, pelo menos 70% da lenhina das coníferas é, localizada na parede secundária. A parede secundária das madeiras de compressão das coníferas pode apresentar concentração de lenhina entre 55 e 88%. Os valores são bastante similares para madeiras de folhosas. Quando o processo de lenhificação é concluído, geralmente coincide com a morte da célula formando o que se denomina tecido de resistência. Daí concluir-se que a lenhina é um produto final do metabolismo da planta.

É bem aceite o fato da lenhina ter sua origem a partir da polimerização dos seguintes precursores primários: álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico e álcool para-trans-cumárico (as fórmulas estão representadas na figura 8).

O termo protolenhina ou lenhina “in situ” refere-se à lenhina associada ao tecido da planta, uma vez que para separar a lenhina da sua associação natural na parede celular há, pelo menos, rutura das ligações lenhina-polissacarídeos e uma redução no peso molecular.

Deve-se ponderar o uso do termo lenhina para referir a preparação de lenhinas isoladas, uma vez que ocorre sempre, durante o isolamento, mudanças químicas em extensões variadas.

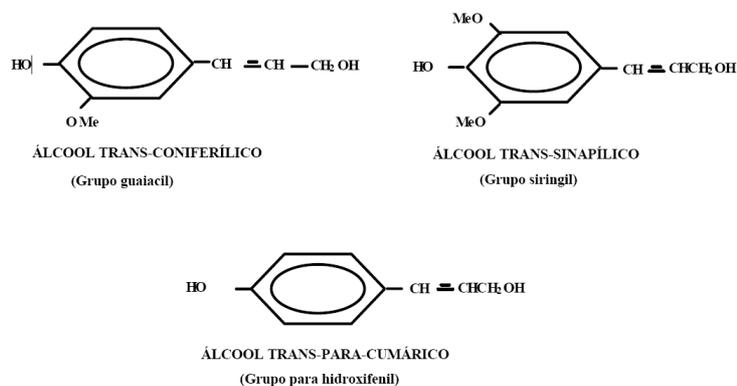


Figura 8 Percussores primários da lenhina. (Klock, 2005)

Em contraste com a celulose, que é formada por todas as plantas, a formação da lenhina só ocorre em plantas vasculares que desenvolvem tecidos especializados em funções tais como transporte de soluções aquosas e suporte mecânico. Além de proteger os elementos vasculares, a lenhina funciona como um elemento de suporte para toda a árvore.

A lenhina é um componente estrutural que dá à madeira propriedades de elasticidade e resistência únicas.

Na composição química elementar da lenhina há apenas carbono, hidrogénio e oxigénio. O alto teor de carbono é uma indicação da natureza aromática da lenhina.

Considerando-se que o material de origem, álcool coniferílico, tem 2 átomos de oxigénio, o excesso de oxigénio pode ser escrito como pertencendo a moléculas de água adicionadas durante a polimerização.

A base estrutural da lenhina é o fenilpropano, tendo ligado ao anel benzénico um número variável de grupos hidroxilos e metoxilos. Esses grupos fazem com que o fenilpropano tome a forma de radicais químicos bem definidos.

A figura 9 ilustra genericamente a molécula de lenhina.

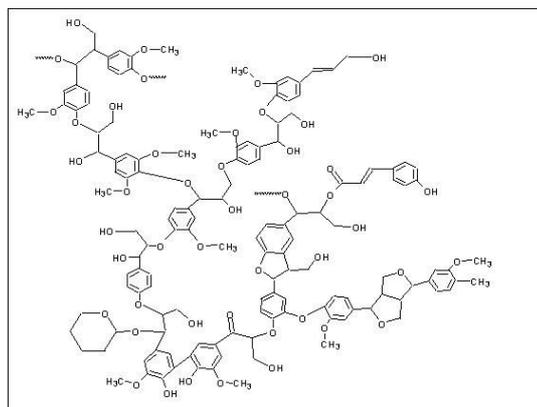


Figura 9 Molécula de lenhina (Cosin, 2012).

2.1.4.3.1. Principais reações químicas da lenhina

As reações com a lenhina podem ocorrer nos átomos de carbono da cadeia propano lateral, no núcleo aromático, no grupo metoxilo e, menos frequentemente, no grupo hidroxilo fenólico.

A lenhina é uma molécula muito reativa, podendo-se envolver numa gama muito grande de reações, como por exemplo no cozimento da madeira para a produção de celulose ou no seu branqueamento (Klock, 2005).

○ Reações em meio ácido

Processo ao sulfito

O objetivo do cozimento é remover a lenhina, a fim de obter uma pasta com fibras individualizadas. Portanto as reações desejadas são de degradação e solubilização da lenhina.

As reações da lenhina limitam-se à adição nucleófila e reações de deslocamento.

No processo sulfito ao ácido, a substância ativa é o dióxido de enxofre aquoso ($\text{SO}_2\text{H}_2\text{O}$), enquanto no neutro, são os iões hidrossulfito e sulfito ($\text{HSO}_3\text{SO}_3^{2-}$) que promovem a deslenhificação.

Sob condições ácidas, a reação principal é a clivagem no carbono α de unidades fenólicas ou não-fenólicas, seguida da adição do grupo SO_3H^- que aumenta a solubilidade no meio aquoso.

As reações de sulfonação competem com as de condensação, principalmente quando se tem valores baixos de pH. Extratos fenólicos também reagem com o dióxido de enxofre, dificultando o cozimento da madeira que os tenha. A deslenhificação também pode ser retardada ou até mesmo inibida pela presença de iões tiosulfato no licor de cozimento.

Quando a madeira ou a própria lenhina é tratada com sulfitos ou bissulfitos metálicos e ácido sulfuroso são formados produtos denominados ácidos lenhossulfônicos ou lenhosulfonatos, os quais ficam na solução permanecendo os polissacarídeos insolúveis.

Na prática a sulfonação da lenhina é um fenómeno comum durante os cozimentos sulfito ácido e bissulfito para a produção de celulose.

Branqueamento

Os procedimentos de branqueamento em meio ácido podem incluir cloração e tratamento com dióxido de cloro, peróxido de hidrogénio, ácido peroxiacético e ozono.

Os mecanismos de reação no caso de branqueamentos ácidos consistem primeiramente num ataque eletrófilo em pontos de alta densidade eletrónica da molécula da lenhina, seguido de reações nucleófilas.

No estágio de extração alcalina, que segue o de cloração, os fragmentos clorados de lenhina são convertidos nos respetivos hidroxí-compostos, que se dissolvem facilmente no meio alcalino.

No caso de reações com o ácido peracético e com o peróxido de hidrogénio, a espécie relativa é o ião hidróxido (OH^-).

Reações conduzindo a compostos cromóforos

A lenhina na madeira é incolor ou de coloração bege claro. Devido à sua reatividade e tendência a formar grupos cromóforos, a lenhina é responsável por grande parte da cor desenvolvida nas celuloses.

As reações que conduzem a cor devido a grupos cromóforos na lenhina podem ser observadas nas seguintes situações:

- no avermelhamento da celulose sulfito quando armazenada;
- no amarelecimento da celulose durante a cloração ácida e subsequente escurecimento na extração alcalina
- no amarelecimento de celulose branqueadas com o tempo ou por ação do calor, entre outras (Philipp, 2005).

2.1.4.3.2. Propriedades da lenhina

As massas moleculares dos derivados solúveis de lenhina situam-se numa faixa bastante ampla. Há desde valores inferiores a 10^3 até valores acima de 10^6 , tanto para lenhosulfonatos como para lenhinas alcalinas.

A lenhina sendo um polímero amorfo possui um ponto de transição vítrea (ou de amolecimento), que varia consideravelmente conforme a origem e o método utilizado para o seu isolamento, geralmente variando entre as temperaturas de 135- 190°C, sendo influenciada pela humidade.

Uma das causas da variação é a massa molecular, quanto maior for, mais alta é a temperatura de amolecimento. A água também possui um efeito significativo na temperatura de amolecimento da lenhina, esta decresce com o aumento do teor de humidade.

A madeira tem ainda na sua composição substâncias poliméricas secundárias e substâncias de baixo peso molecular. Estas últimas são denominadas de extratos e representam cerca de 1,3% do peso seco da madeira de *Eucalyptus globulus*. Estes materiais são responsáveis muitas vezes por certas propriedades da madeira como: cheiro, cor, entre outras. Embora estes componentes contribuam somente com uma pequena percentagem da

massa da madeira, podem apresentar uma grande influência nas propriedades e na qualidade de processamento das madeiras. Alguns componentes, tais como os iões de certos metais são mesmo essenciais para a árvore viva.

As substâncias de baixo peso molecular pertencem a classes muito diferentes em termos de composição química e portanto há dificuldades em se encontrar um sistema claro e compreensivo de classificação. Uma classificação simples pode ser feita dividindo-se estas substâncias em material orgânico e inorgânico.

O material orgânico é comumente chamado de extratos, e a parte inorgânica é sumariamente obtida como cinzas.

No que concerne a análise é mais útil a distinção entre as substâncias na base de suas solubilidades em água e solventes orgânicos.

Existem diversos grupos químicos que compreendem as substâncias de baixo peso molecular (Klock, 2005).

2.2. Processo - preparação da madeira

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

A preparação para o cozimento é um passo muito importante pois influencia a qualidade da pasta final. O objetivo desta fase é transformar a madeira em pedaços que serão designados por estilha (Biermann, 1996; Mimms, 1993).

Inicialmente, os troncos são descascados por um processo de descasque em seco pois, para além de eliminar as impurezas existentes (por exemplo, sujidade), a casca possui um teor elevado de compostos extratáveis que influenciam negativamente a brancura da pasta final. A casca obtida é queimada para fornecer energia. De seguida, os toros seguem para o destroçador onde são reduzidos a estilha com tamanho uniforme. No entanto, a variável mais importante na produção de estilha é a espessura. Se a espessura da estilha for elevada, a penetração dos agentes de cozimento será mais difícil, pelo que, o cozimento destas será efetuado com maior dificuldade. Ao inverso, se a estilha apresentar uma espessura muito reduzida, as fibras presentes serão mais curtas (prejudicando assim as

propriedades mecânicas da pasta final) e a correta circulação do licor de cozimento é impedida. Idealmente, a estilha devem possuir um comprimento de 10-30 mm e espessura de 2-5 mm (Smook,2002; Sixta, 2006; Biermann, 1996; Mimms, 1993).

A estilha obtida é encaminhada para a crivagem, onde, num crivo vibratório as ideais são selecionadas. As estilhas de grandes dimensões retornam ao destroçador, fornecendo assim mais energia ao processo. Finalmente, a estilha é armazenada e pronta a ser consumida no processo de cozimento (Smook,2002; Sixta, 2006; Mimms, 1993).

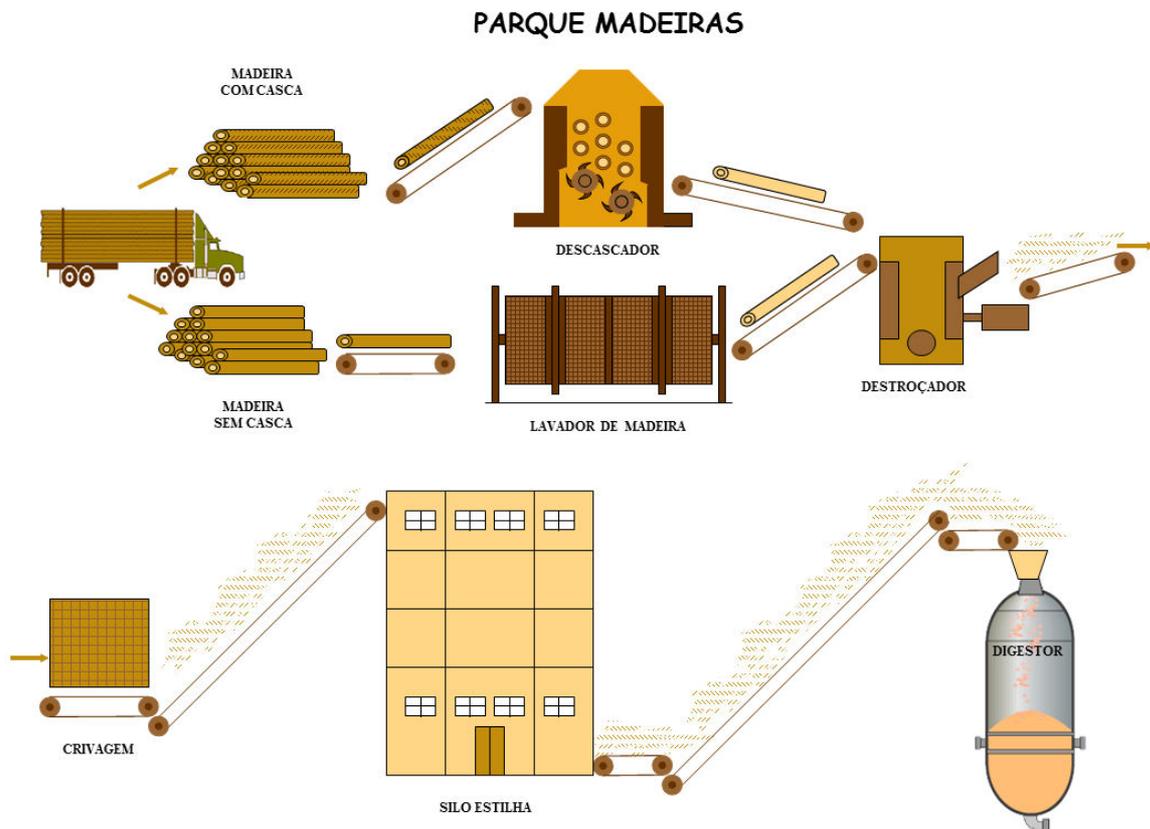


Figura 10 Esquema do processo, desde a matéria-prima até ao cozimento. (Adaptado do processo na Caima)

A fase seguinte, à do cozimento, tem como objetivo libertar as fibras de celulose preservando-as o mais possível. Isto é, conseguido fazendo reagir as estilhas de madeira com soluções apropriadas. Esta reação é levada a cabo a alta temperatura e sob pressão, em recipientes metálicos designados por digestores.

2.3. Cozimento

Existem diversos processos de produção de celulose em uso, sendo eles todos viáveis do ponto de vista técnico-económico. Estes processos ocorrem sob determinadas condições de forma a remover a lenhina da madeira e podem ser classificados em processos mecânicos, processos termo-mecânicos, mecano-químicos e termo-mecano-químicos, processos semi-químicos e processos químicos.

Todos estes processos visam transformar a madeira até uma forma desfibrada ou desintegrada sem a remoção da lenhina ou com remoção parcial desta. A madeira assim transformada recebe o nome de pasta.

A pasta produzida na Caima, é produzida através de um processo químico, mais concretamente o processo ao sulfito, como referido anteriormente.

Em seguida são descritos os processos químicos, dando mais ênfase ao processo ao sulfito.

2.3.1. Processos químicos

Nos processos químicos a estilha é submetida ao cozimento através do uso de químicos apropriados, com elevadas pressões e temperaturas. Este tipo de tratamento remove a lenhina, mas ao mesmo tempo degrada e dissolve algumas estruturas de celulose e hemiceluloses, fazendo com que o rendimento diminua, comparativamente com os outros métodos apresentados, situando-se entre os 40 e 50%, em base seca (Smook, 2002).

A operação do processo destinada à deslenhificação da madeira recebe o nome de cozimento ou digestão e é executada em digestores.

Dependendo dos agentes usados na deslenhificação, os processos podem ser classificados em alcalinos, em que os principais são processos soda, sulfato e Kraft; ou ácidos usando estes os processos sulfito-ácido e bissulfito (Barrichelo, 1979).

De acordo com cada tipo de cozimento, estes podem originar diferentes tipos de pastas celulósicas.

2.3.2. Tipos de pastas celulósicas em processos químicos

A preparação da pasta celulósica consiste na separação das fibras dos restantes componentes constituintes do organismo vegetal, em particular a lenhina, que atua como um “cimento”, ligando as células entre si e proporcionando a rigidez à madeira.

É possível encontrar muitas fontes diferentes e processos distintos de preparação de pastas celulósicas produzindo, conseqüentemente, pastas com características diversas.

A pasta de celulose é obtida da madeira de árvores coníferas e folhosas, como o *pinus* e o *eucalipto*, e, em menor proporção, de plantas herbáceas com grande quantidade de celulose no talo, como é o caso da cana-de-açúcar.

As madeiras integrantes do primeiro grupo são denominadas coníferas ou softwood (madeira macia), enquanto as do segundo são conhecidas por folhosas ou hardwood (madeira dura) (Navarro, 2007).

Conforme o tipo de árvore, folhosa ou conífera, obtém-se a celulose de fibra curta (comprimento entre 0,5 mm e 1,5 mm) ou de fibra longa (comprimento entre 3,0 mm e 6,0 mm), tornando o produto resultante mais absorvente ou mais resistente, respetivamente.

A celulose é denominada de mercado quando destinada à comercialização, representando cerca de 25% da produção mundial.

Essas pastas podem ser divididas em vários grupos como referido anteriormente.

Na fabrico de pasta química são utilizadas composições químicas ou licores de cozimento que chegam a separar totalmente as fibras celulósicas da lenhina. Após o cozimento, ocorrem as lavagens e depurações e obtém-se, finalmente, a pasta celulósica.

As pastas químicas podem ser obtidas por dois processos distintos: sulfato e sulfito.

Para além do tipo de processo as pastas podem ser divididas em pastas não-branqueadas e branqueadas.

As pastas celulósicas não branqueadas possuem os mesmos componentes no material de origem, porém em proporções diferentes.

As pastas celulósicas branqueadas contêm praticamente polissacarídeos e certa parte dos constituintes menores presentes no material de origem.

Dentro das pastas celulósicas branqueadas, encontra-se a pasta solúvel, que nos últimos anos tem sido bastante procurada, por exemplo pela China, e começou a ser recentemente produzida na Caima.

2.3.3. Processo ao sulfito

O processo de cozimento ao sulfito foi desenvolvido em 1857 pelo químico norte-americano Benjamin Tilghman. Inicialmente, Tilghman acreditava que a madeira poderia ser amolecida e desfibrada com ácido sulfuroso. No entanto, somente com H_2SO_3 , a pasta obtida não apresentava o resultado esperado. Assim, Tilghman continuou os seus estudos e descobriu que, ao adicionar bases catiónicas, a pasta apresentava um melhor rendimento (Biermann, 1996).

Neste tipo de processo a participação de energia mecânica para desfibrar a estilha não é relevante.

O processo ao sulfito usa o ácido sulfuroso, o ião bissulfito, e uma base como reagentes, de forma a atacarem e solubilizarem a lenhina, para obter fibras com um teor mínimo de degradação de celulose, no final do processo (Gullichsen, 2000).

A diferença reside no licor de cozimento, que é uma solução de bissulfito de sódio, amónio, cálcio ou magnésio, que pode ou não ter um excesso de anidrido sulfuroso dissolvido.

A vantagem do processo sulfito sobre o sulfato e Kraft, baseia-se no fato de produzir uma celulose não branqueada mais clara e, conseqüentemente, mais facilmente branqueável. Outra vantagem é que a celulose sulfito é refinada com menor consumo de energia mecânica e mais rapidamente.

As grandes desvantagens do processo são não poder ser aplicado a qualquer espécie vegetal, principalmente resinosas, necessitar geralmente de maiores períodos de tempo de cozimento e a celulose ser menos resistente.

O rendimento do processo está entre 50 e 60% e os usos das celuloses são bastante diversificados, destacando-se na produção de derivados (acetatos, por exemplo), papéis de escrita e impressão (Barrichelo, 1979).

A utilização das diferentes bases depende do pH do meio. Em meio ácido, o cozimento ao sulfito é denominado de sulfito ácido (se o valor de pH considerado for extremamente baixo, entre 1 e 2) ou bissulfito (se o valor de pH for mais elevado, entre 2 e 6, mas mantendo-se em meio ácido). Em meio neutro, o cozimento ao sulfito é denominado de sulfito neutro e, em meio alcalino, o cozimento ao sulfito é denominado de sulfito alcalino.

Atualmente, o processo de cozimento usado na Caima é o bissulfito ácido, sendo que, a base de cozimento usada é a base de magnésio. As condições processuais são definidas de acordo com a viscosidade intrínseca da pasta pretendida (Smook, 2002; Sixta 2003).

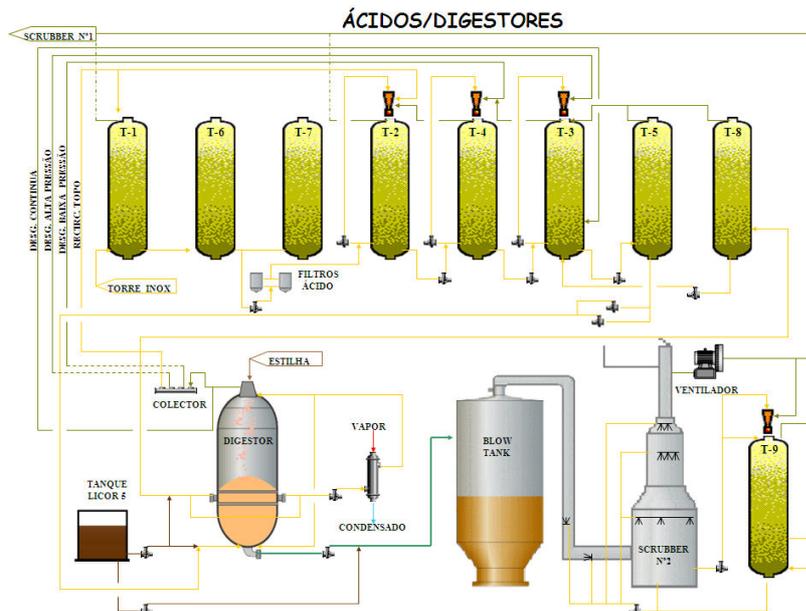


Figura 11 Esquema de cozimento ao sulfito usado na Caima.

Todos os reagentes de cozimento utilizados são expressos em função da percentagem de SO_2 . Torna-se assim necessário clarificar a terminologia usada habitualmente.

No licor de cozimento, o dióxido de enxofre SO_2 , pode estar presente de diversas formas, dependendo da razão usada em relação à carga alcalina na preparação do licor de cozimento.

As formas possíveis são: dióxido de enxofre dissolvido (SO_2), e/ou ácido sulfuroso, (H_2SO_3), bissulfito (HSO_3^-) e monossulfito (SO_3^{2-}). A composição dos licores de cozimento ao sulfito é descrita em termos de SO_2 total, SO_2 livre e SO_2 combinado.

- ***SO₂ total*** – Representa a soma das três formas químicas do dióxido de enxofre dado por:

$$\text{SO}_2 \text{ total} = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HSO}_3^- + \text{SO}_3^{2-} \quad (\text{Equação 4})$$

- ***SO₂ livre*** - Representa o SO_2 dissolvido – ácido sulfuroso mais metade do dióxido de enxofre presente como bissulfito dado por:

$$\text{SO}_2 \text{ livre} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \frac{1}{2} \text{HSO}_3^- \quad (\text{Equação 5})$$

- ***SO₂ combinado*** - Representa o SO_2 presente como monossulfito mais metade do dióxido de enxofre presente como bissulfito dado por:

$$\text{SO}_2 \text{ combinado} = \text{SO}_3^{2-} + \frac{1}{2} \text{HSO}_3^- \quad (\text{Equação 6})$$

- ***SO₂ verdadeiramente livre*** - É dado pela diferença entre o SO_2 livre e o SO_2 combinado.

$$\text{SO}_2 \text{ v.livre} = \text{SO}_2 \text{ livre} - \text{SO}_2 \text{ combinado} \quad (\text{Equação 7})$$

(Casey, 1980)

Para licores contendo mais SO_2 livre do que SO_2 combinado, sem monossulfito, a sua diferença é igual ao ácido sulfuroso.

No caso de licores que contenham mais SO_2 combinado do que SO_2 livre, sem ácido sulfuroso, a diferença dos dois é igual ao monossulfito e o remanescente é o bissulfito.

2.3.3.1. Descrição pormenorizada do Processo ao Sulfito – Caima

O processo ao sulfito ácido inicia-se com o encaminhamento da estilha para um dos reatores descontínuos, por norma, mais do que um de forma a garantir produção contínua de pastas cruas. É feito um pré-aquecimento da estilha, com vapor, para expulsar o ar do seu interior, de forma a garantir uma penetração uniforme da base de cozimento durante o estágio de impregnação, antes de se atingir os 120°C. Desta forma evita-se que ocorra condensação da lenhina e produção de incozidos que poderiam inviabilizar o cozimento.

Tal acontece perante temperaturas superiores a 120°C e sob pressões de vapor elevadas, uma vez que o ácido de cozimento, que contem um excesso de SO₂ livre, penetra mais facilmente nas estilhas do que a base.

O ácido de cozimento, proveniente do acumulador de alta pressão, é adicionado ao digestor a cerca de 80°C. O conteúdo do reator é aquecido até um determinado valor, devido à circulação forçada do ácido de cozimento através de um permutador de calor.

A pressão do gás no topo do digestor é controlada por uma válvula de alívio automática, para garantir a pressão de vapor correspondente durante o cozimento e manter o nível de SO₂ livre em excesso.

O aumento da temperatura é feito de forma lenta, durante 2 horas, atingindo no máximo um valor entre 135-140°C, com um tempo total de cozimento entre 6 a 8 horas.

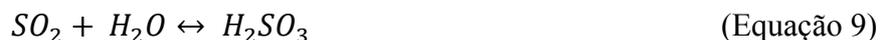
No final do cozimento, o licor fino resultante com um pH entre 1.2 e 1.5, possui um excesso de SO₂ livre. A temperatura e pressão do cozimento são gradualmente diminuídas de modo a recuperar o SO₂ em excesso, que não foi consumido durante o cozimento. Este é recuperado através da dissolução no licor de cozimento fresco, sendo reutilizado num cozimento posterior (Biermann, 1996; Santos, 2007).

Tabela 2 Condições práticas de cozimento no processo sulfito (Quelhas, 1994-1995).

Reação licor/madeira	3-5/ 1
Concentração do licor de cozimento	5~8 % SO ₂ total
Pressão	6-9 kg/cm ²
Tempo	6-8 horas
pH	1-5
Temperatura	135-145°C

2.3.3.2. Reagentes de Cozimento e Equilíbrio

O SO₂ do ácido de cozimento é produzido nas unidades fabris através da combustão direta de enxofre ou quando vem já líquido por vaporização. O SO₂ produzido, sob a forma de gás, sofre um rápido arrefecimento, sendo posteriormente dissolvido em água para produzir ácido sulfuroso. Este é então tratado com o sal da base desejada, de acordo com as seguintes reações:



A reação de combustão efetua-se a 1000°C, tendo em atenção a quantidade de oxigénio, de forma a garantir uma combustão completa. Por outro lado, se o oxigénio estiver em largo excesso forma-se trióxido de enxofre (SO₃), que na presença de água origina soluções de ácido sulfúrico, indesejadas, provocando a rápida degradação da celulose.



(Biermann, 1996)

O processo ao sulfito utiliza várias bases tais como: o cálcio, o magnésio, o sódio e o amónio. Todas estas bases apresentam algum tipo de limitação atendendo a várias propriedades do processo, sendo que o pH desempenha um papel mais relevante, na escolha da base.

Para a gama de pH entre 1.5-2.5 todas as bases são solúveis podendo ser utilizadas sem limitações. O cálcio apresenta baixa solubilidade para valores de pH elevados, facto que impede a sua utilização para um pH acima de 3. O magnésio torna-se insolúvel para pH superior a 5.5. O sódio e o amónio são as únicas bases que são solúveis em toda a gama de pH, facto que reduz a possibilidade de incrustações nos sistemas de recuperação.

Estas bases originam um baixo teor de rejeitos durante a crivagem em comparação com o magnésio e o cálcio. A velocidade de deslenhificação é lenta na presença de sódio e rápida para o amónio. Quanto à recuperação e regeneração de produtos químicos, o magnésio apresenta-se como a base mais vantajosa, com um sistema de recuperação da base e de SO₂ simples, ao contrário do sódio. O sistema de recuperação no caso do amónio é simples, através da queima de enxofre com um make-up de amónio, possibilitando a regeneração do SO₂, mas não da base.

A escolha da base deve ser feita tendo em conta o tipo de cozimento pretendido, e de acordo com as restrições apresentadas. Assim, para o cozimento ao sulfito ácido, o magnésio é a base mais indicada.

2.3.3.3. Principais Variáveis de Cozimento ao Sulfito Ácido

Em 1974, Hagberg e Schön estudaram o comportamento da lenhina e das hemiceluloses durante o cozimento, apresentando as suas fórmulas de dissolução durante o processo ao sulfito ácido.

Na prática é complicado determinar a concentração dos iões hidrogénio e bissulfito. Assim, é necessário perceber quais os fatores que influenciam estas concentrações.

A quantidade total de químicos de cozimento é determinada pela quantidade de licor, bem como pela concentração de químicos presentes. A razão líquido-madeira (razão entre o ácido de cozimento e a quantidade de madeira absolutamente seca), a concentração de SO_2 e a temperatura de cozimento surgem como variáveis de controlo para o estudo da cinética de degradação das hemiceluloses.

A temperatura afeta o processo de três formas, diminui a concentração de iões hidrogénio (aumentando o pH), diminui a solubilidade do SO_2 , aumentando assim a pressão do mesmo sobre o licor de cozimento.

Uma temperatura demasiado elevada implica maior gasto de energia, e pode levar ainda à degradação da matéria-prima. Se a temperatura for demasiado baixa poderá não ser suficiente para que o cozimento se processe, o que levará a um aumento do tempo de cozimento, ou seja, um aumento no custo de produção.

Estas variáveis estão relacionadas, em maior ou menor grau, com a viscosidade das pastas obtidas e, conseqüentemente, com o grau médio de polimerização destas.

A degradação da lenhina está relacionada com as concentrações de H^+ e de HSO_3^- .

O controlo do teor de lenhina é feito através da medição do índice kappa das pastas obtidas.

O tempo de cozimento desempenha um papel fundamental em qualquer processo, nomeadamente em processos cinéticos, como no caso do cozimento de madeiras para obtenção de pastas, e é indissociável das outras variáveis de controlo já referidas (Fischer, 1991).

Não menos importante é a qualidade da estilha de madeira uma vez que esta pode influenciar o estágio de impregnação, condicionando o processo de cozimento e conseqüentemente a qualidade das pastas obtidas.

Assim, atendendo ao referido anteriormente considera-se relevante avaliar dados estatísticos relativos à qualidade da estilha, a razão líquido-madeira, à composição do ácido de cozimento, à temperatura de cozimento, ao tempo de cozimento e o seu reflexo no índice kappa e rendimento final da pasta (Silva, 2008).

2.4. Branqueamento

Atualmente, os requisitos relativos à qualidade da pasta produzida pela indústria são bastante elevados. Deste modo, o processo de branqueamento desta é preponderante para a qualidade final do produto. Assim, de modo a que os requisitos do mercado sejam satisfeitos é fundamental haver um conhecimento profundo do sistema de branqueamento (Paiva, 2013).

O branqueamento trata-se de uma sequência de tratamentos físicos e químicos para melhorar algumas propriedades celulósicas, como brancura, limpeza e pureza química. No branqueamento de pastas químicas, das quais a maior parte da lenhina foi removida no cozimento, a remoção de cor atinge apenas a lenhina remanescente e seus derivados (Castro, 2013).

Os principais objetivos do branqueamento são remover lenhina residual, transformar os produtos orgânicos ainda presentes, minimizar a degradação das cadeias de celulose, providenciar brancura às fibras, atacar e remover feixes de fibras, aumentar a brancura da pasta e também promover sua limpeza (Wastowski, 2011).

Para se obter uma brancura aceitável, os compostos cromóforos devem ser eliminados. Os compostos cromóforos são, essencialmente, obtidos a partir dos grupos carbonilo da lenhina. O branqueamento pode ser efetuado por duas vias. A primeira via de branqueamento consiste na conversão e estabilização dos compostos cromóforos sem que ocorra a remoção de lenhina. Esta via é denominada de branqueamento por preservação de lenhina. A segunda via de branqueamento consiste na remoção de lenhina, pelo que, é denominada de branqueamento por remoção de lenhina.

Os agentes de branqueamento dizem-se seletivos se degradarem os compostos cromóforos sem que ocorra uma perda significativa de celulose (Smook, 2002).

No branqueamento, o controlo do processo é importante. Assim, existem testes fundamentais que têm de ser efetuados: o índice Kappa, viscosidade intrínseca e o grau de brancura.

O índice Kappa permite estudar a extensão da deslenhificação da pasta química através da determinação da quantidade de KMnO_4 0,1N consumida por uma grama de pasta seca. Quanto maior for o valor do número Kappa, maior será o teor de lenhina presente na pasta celulósica; mais intenso será o processo de branqueamento.

A viscosidade intrínseca indica a extensão da degradação da pasta química durante os processos de cozimento e/ou de branqueamento através da determinação do tempo de escoamento de uma solução de CED com pasta química.

A brancura controla o modo de como os compostos cromóforos vão sendo removidos.

A ação dos reagentes de branqueamento, em fase líquida sobre a fibra, depende de algumas etapas, como a difusão do reagente em solução, até à superfície da fibra, a absorção do reagente pela fibra, a reação química, a dessorção do reagente excedente da fibra e por fim, a difusão de produtos de reação para fora da fibra.

Na tecnologia do branqueamento, um estágio inicia-se com a adição de um reagente à pasta e termina com a remoção dos produtos da reação. Os equipamentos são projetados para favorecer o contacto das fibras com os reagentes (mistura), permitindo que a reação ocorra sob condições adequadas e removendo os produtos formados pela reação (lavagem).

A sequência de branqueamento compreende uma série de estágios em que diversos reagentes são aplicados.

O sucesso de cada operação de branqueamento depende do controlo de variáveis interdependentes, que devem ser otimizados para cada estágio, tal como descritas em seguida.

- Quantidade de reagentes: expressa em teor percentual do reagente ativo, relativo à massa de pasta seca. Para cada tipo de pasta e dependendo da brancura final desejada existem relações que estabelecem a quantidade de reagentes a ser aplicados. Um maior grau de brancura com menor degradação das fibras pode ser alcançado ao se aplicar quantidades menores de reagentes de branqueamento em etapas sucessivas, com lavagens intermediárias.
- Consistência: definida como o teor percentual de pasta seca, relativo à massa total da suspensão (solução e pasta), sendo diferenciadas três faixas de consistência: baixa (de 0,5 a 5%), média (de 5 a 15%) e alta (acima de 15%). Sob o aspeto da conservação de energia e aproveitamento do espaço, a consistência alta é mais vantajosa, porem apresenta maior dificuldade em se obter mistura uniforme da pasta com reagente, sendo usual a opção pela consistência media (10-12%).

A intensidade do branqueamento é determinada em função da finalidade a que se destina a celulose, bem como dos custos inerentes ao processo de branqueamento.

Existem diferentes processos de branqueamento da celulose, sendo os mais comuns o Elemental Chlorine Free (ECF) e o Totally Chlorine Free (TCF).

O Elemental Chlorine Free (ECF), que não utiliza o cloro molecular nos seus agentes de branqueamento, mas pode utilizar outros compostos de cloro (tal como o dióxido de cloro, o composto mais expressivamente utilizado). Este tipo de branqueamento é vantajoso para as empresas que possuem sistema externo de controlo primário e secundário de efluentes. Representa, de forma ampla a tendência mundial de produção de celulose química branqueada.

O Totally Chlorine Free (TCF), onde não se utiliza o cloro molecular ou quaisquer outros compostos clorados como agente de branqueamento, evita a formação de emissões indesejáveis de compostos organoclorados, possibilitando a recuperação total dos filtrados do branqueamento. Para a mesma produção e pasta de outros sistemas de branqueamento consome 10% a mais de madeira.

Os reagentes utilizados, nestes tipos de processo são de dois tipos, reagentes oxidantes e reagentes redutores. Na tabela abaixo, apresentam-se os dois tipos de reagentes:

Tabela 3 Reagentes oxidantes e reagentes redutores (adaptada de Wastowski, 2011).

Reagentes oxidantes	Reagentes redutores
Peróxido de Hidrogénio (H₂O₂)	Bissulfito de sódio (NaHSO ₃)
Cloro	Ditionitos de zinco e sódio (ZnS ₂ O ₄ e Na ₂ S ₂ O ₄)-(antigamente conhecidos por hidrossulfitos)
Dióxido de cloro (ClO₂)	Borohidreto de sódio (NaBH ₄) –(também conhecido por tetrahydroborato de sódio)
Hipoclorito de sódio (NaClO)	
Oxigénio	
Ozono (O₃)	

O branqueamento é composto por varios estágios, como referido anteriormente. Na tabela abaixo, são apresentados os diferentes tipos de estágio, a sua notação e os reagentes utilizados respectivamente.

Tabela 4 Notação dos estágios de branqueamento (Philipp, 1988).

Estágio	Notação	Reagente
Cloração	C	Cloro (Cl ₂)
Cloração-	D/C	Cloro (Cl ₂) e dióxido de cloro
Dioxidação	C/D	(ClO ₂)
(adição sequencial)		
Cloração-	(D+C)	Cloro (Cl ₂) e dióxido de cloro
Dioxidação		(ClO ₂)
(adição simultânea)		
Extração alcalina	E	Hidróxido de sódio (NaOH)
Extração alcalina com oxigénio	E _O	Hidróxido de sódio (NaOH) e oxigénio (O ₂)
Extração alcalina com hipoclorito	E _H	Hidróxido de sódio (NaOH) e hipoclorito de sódio (NaClO)
Extração alcalina com peróxido	E _P	Hidróxido de sódio (NaOH) e peróxido de hidrogénio (H ₂ O ₂)
Hipoclorito	H	Hipoclorito de sódio (NaClO) ou de cálcio (Ca(ClO) ₂)
Dióxido	D	Dióxido de cloro (ClO ₂)
Peróxido	P	Peróxido de hidrogénio (H ₂ O ₂)
Oxigénio (pré-branqueamento)	O	Oxigénio (O ₂) e Hidróxido de sódio (NaOH)
Ozono	Z	Ozono (O ₃)
Tratamento ácido	A	Dióxido de enxofre (SO ₂)
Ditionito ou hidrossulfito	Di	Ditionito de zinco (ZnS ₂ O ₄) ou Ditionito de sódio (Na ₂ S ₂ O ₄)

Inicialmente, o branqueamento de pastas químicas obtidas do processo ao sulfito ácido era efetuado por sequências que continham estágios C e H (por exemplo, CEH, CEHD, EPHH e OPH) mas por motivos ambientais e de saúde pública deixaram de ser

usados no branqueamento deste tipo de pastas, uma vez que, os resíduos produzidos possuem um valor elevado de compostos organoclorados.

Dependendo de cada tipo de branqueamento podem ou não ocorrer diferentes etapas de branqueamento. Em seguida, segue um pequeno resumo de cada uma delas:

- Cloração: reação utilizando Cl_2 , gás em meio ácido; reação de substituição; formação de cloro lenhinas insolúveis.
- Extração alcalina: solubilização das lenhinas em meio fortemente alcalino, utilizando NaOH .
- Dióxido de cloro: reação com ClO_2 em meio ácido.
- Hipoclorito: reação com hipocloritos em meio alcalino; reagente não seletivo.
- Oxigénio: reação com O_2 elementar; deslenhificação em meio alcalino; alto risco de degradação.
- Peróxidos: reação com peróxidos em meio alcalino (Quelhas, 1994-1995).

Na tabela 6 encontram-se algumas sequências de branqueamento usadas no branqueamento da pasta solúvel.

Tabela 5 Sequencia de branqueamento usada na produção de pasta solúvel (Woodings, 2001)

Processo de cozimento	Sequência de branqueamento
Bissulfito ácido	(C+D)HEDEH
	CEHD
	ECHD
	E _{op} PEP
	DPZE
	PZE
	CEHH
	E _{op} PP
	OH

A lenhina sulfonada da pasta química obtida do processo de cozimento ao sulfito pode ser facilmente removida através de tratamento alcalino. Para além disso, a lenhina remanescente da pasta sulfito pode ser oxidada e removida. No entanto, a carga alcalina

não influencia significativamente a deslenhificação da pasta mas sim, em conjunto com a temperatura, promove uma maior solubilização de compostos orgânicos. Os metais de transição não apresentam particular influência neste processo de branqueamento, dado que, como o cozimento ao sulfito é efetuado em meio ácido. A brancura das pastas sulfito é efetuada através de adição de estágios com H_2O_2 (Suess, 2010).

2.4.1. Propriedades do branqueamento

As propriedades óticas de maior interesse para pastas celulósicas são a cor, o grau de brancura (brancura ISO), a opacidade e reversão, sendo esta a estabilidade da brancura.

Uma superfície branca reflete no espectro visível, sem alterar a distribuição espectral de energia entre as radiações que compõem a luz incidente, e sem direção específica, ou seja, difusamente.

Para especificar cor de materiais brancos, foram desenvolvidos índices específicos que se referem ao tipo de fenómeno visado. Por, exemplo, o fator de refletância difusa no azul (brancura ISO) é usado para avaliar a qualidade ótica da pasta após o branqueamento.

2.4.1.1. Cor das pastas celulósicas

Algumas substâncias são coloridas, pois contêm grupos funcionais capazes de absorver radiação de certos comprimentos de onda.

Os grupos funcionais que conferem cor às substâncias são conhecidos como cromóforos. A maioria deles possui ligações insaturadas em sistemas conjugados.

Alguns grupos funcionais, como os hidroxilos, as aminas e os halogéneos, não conferem cor às substâncias, porém conseguem aumentar a absorção de um cromóforo e deslocar o seu comprimento máximo de absorção, sendo denominados auxócromos.

Denomina-se cromogénea uma estrutura básica, capaz de absorver radiação ultravioleta ou visível, e que tem essa absorção deslocada em comprimento de onda pela ação de um grupo funcional.

A lenhina atua como um sistema policromofórico, devido à grande variedade de combinações de cromógenos e auxócromos possíveis na sua molécula, e as suas bandas de absorção vão desde o ultravioleta, até ao fim da parte visível do espectro.

Embora os polissacarídeos, celulose e hemiceluloses não absorvam na região visível, quando são formados grupos carbonilo nos carboidratos de uma pasta branqueada, é observado um amarelecimento, pois o envelhecimento pela luz ou um ataque mais acentuado do álcali durante o cozimento resultam na degradação, especialmente das hemiceluloses, associada à reversão de brancura.

Tendo observado a natureza da cor na pasta celulósica, verifica-se que para torna-la mais clara, ou seja, branqueá-la, será necessário remover ou alterar quimicamente as substâncias coloridas, interrompendo as conjugações de duplas ligações por oxidação, redução, ou hidrólise dos grupos saturados (Philipp, 1988).

A brancura ISO é medida por incidir luz sobre uma folha e medir quanto dessa luz incidente é refletida, em que a sua unidade de medida é em %.



Figura 12 Medição da brancura (Wastowski, 2011)

2.4.2. Branqueamento TCF – Caima

Na Caima, o tipo de branqueamento utilizado é o TCF, comportando dois estágios de branqueamento: o EOP sendo uma extração alcalina reforçada com O_2 e H_2O_2 , e o EP sendo um branqueamento adicionando H_2O_2 , primeiro e segundo estágios respetivamente. O processo de branqueamento envolve algumas operações unitárias como o transporte da pasta através de bombas, a mistura de produtos químicos com a pasta, lavagem e reações de oxidação-redução, sendo as últimas responsáveis pela deslenhificação e pelo branqueamento. O principal objetivo da extração alcalina com O_2 é continuar a remoção da

lenhina iniciada no processo de cozimento, enquanto o H_2O_2 é utilizado como agente branqueador para uma melhor brancura da pasta final.

Assim, a pasta lavada é diluída e misturada com vapor antes de ser adicionado NaOH, e segue para o primeiro estágio de branqueamento constituído por duas torres, com um tempo de retenção de cerca de duas horas para a primeira torre e de meia hora para a segunda torre. A remoção dos compostos dissolvidos é então efetuada por uma primeira prensa de lavagem Sund V, que inclui diluição, espessamento e deslocamento.

Posteriormente, a pasta segue para o segundo estágio de branqueamento onde é adicionado NaOH e H_2O_2 antes de passar por uma torre com um tempo de retenção adequado. A pasta branqueada dá entrada na segunda prensa de lavagem Sund IV para a remoção dos compostos dissolvidos.

O processo de branqueamento é descrito na figura abaixo.

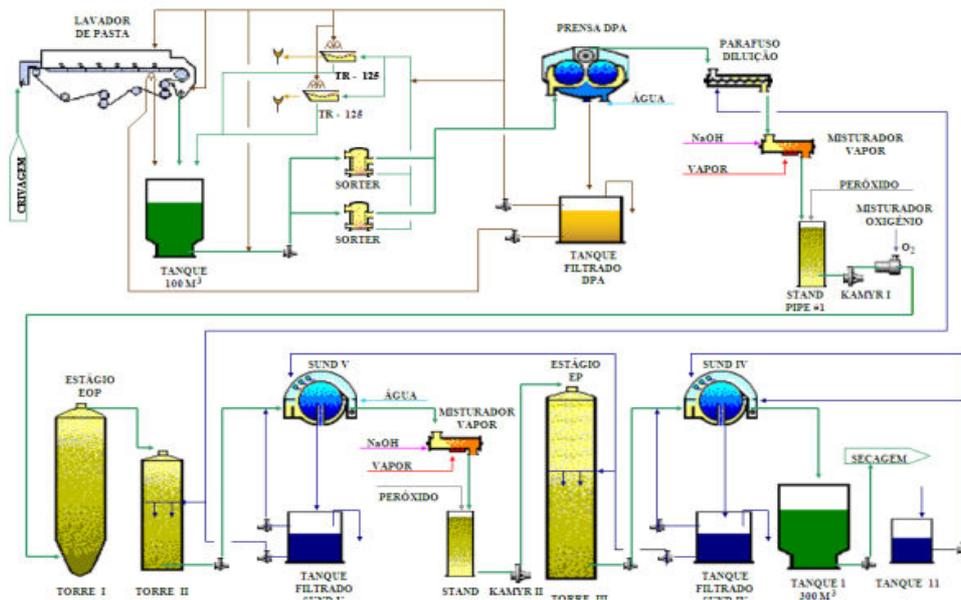


Figura 13 Processo de branqueamento para uma sequência TCF (diagrama da Caima, 2010).

Em seguida segue-se a explicação mais pormenorizada do que acontece nos dois estágios de branqueamento.

Extração alcalina

A extração alcalina é um estágio de branqueamento que, tem como objetivo, extrair os produtos obtidos a partir da oxidação da lenhina através da neutralização dos grupos acídicos e dos grupos carbonilo que estejam presentes na pasta. Normalmente, os estágios de extração alcalina são colocados a seguir aos estágios com agentes deslenhificantes ou no início. O meio alcalino permite a solubilização e dissolução da lenhina, remover os produtos cromóforos e promover a abertura das fibras para que estas sejam sujeitas ao tratamento efetivo no estágio de branqueamento seguinte (Smook, 2002; Gullichsen, 2000; Sues, 2010).

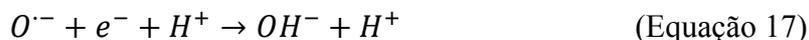
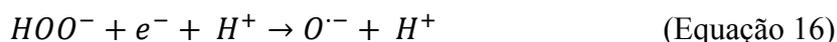
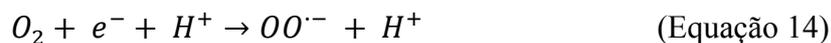
Este estágio deve ser aplicado a pastas de média consistência (12-18%), a temperaturas entre 60-80 °C, o tempo mínimo de operação é 1h e o pH deve ser elevado. Após a passagem pelo estágio de extração alcalina, o pH da pasta deve rondar o valor de 10,8 uma vez que, se for inferior, a solubilização da lenhina será incompleta (Smook, 2002; Gullichsen, 2000).

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

- Extração com adição de oxigénio

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

O oxigénio deve ser reduzido a OH^- por transferência de um eletrão em quatro estágios sucessivos. Assim, ocorrerá uma maior presença de produtos intermediários, como os radicais peróxido, os radicais hidroxilo e o peróxido de hidrogénio. O oxigénio pode também reagir com um radical orgânico, originando assim, intermediários orgânicos. Se o pH for suficientemente elevado, ocorrerá a ionização dos produtos intermediários, formando-se $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{O}^{\cdot-}$ e HO_2^- que serão as espécies reativas na deslenhificação da lenhina residual presente na pasta. A formação de espécies reativas está relacionada com o pH. A formação de $\text{O}_2^{\cdot-}$ ocorre a um pH mais baixo (cerca de 9), enquanto a formação de $\text{O}^{\cdot-}$ ocorre a um pH mais elevado (cerca de 12) e a formação de HO_2^- ocorre a um pH a rondar o valor de 11,5.



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

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

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

Apesar de a solubilidade da lenhina ser maior, a degradação da lenhina é limitada. Se a deslenhificação for demasiado extensa, a celulose começa a ser despolimerizada. Com a despolimerização da celulose, as propriedades mecânicas serão prejudicadas (Sjöström, 1993).

No processo de branqueamento com oxigénio, os polissacarídeos podem ser degradados por *peeling* e por degradação oxidativa. Estas reações são particularmente indesejáveis uma vez que vão reduzir o grau médio de polimerização dos polissacarídeos (em particular da celulose). No entanto, na presença de oxigénio, o *peeling* das xilanas é mais rápido que o *peeling* da celulose e das glucomananas.

A degradação oxidativa é uma reação particularmente indesejável e inevitável. Nesta reação, como são extremamente reativos, os radicais formados a partir do oxigénio vão atacar indiscriminadamente os polissacarídeos e a lenhina. Ao reagir com os polissacarídeos, os radicais poderão gerar um grupo carbonilo no carbono 2 de uma unidade monomérica. Depois, ocorre a quebra da ligação glicosídica através da eliminação β -alcoxi. Outra reação que pode ocorrer é a oxidação simultânea dos carbonos 2 e 3. Desta oxidação simultânea, uma estrutura 2,3-dicetopiranosídica é formada. Esta estrutura pode ser convertida a um grupo carboxifuranosídico que permanece ligado à cadeia de polissacarídeo, ou então, é facilmente degradada em meio alcalino. A degradação oxidativa também forma grupos terminais redutores que podem ser degradados através de *peeling*. Assim, a degradação oxidativa pode ser efetuada através da quebra glicosídica por eliminação β -alcoxi resultante da formação de um grupo carbonilo no carbono 2 de uma unidade monomérica, da degradação alcalina de uma estrutura do tipo carboxifuranosídica resultante da oxidação simultânea dos carbonos 2 e 3 e, devido à formação de terminais redutores, pode ser um precursor da degradação dos polissacarídeos por *peeling* (Fengel, 1983).

Os radicais também podem ser obtidos por decomposição de oxigénio na presença de metais de transição (como, por exemplo, o manganês e o ferro). Assim, é importante controlar o teor destes metais no licor de branqueamento (Fengel, 1983; Sjöström, 1993).

- **Extração com peróxido de hidrogénio**

O peróxido de hidrogénio conquistou uma posição de destaque nos processos de branqueamento de pastas de eucalipto, devido à reatividade maior dessas pastas com este, ele é aplicado tanto no pré-branqueamento, na extração, como no branqueamento final da celulose com sucesso.

A evolução da tecnologia e o maior conhecimento adquirido sobre as pastas de eucalipto, contribuem cada vez mais para que os estágios de branqueamento com peróxido de hidrogénio sejam mais valorizado e explorado.

O controlo de metais, a remoção dos ácidos hexenurônicos, e a remoção de impurezas através de lavagens numa maior consistência, favorecem a estabilidade e eficiência do peróxido de hidrogénio em estágios do branqueamento, e possibilitam a aplicação de condições físicas de pressão e temperatura mais rigorosas.

Os estágios P e PO finais foram desenvolvidos a partir de uma evolução lógica dos conceitos de engenharia aplicada nos estágios de deslenhificação com oxigénio numa consistência média. Estágios duplos de pré-deslenhificação reforçados com Peróxido de Hidrogénio possibilitaram sequências mais eficientes (Siqueira).

O H_2O_2 é um composto usado como agente de branqueamento de pastas químicas e pastas mecânicas (Smook, 2002; Sixta, 2006).

Num meio levemente ácido e sem a presença de contaminantes é um produto estável e de fácil manuseio, desde que sejam respeitadas as regras básicas de segurança.

O branqueamento de pastas químicas com H_2O_2 é efetuado a uma temperatura entre os 70-80°C, com uma consistência de pasta celulósica a rondar os 10%, uma gama de pH 9-11 e durante 2-4 horas. No entanto, como o H_2O_2 se decompõe em radicais $HO\bullet$ na

presença de metais de transição, poderá ser necessário adicionar aditivos estabilizadores desses iões metálicos, como por exemplo, silicatos de magnésio e agentes sequestrantes. Em alternativa, um estágio com agentes quelantes (como, por exemplo, o EDTA) pode ser introduzido antes do estágio de branqueamento com H_2O_2 para que os agentes quelantes possam complexar com iões metálicos que estejam presentes na pasta (Smook, 2002; Sjöström, 1993; Biermann, 1996).

Inicialmente, o peróxido de hidrogénio é convertido a anião peridroxila, um oxidante também poderoso e seletivo. O anião peróxido é considerado como uma espécie ativa de branqueamento e vai provocar um ataque nucleofílico às estruturas carbonilo da lenhina, que são responsáveis pela geração de compostos cromóforos. No entanto, por si só, o H_2O_2 não promove uma degradação significativa da lenhina e o seu uso visa, essencialmente, aumentar a brancura da pasta final. Assim, o H_2O_2 é considerado um agente de branqueamento efetivo mas não é considerado como um agente deslenhificante efetivo (Sjöström, 1993).

Tal como acontece com o oxigénio, no branqueamento com peróxido de hidrogénio, os polissacarídeos podem ser degradados.

Como o branqueamento com peróxido de hidrogénio ocorre em meio alcalino, poderá ocorrer a formação de radicais livres como, por exemplo, o $HO\cdot$, $HOO\cdot$ e o $O_2^{\cdot-}$. Devido à sua baixa seletividade, os radicais podem reagir com a pasta por degradação oxidativa. Estas reações ocorrem de forma similar relativamente às reações de branqueamento de oxigénio (Siqueira).

2.5. Pasta solúvel

A pasta solúvel é uma pasta de elevado grau de celulose, mas no entanto com baixos teores de hemiceluloses, lenhina e extratos. É um tipo de pasta que, após tratamento, será solubilizada e apta para servir de matéria-prima para vários produtos celulósicos produtos tais como acetatos de celulose, viscose, rayon, fibras têxteis, entre outros, tendo assim diversas aplicações como na indústria química, farmacêutica e têxtil (Sixta, 2004).

Esta passa pelas etapas que constituem o processo ao sulfito, mas os rácios de caudais que compõem o ácido do cozimento são ligeiramente diferentes, assim como o tempo de cozimento e pressões durante a etapa de cozimento. Tem como características físico-químicas e mecânicas, viscosidade baixa, micro-kappa baixo, menos resistência mecânica, entre outras.

A pasta solúvel é um tipo de pasta celulósica química que possui um valor elevado de α -celulose (acima de 91%). Se o teor de α -celulose for inferior a 95%, a pasta solúvel é usada para a produção de celulose regenerada ou viscose, enquanto para teores superiores a 95% de α -celulose, a pasta solúvel é usada na produção de acetatos, éteres e ésteres de celulose extremamente puros. Estas pastas podem ser obtidas através dos processos de cozimento ao sulfito ácido de espécies madeireiras. Nos últimos anos, o interesse na produção de viscose através de pasta solúvel tem vindo a aumentar devido à escassez e, conseqüente, aumento acentuado do preço do algodão nos mercados internacionais (Sixta, 2006; Florida, 2013; Christov, 1999).

Em seguida segue-se uma tabela indicativa de uma gama de valores das características que a pasta deve conter para ser considerada pasta solúvel e para produção dos seus derivados, ou seja para cada tipo de produto final as características variam nestas gamas de valores.

Tabela 6 Características da pasta solúvel. (adaptado de Foelkel e Marengo)

Característica	Especificação
Teor de alfa-celulose	90,60 a 97,70%
Teor de lenhina	< 0,1%
Teor de pentosanas	< 5%
Teor de extratáveis solúveis em etanol/benzeno	< 0,5%
Teor de cinzas	0,10 a 0,24%
Teor de sílica	50 a 324 ppm
Teor de ferro	3,7 a 15,40 ppm
Teor de cobre	0,2 a 1.01
Teor de manganês	< 0,5 ppm
Grau de brancura	>90 %
Viscosidade	458 a 937 cm ³ /g
R10	89 a 95,3%
R18	92,91 a 98%
Cálcio	29 a 177 ppm
Extratos	0,05 a 0,21%

A produção de pasta solúvel deve satisfazer uma vasta variedade de requisitos de qualidade, tal que estes têm que estar compreendidos nos intervalos representados na tabela acima. Como a finalidade da pasta solúvel é a produção de viscoso ou outros derivados celulósicos então são efetuados testes de reatividade e de solubilidade da mesma com dissulfureto de carbono.

A determinação da solubilidade alcalina da pasta branqueada permite conhecer a extensão da eliminação de frações solúveis de celulose e hemiceluloses solubilizadas durante os processos de cozimento e de branqueamento através do tratamento de amostras em soluções alcalinas de 10% (m/v) e 18% (m/v) de NaOH. A solubilidade a 10% de NaOH, designada de S10, permite quantificar o teor de hemiceluloses e de frações

solúveis de celulose (β -celulose, por exemplo) dissolvidos enquanto que, a solubilidade a 18% de NaOH, designada por S18, permite determinar a quantidade de hemiceluloses dissolvidas. Através da S10 e S18, as resistências alcalinas a 10% de NaOH e 18% de NaOH (R10 e R18, respetivamente) podem ser determinadas através da equação 18 e 19 (Sixta, 2006; Tappi, 2009; Woodings, 2001).

$$S10 = 100 - R10 \quad (\text{Equação 18})$$

$$S18 = 100 - R18 \quad (\text{Equação 19})$$

Assim, a R10 permite conhecer o teor máximo de celulose solubilizado e a quantidade de hemiceluloses dissolvidas, enquanto, a R18 permite determinar o teor total de hemiceluloses degradadas nos processos de cozimento e de branqueamento.

A determinação do teor de α -celulose é efetuada de forma muito similar à determinação da R10 e da R18. O teor de α -celulose presente na pasta é determinado através do método R17,5 em que a fração solúvel é, essencialmente, composta por β -celulose e γ -celulose, enquanto, a fração insolúvel é composta por α -celulose. Assim, quanto menor forem os teores de β -celulose e γ -celulose, melhor será a pasta pois contém maior teor de α -celulose (Foekel, 1978).

A viscosidade intrínseca é um indicador da extensão das cadeias de celulose, isto é, indica o grau médio de polimerização da celulose. Na pasta solúvel, a viscosidade intrínseca deve ser aproximadamente entre 540-650 ml/g. Se for superior, a pasta solúvel não pode ser usada na produção de viscosa uma vez que pode originar o entupimento dos canais por onde passam as fibras de viscosa (designados por *spinnerets*). Se for inferior, a pasta solúvel não pode ser usada na produção de viscosa pois esta possuirá propriedades mecânicas mais fracas (Sixta, 2006; Christov, 1999; Marengo, 1982).

A reatividade da pasta solúvel é um parâmetro muito importante na indústria de produção de viscosa. Este parâmetro está relacionado com a acessibilidade dos químicos à

celulose e depende da estrutura e morfologia da fibra. Na produção de viscose, a reatividade é usada para controlar o processo de mercerização e xantogenação da viscose. Quanto mais reativa for a pasta solúvel, melhor será a mercerização e a xantogenação pelo que se obterão fibras de viscose de elevada qualidade (Sixta, 2006).

3. Métodos

3.1. Métodos analíticos para caracterização da pasta obtida

Neste trabalho, os parâmetros considerados para a caracterização das diversas pastas foram o índice Kappa, a viscosidade intrínseca, o grau de brancura da pasta (brancura ISO), as resistências alcalinas às soluções de 10% (m/v) de NaOH e 18% (m/v), e o teor de α -celulose.

Neste capítulo será efetuada uma descrição das diferentes técnicas de determinação desses parâmetros bem como da determinação do teor de massa seca da pasta, pois este é utilizado nos cálculos das três últimas análises indicadas.

3.1.1. Teor de massa seca na pasta (TMS)

A determinação do teor de massa seca na pasta foi efetuada de acordo com a norma interna da Caima número 52/01.03 sendo esta adaptada da ISO 638. Assim, duas amostras de pasta foram pesadas numa balança analítica. De seguida, essas amostras foram colocadas na estufa a 105°C para que ocorresse um processo de secagem durante aproximadamente 3 a 4h. Findo esse período de tempo, as amostras foram retiradas da estufa. Por fim, as amostras secas foram pesadas e, com essas massas, foi possível determinar a matéria seca da pasta inicial através da equação 20.

$$TMS = \frac{m_{\text{pasta seca}}}{m_{\text{antes da secagem}}} \times 100 \quad (\text{Equação 20})$$

O teor de matéria seca na pasta foi importante na determinação do índice Kappa (para saber a quantidade de pasta a pesar para sua determinação), da resistência alcalina com 10 e 18% de NaOH, bem como na determinação do teor de alfa-celulose.

O exemplo de cálculo encontra-se no Anexo II.

3.1.2. Índice Kappa

O IK da pasta inicial foi determinado de acordo com uma norma interna da Caima, através de um método automático utilizando um titulador automático.

Inicialmente houve uma preparação da amostra, ou seja colocou-se a amostra crua (cerca de 200g) no desintegrador e juntou-se 2 litros de água. Desintegrou-se durante 1 minuto e verteu-se a suspensão de pasta na centrífuga. Ligou-se a centrífuga e lavou-se a suspensão enquanto esta esteve a centrifugar, durante 30 segundos.

Desligou-se a centrífuga e retirou-se a pasta das paredes de centrífuga formando novamente uma suspensão. Repetiu-se novamente a parte da lavagem.

Ligou-se a centrífuga e deixou-se a suspensão de pasta a centrifugar durante 1 minuto e meio. Retirou-se a pasta da centrífuga. Determinou-se a consistência da pasta necessária para determinar a quantidade de pasta a pesar para determinar o índice kappa. Colocou-se a pasta num copo de vidro, 400 ml de água destilada e um agitador magnético num gobelé de 600 ml. Iniciar a agitação, e vão sendo adicionados os reagentes ao longo do tempo. No fim da titulação o valor de IK é dado no visor do titulador.

- Ensaio em branco

Colocou-se num gobelé de 600ml, 400ml de água destilada e um agitador magnético. Colocou-se o eléctrodo, o sensor de temperatura e os tubos das buretas no suporte, e regular a altura de forma que estes ficassem devidamente mergulhados na solução. Premiu-se em Start e iniciou-se a determinação. No fim do ensaio apareceram os valores de temperatura e o volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação.

3.1.3. Viscosidade intrínseca

A viscosidade consiste numa maneira sensível de detetar a degradação da celulose resultante da ação de aquecimento, luz, ácidos, álcalis e agentes oxidantes (Philipp, 1988).

A viscosidade é determinada como viscosidade relativa no viscosímetro capilar e o resultado é convertido em viscosidade intrínseca através de uma tabela. A viscosidade

intrínseca está diretamente relacionada com o grau de polimerização da celulose e portanto com a qualidade da pasta.

A viscosidade intrínseca foi determinada através de uma norma interna número 52/01.09 adaptada da norma ISO 5351. De acordo com esta norma, a viscosidade intrínseca de pastas celulósicas pode ser determinada através da dissolução destas em CED.

Pesou-se entre 15 a 20 g de pasta, e em paralelo pesou-se também a amostra para determinar o teor de matéria seca. Colocou-se a amostra num copo de 1L e diluiu-se com água destilada, para em seguida esta ser desfibrada. Após estar desfibrada, foi filtrada num funil de Buchner, usando uma filtração a vácuo. Retirou-se o filtro com a amostra, identificou-se e colocou-se entre anéis de metal com furos laterais, numa sala climatizada (em que a temperatura e a humidade são controladas), para facilitar a sua secagem.

Deixou-se a amostra secar à temperatura ambiente, durante algum tempo até o filtro e a amostra estarem totalmente secos.

Após seca, pesou-se cerca de 0,2650 g da amostra e colocou-se num frasco que continha fragmentos de cobre e esferas, para ajudar na desintegração.

Pipetou-se 25 ml de água destilada à amostra e colocou-se no agitador, cerca de 15 minutos, até estar completamente desintegrada. Em seguida, adicionou-se 25 ml da solução de CED e expeliu-se todo o ar existente apertando o frasco. Fechou-se bem o frasco e colocou-se novamente no agitador até que a amostra estivesse dissolvida, cerca de 15 minutos.

Ligou-se o banho termostático, apresentado na figura 17, e colocou-se a amostra, após estar totalmente dissolvida, no banho, a 25°C, durante 30 min.

Passado esse período, introduziu-se no viscosímetro uma fração de solução de ensaio. Deixou-se escoar a solução livremente, sem qualquer obstrução uma vez. Repetiu-se a introdução e deixou-se novamente a solução escoar. Quando o menisco atingiu a marca superior, colocou-se o cronómetro em funcionamento e mediu-se com exatidão de $\pm 0,2$ s o tempo de escoamento da solução até à marca inferior. Efetuou-se duas

determinações do tempo de escoamento, cujos resultados concordaram em $\pm 0,5\%$, e apresentou-se o resultado como a média das determinações.

A razão de viscosidade, é dada pela equação 21.

$$\eta_{razao} = \frac{\eta}{\eta_0} = h \times t \quad (\text{Equação 21})$$

Em que,

h- é a constante do viscosímetro obtida pela calibração do viscosímetro, em segundos.

t- é o tempo de escoamento da solução de ensaio, em segundos.

A partir do valor da razão de viscosidade, obteve-se, a partir da tabela 13 no anexo I, o valor do produto $[\eta] \times c$.

A partir da amostra e do teor de matéria seca, calculou-se a concentração c.

O volume da solução teste é de 50 ml.

Assim, o limite do número de viscosidade, em ml/g, é dado pela equação 22.

$$[\eta] = \frac{[\eta] \times c}{c} \quad (\text{Equação 22})$$

Um exemplo de cálculo da viscosidade é exemplificado no anexo II.



Figura 14 Banho termosestatizado para medir a viscosidade.

3.1.4. Resistência alcalina a soluções com 10% e 18% de NaOH

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

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

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

Por fim, a solubilidade alcalina a solução de 10% (m/v) de NaOH (S10) e a solubilidade alcalina para a solução 18% (m/v) de NaOH (S18) foram determinadas através da equação 23.

$$S, \% = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 6,85 \times 10}{A \times W} \quad (\text{Equação 23})$$

Em que v_2 – Volume titulado do branco, em ml; v_1 – Volume titulado da amostra, em ml; N – Normalidade da solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA); A – Volume da pasta filtrada usada na oxidação, em ml e W – Massa seca, em gramas.

A resistência, é calculada através da solubilidade, sendo dada pela equação 24.

$$R, \% = 100 - S \quad (\text{Equação 24})$$

Um exemplo de cálculo encontra-se descrito no anexo II.

3.1.5. Determinação do teor de α -celulose

O teor de α -celulose foi determinado de acordo com a norma TAPPI T203 cm-99. Inicialmente, dois copos contendo 150 ml de solução de 17,5% (m/v) de NaOH foram aquecidos a 25°C no banho termostaticado. De seguida, duas amostras de pasta de 1,5000g foram pesadas numa balança analítica e cada uma foi colocada noutro copo. Por fim, 75mL de solução aquecida de 17,5% (m/v) de NaOH foram adicionados ao respetivo copo. Neste instante, o período de tempo de 30 minutos foi iniciado e foram colocadas no banho termostaticado a 25°C. De seguida, foram adicionados mais 25mL de solução alcalina de 17,5% (m/v) de NaOH. Findo este procedimento, as suspensões foram deixadas em repouso. Após 30 minutos, 100 mL de água destilada foram adicionados a cada uma das suspensões e um novo período de tempo de 30 minutos foi iniciado em que as suspensões permaneceram em repouso. Findo este segundo período de 30 minutos, as suspensões foram filtradas a vácuo.

De seguida, em cada erlenmeyer de 250mL foram colocados 25 mL de filtrado, 10 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,5N e 50mL de ácido sulfúrico concentrado (96-98%) e a

reação de oxidação ocorreu durante um período de 15 minutos. Findo este período de tempo, 50mL de água destilada foram adicionados a cada erlenmeyer e estes foram arrefecidos até à temperatura ambiente. Por fim, esta mistura foi titulada com solução de SFA 0,1N.

Em paralelo, um ensaio branco foi efetuado para determinar o volume de SFA 0,1N consumido na titulação deste. Neste ensaio, a mistura foi composta por 12,5mL de água destilada e 12,5mL de solução alcalina de 17,5% (m/v) de NaOH. O procedimento usado foi igual ao procedimento descrito acima. Este parâmetro foi determinado através da equação 25.

$$Teor\ de\ \alpha -\ cellulose(\%) = \frac{(V_{branco\ SFA} - V_{filtrado\ de\ SFA}) \times N_{SFA} \times 20 \times 6,85}{V_{filtrado} \times m_{pasta\ pesada} \times teor\ seco} \quad (\text{Equação 25})$$

O procedimento de cálculo está descrito no anexo II.

3.1.6. Determinação do grau de brancura

Para determinação do grau de brancura foi necessária uma quantidade de pasta suficiente para formar, pelo menos, 10 folhas de ensaio, cada com uma gramagem aproximada de 200g/m², o que corresponde a uma quantidade de pasta de 3,6g por folha de ensaio (calculada na base seca).

Determinou-se o teor de humidade numa toma da mesma amostra.

Com base no teor de humidade determinado, calculou-se a quantidade apropriada de pasta a utilizar no ensaio.

Pesou-se a quantidade apropriada na balança técnica e colocou-se num copo de plástico.

Adicionou-se 500mL de água destilada e deixou-se durante meia hora para facilitar a separação de fibras.

Introduziu-se o conteúdo no copo do desintegrador, fez-se o volume de 2 litros com adição de água destilada e colocou-se a desintegrar até se completarem 8000 rotações.

Dilui-se a suspensão a 9L com adição de água destilada de forma a garantir que a consistência da suspensão fosse 4g/L.

Através de um medidor de pH verificou-se se o pH da suspensão de pasta, obtida após pré-tratamento se encontrava entre 4,7 e 5,5.

Após acerto do pH dispôs-se as folhas de ensaio, placas de prensagem e folhas de papel mata-borrão com a seguinte ordem a partir da base:

- a) Prato metálico;
- b) 2 folhas de papel mata-borrão secas;
- c) folha de ensaio protegida com uma folha de papel de filtro;
- d) 2 folhas de papel mata-borrão secas;
- e) prato metálico;
- f) 2 folhas de papel mata-borrão secas;
- g) outra folha de ensaio protegida com uma folha de papel de filtro.

Colocou-se o funil num *kitasato* de forma que a sua base ficasse plana, e adicionou-se uma das porções de suspensão de pasta ao funil aplicando sucção.

Removeu-se o funil do Kitasato, inverteu-se a sua posição, soprou-se pela parte inferior do funil para destacar a folha e recebê-la numa folha de papel de filtro;

Virou-se a face superior da folha de ensaio para cima, identificou-se e protegeu-se com a folha de papel de filtro;

Procedeu-se do mesmo modo com as restantes porções de suspensão de pasta.

Levou-se a prensar o conjunto durante 1 minuto à pressão aproximada de 300kPa, verificando que o conjunto de folhas estava centrado no prato da prensa.

Finalizada a prensagem removeu-se as folhas de papel mata-borrão humedecidas e descolou-se os papéis de filtro das folhas, mas não os retirando de forma a proteger as folhas;

Colocou-se as folhas de ensaio entre anéis de secagem a secar à temperatura ambiente sob ação de ventilação, não ultrapassando as 24 h, até apresentarem um teor de humidade entre 5 e 15%.

Juntou-se as folhas de ensaio com as respetivas folhas de papel de filtro, colocou-se entre 2 pratos metálicos e levou-se o conjunto a prensar durante 30s entre 300 a 500kPa, de forma que as folhas ficassem o mais lisas possível.

Removeu-se todas as folhas de papel de filtro de proteção das folhas de ensaio. Juntou-se num monte as folhas de ensaio, todas com a face superior virada para cima.

Após seco, colocaram-se as amostras entre o aparelho de medição, ver figura 18, depois de ter inserido a designação destas e a data. Mediu-se a brancura ISO. Ter em atenção se o aparelho se encontra calibrado.



Figura 15 Aparelho de medição do grau de brancura (brancura ISO) (Caima, 2013).

4. Apresentação e discussão de resultados

Este capítulo é destinado a todos os resultados que foram obtidos ao longo deste trabalho, bem como a sua discussão. Apresenta-se assim, a caracterização da pasta inicial, o estudo feito a dados de 2012 e 2013 de resultados do controlo de qualidade da pasta Caima, bem como os resultados obtidos nos vários ensaios de branqueamento realizados.

4.1. Preparação da pasta inicial

Para análise da influência do peróxido no estágio EP de branqueamento, foi recolhida do lavador Sund 5 (figura 16) proveniente do primeiro estágio de branqueamento (estágio EOP), uma quantidade significativa de pasta.



Figura 16 Pasta à saída da prensa Sund 5. (Caima, 2013)

Para a utilização desta, foi necessária uma etapa de lavagem, de modo a retirar os químicos ainda presentes nesta, que poderiam reagir e influenciar os resultados. Após a lavagem procedeu-se à centrifugação da mesma e esta foi dividida em vários sacos identificados, como se pode verificar na figura 17 que posteriormente foram congelados para preservar as características iniciais da pasta.



Figura 17 Amostra inicial devidamente selada em diversos sacos identificados.

4.2. Caracterização da pasta inicial

Os parâmetros de qualidade determinados na caracterização da pasta inicial, como se pode observar na figura 18, foram os seguintes: resistências alcalinas a soluções com 10 e 18% de NaOH, índice Kappa, viscosidade intrínseca, grau de brancura e alfa-celulose. Os resultados da caracterização da pasta inicial encontram-se expressos na tabela 7.



Figura 18 Caracterização da pasta inicial. (2013)

Tabela 7 Caracterização da pasta inicial.

Características iniciais da pasta	
Índice kappa	1,7
Viscosidade	680ml/g
R10	89,3 %
R18	91,6 %
Alfa-celulose	89,8 %
Grau de brancura	84,41 %

Antes de cada ensaio foi necessária a determinação do teor de matéria seca e da viscosidade em cada saco para garantir que esta se mantinha aproximadamente constante. Caso a viscosidade se alterasse muito teria de se efetuar uma nova caracterização da pasta inicial. Esta alteração da viscosidade poderia ser explicada pela presença de químicos na pasta provenientes de uma lavagem insuficiente, o que não ocorreu.

Como a consistência de cada saco era ligeiramente diferente foram feitos os cálculos para determinação da quantidade de pasta a pesar, bem como da água e dos químicos utilizados, cada um de acordo com cada ensaio. Um exemplo deste tipo de cálculo é apresentado no anexo I.

4.3. Análise do controlo de qualidade da pasta Caima

Neste subcapítulo foram analisadas as condições de processo em alturas em que houve uma maior e menor perda de viscosidade, nos anos de 2012 e 2013, entre os lavadores Sund 5 e Sund 4. Para isso foram tratados os resultados numa tabela onde posteriormente foram efetuadas médias mensais para uma melhor interpretação destes. A tabela 8 representa assim as médias mensais das condições de processo com a perda de viscosidade nestes últimos anos.

Tabela 8 Resultados das médias mensais das condições de processo no estágio EP.

Estágio EP				
Data	Δ viscosidade	Carga NaOH	Carga H₂O₂	Temperatura
Janeiro 12	62,67	15,99	12,16	87,59
Fevereiro 12	72,14	17,02	13,29	87,80
Março 12	88,57	16,70	12,47	87,96
Abril 12	88,00	15,86	9,98	87,92
Maió 12	78,00			
Junho 12	113,16			
Julho 12	93,33	16,06	16,02	87,61
Agosto 12	85,33			
Setembro 12	90,00			
Outubro 12	91,82			
Novembro 12	83,45	16,23	15,30	87,38
Dezembro 12	110,74	16,79	16,18	87,95
Janeiro 13	125,00	16,45	17,89	87,98
Fevereiro 13	104,29	15,68	17,21	88,41
Março 13	114,67			
Abril 13	113,13	16,72	15,65	87,62

Alguns pontos foram retirados da tabela pois não traduziam fisicamente as mesmas condições de processo.

Em seguida seguem-se os gráficos que relacionam a perda de viscosidade com as diferentes condições de processo que alteram esta perda, sendo elas a temperatura, a carga de NaOH, a carga de H₂O₂ e a carga de MgSO₄.

A figura 19 mostra a relação entre a perda de viscosidade e a temperatura.

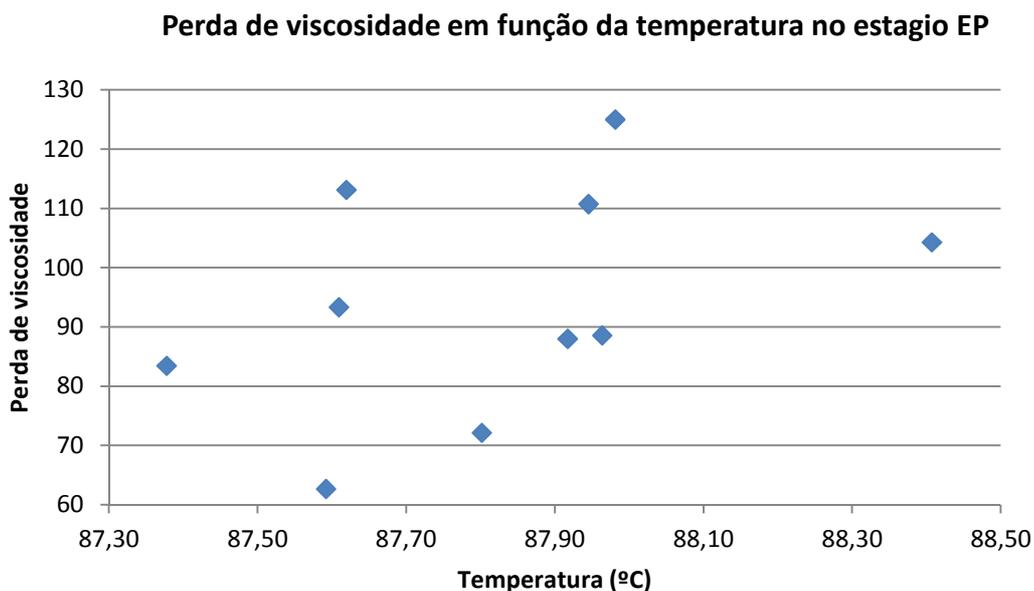


Figura 19 Perda de viscosidade em função da temperatura no estágio EP.

Através da figura acima observa-se que ao aumentar a temperatura no processo também aumenta a perda de viscosidade, ou seja, a temperaturas mais elevadas a viscosidade tem uma descida mais significativa entre a Sund 5 e a Sund 4. Tal acontecimento levou a ensaios laboratoriais para comprovar este facto.

Pode-se visualizar também que existem duas zonas mais significativas, uma que se situa entre $15 \pm 10\%$ da carga de H_2O_2 e a outra que varia entre $12 \pm 10\%$.

Segue-se então dois gráficos representativos deste acontecimento, onde se pode ter uma melhor perspetiva deste facto, sendo a figura 20 a que representa $15 \pm 10\%$ de H_2O_2 e a figura 21 a que representa $12 \pm 10\%$ de H_2O_2 .

Valores de carga de H₂O₂ entre 13,5 e 16,5

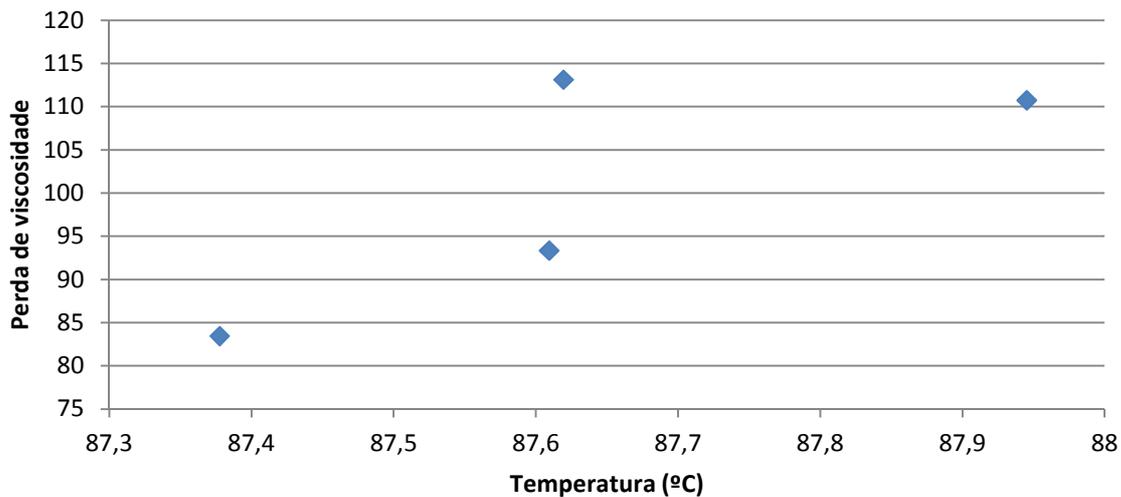


Figura 20 Variação da perda de viscosidade com a carga de peróxido entre 13,5 e 16,5%, ou seja $15 \pm 10\%$.

Valores de H₂O₂ entre 10,68 e 13,32

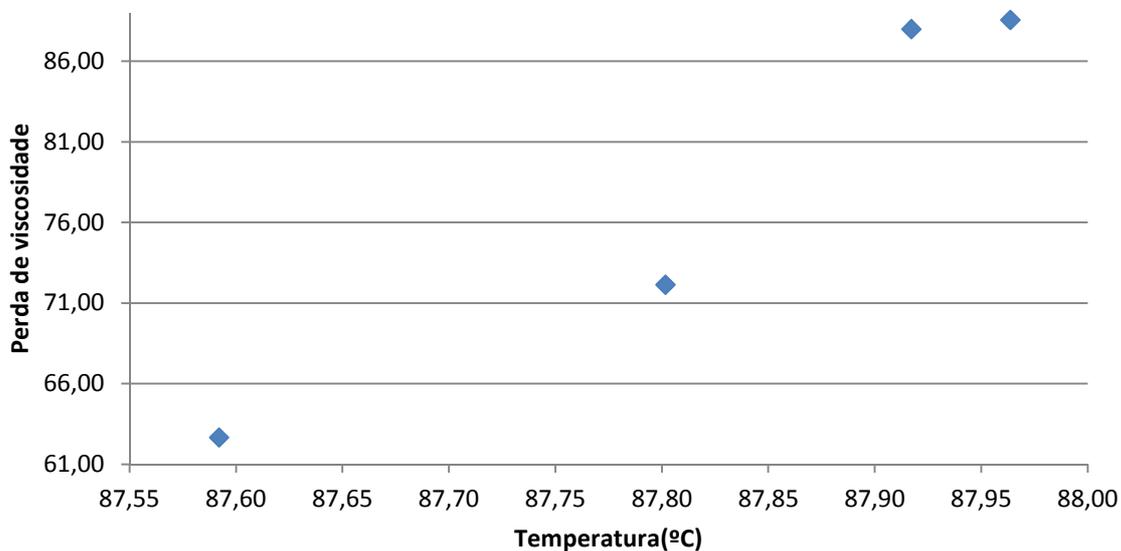


Figura 21 Variação da perda de viscosidade com a carga de peróxido entre 10,68 e 13,32%, ou seja $12 \pm 10\%$.

Na figura abaixo é ilustrado a relação entre a perda de viscosidade e a carga de NaOH adicionada no processo.

Perda de viscosidade em função da carga de NaOH

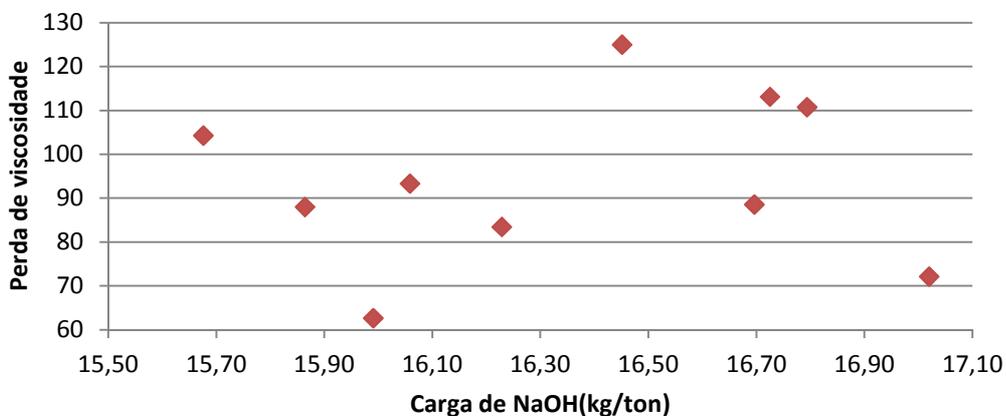


Figura 22 Perda de viscosidade em função da carga de NaOH no estágio EP.

Conclui-se então, a partir da figura acima, que não existe uma tendência entre a carga de soda e a perda de viscosidade, o que quer dizer que ao aumentar ou diminuir a carga de soda cáustica no processo, isso não irá influenciar diretamente a viscosidade. Tendo em atenção que a carga de NaOH era diferente, daí não haver uma tendência clara.

A figura 23 apresenta a relação entre a perda de viscosidade e a carga de peróxido.

Perda de viscosidade em função da carga de H₂O₂

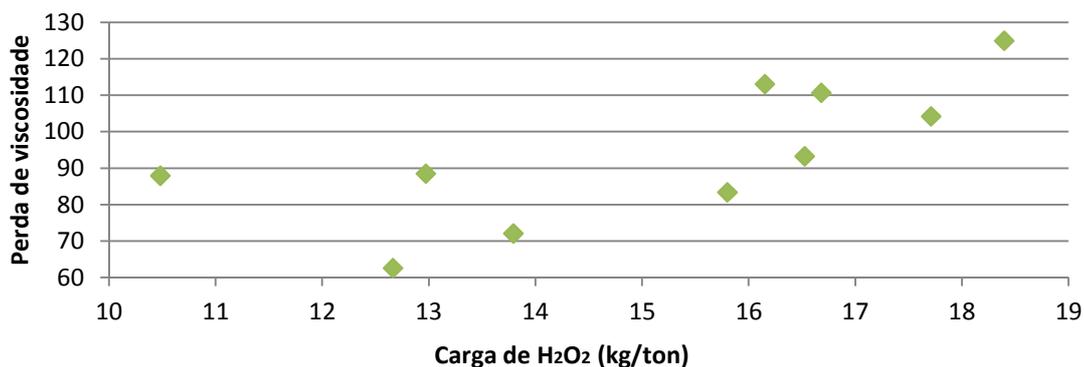


Figura 23 Perda de viscosidade em função da carga de H₂O₂ no estágio EP.

Pela observação da figura acima, podemos concluir que há uma tendência, isto é, a perda de viscosidade aumenta à medida que é adicionada mais carga de peróxido ao branqueamento.

Considerando cargas de H_2O_2 próximas foram realizados dois gráficos (ver figura 20 e 21) para uma melhor visualização dessa tendência. Chegando assim a esta conclusão, foi realizado um trabalho laboratorial para comprovação dos resultados obtidos industrialmente.

4.4. Controlo da viscosidade no segundo estágio (estágio EP) - Ensaio de Branqueamento

Em seguimento ao estudo feito à pasta Caima foram efetuados diferentes ensaios de branqueamento para se determinar quais as melhores condições para se obter uma viscosidade dentro dos limites aceitáveis para a produção de pasta solúvel (entre 540 e 650 mL/g), ou seja uma perda de viscosidade que leve a uma pasta com bons parâmetros de qualidade e ao mesmo tempo uma brancura superior ou igual a 90%. Sendo assim, numa primeira abordagem fizeram-se ensaios para estudar o efeito da carga de peróxido no segundo estágio de branqueamento mantendo a carga de soda cáustica, numa segunda abordagem o efeito da temperatura para as mesmas cargas de peróxido e carga de soda constante, o efeito da carga de soda cáustica mantendo a temperatura e uma carga de peróxido de 4%, e por fim a adição de uma determinada concentração de sulfato de magnésio.

Para a realização destes ensaios a consistência final da pasta após o branqueamento teria de ser de 8%, daí se terem efetuados cálculos para que isso fosse possível. O tempo de residência destes ensaios foi de 3 h.



Figura 24 Material utilizado para ensaio de branqueamento. (2013)

4.4.1. Efeito da carga de peróxido

Estes ensaios tiveram como objetivo ver qual a influência de peróxido, no segundo estágio de branqueamento, nas diversas características da pasta. Este conjunto de ensaios foi realizado a 90°C com uma carga de soda cáustica constante, mais concretamente 1,7% (mNaOH/m_{ps}).

Na tabela 9 seguem-se os resultados das análises obtidas nestes ensaios, bem como da pasta caracterizada inicialmente.

Tabela 9 Resultados obtidos nos ensaios do efeito da carga de peróxido bem como a pasta inicial (representada pelo número 0).

Carga de H ₂ O ₂ (%)	pH	Grau de brancura (%)	η (ml/g)	Δη	R10 (%)	R18 (%)	α-celulose (%)	IK
0		84,41	680		89,3	91,6	89,8	1,7
1	10,2	91,16	590	70	89,8	94,1	92	1,3
2	10,0	91,98	550	110	90	93,1	91,7	1,6
3	9,5	92,28	500	170	89,7	93,2	91,5	1,3
4	10	92,47	410	270	90,9	94,6	92,6	0,9

Abaixo apresentam-se os gráficos com os resultados deste conjunto de resultados.

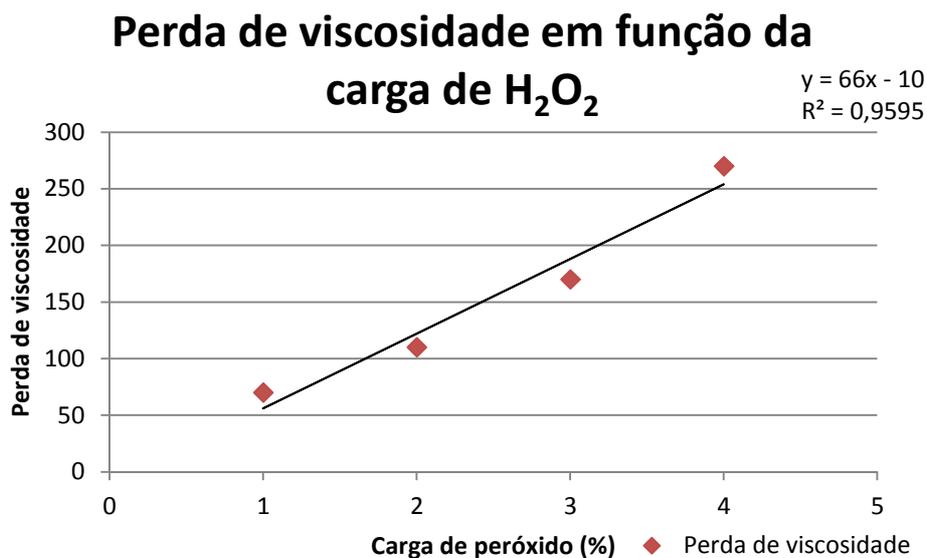


Figura 25 Perda de viscosidade em função da carga de peróxido adicionada.

Através do gráfico da figura 25 pode-se observar que a viscosidade é proporcional à carga de peróxido adicionada, isto sendo válido para este intervalo analisado, sendo a maior perda de 270. Ou seja, como a viscosidade dá a indicação direta da degradação das cadeias celulósicas, pode-se concluir que neste conjunto de ensaios houve uma maior degradação destas pois houve grandes perdas de viscosidade na adição de peróxido.

Em termos de grau de brancura, segue-se a figura 26.

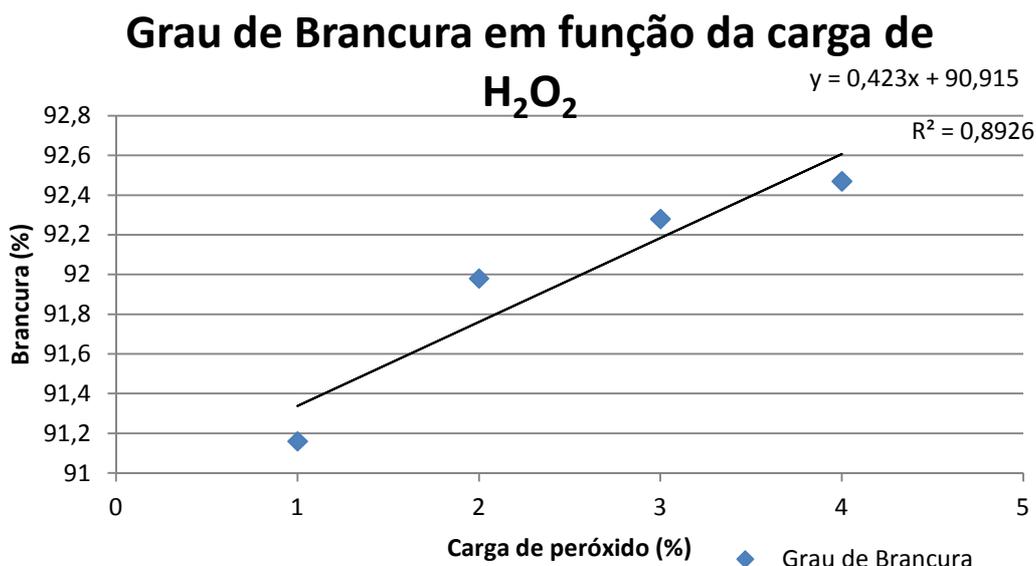


Figura 26 Grau de Brancura em função da carga de peróxido adicionada.

Na figura 26 observa-se que à medida que se aumenta a carga de peróxido o grau de brancura é maior, sendo o valor mais alto obtido de 92,47%. Isto acontece pois o anião peróxido é considerado uma espécie ativa de branqueamento que provoca um ataque nucleofílico às estruturas carbonilo da lenhina, que são responsáveis pela geração de compostos cromóforos. No entanto, por si só, o H₂O₂ não promove uma degradação significativa da lenhina e o seu uso visa, essencialmente, aumentar a brancura da pasta final.

Outros parâmetros que foram estudados na caracterização destas foram a R10, aR18 e a alfa-celulose.

A figura 23 mostra a variação da R10, da R18 e da alfa-celulose com a carga de peróxido, de 1 a 4% (mH₂O₂/m_{ps}).

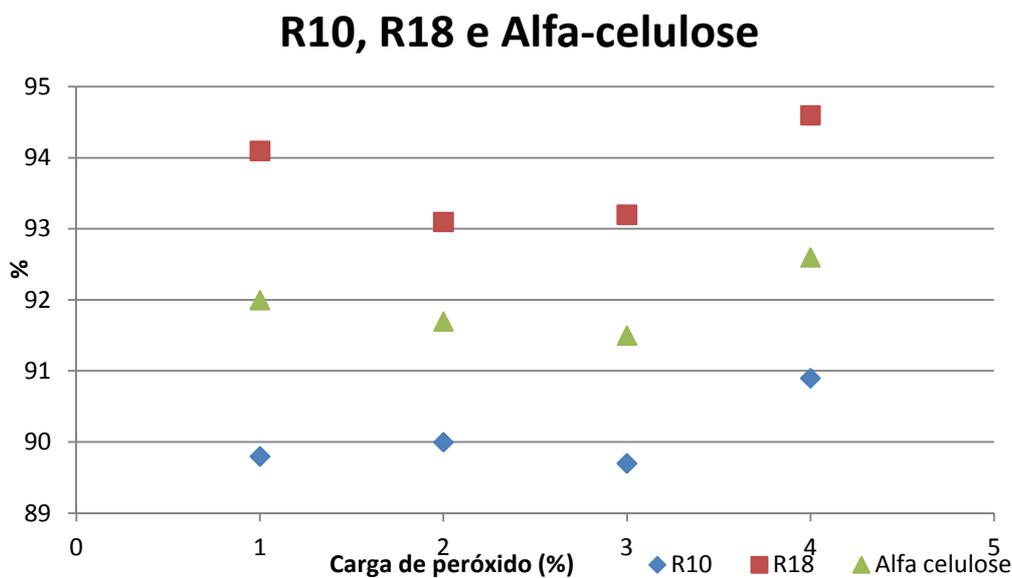


Figura 27 Resistências alcalinas e alfa-celulose em função da carga de peróxido adicionada.

Em termos de resistências alcalinas e de alfa-celulose, pode-se observar que há uma tendência, pois quando aumenta o R18 também aumenta a alfa-celulose. Sabendo que a alfa-celulose pode dar-se como a média do R10 com o R18, é possível visualizar este caso no intervalo de 1 a 3% de carga de peróxido, que quando aumenta o R10, diminui o R18 fazendo com que a alfa-celulose diminuía também.

4.4.2. Efeito da temperatura

Foram realizados diversos ensaios alterando a temperatura, dado que esta afeta a extensão da degradação da pasta celulósica. Estes ensaios tiveram como objetivo ver qual a influência da temperatura, sendo assim, repetiram-se as quantidades de peróxido, subindo a temperatura para os 98°C. A carga de soda cáustica manteve-se nos 1,7% (mNaOH/m_{ps}).

Na tabela 10 seguem-se os resultados das análises obtidas nestes ensaios.

Tabela 10 Resultados obtidos nos ensaios do efeito da temperatura.

Carga de H2O2 (%)	pH	Grau de brancura (%)	η (%)	$\Delta\eta$	R10 (%)	R18 (%)	α -celulose (%)	IK
0		84,41	680		89,3	91,6	89,8	1,7
1	9,3	91,82	600	70	90,5	94,1	91,7	1,2
2	9,7	92,16	510	170	89,7	94,0	91,4	1,3
3	9	92,41	460	220	91,3	94,3	91,4	0,8
4	9	92,55	410	270	86,9	92,9	89,4	1,3

Em seguida apresentam-se os gráficos com os resultados deste conjunto de resultados

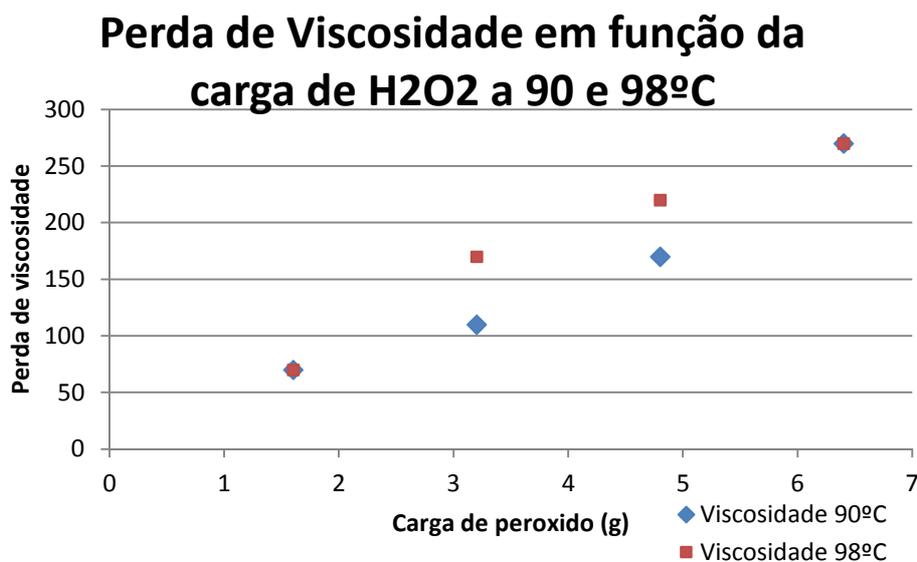


Figura 28 Perda de viscosidade a 90 e a 98°C.

Bem como no caso de temperatura de 90°C, também a esta temperatura, há um aumento do perda de viscosidade com o aumento da carga de peróxido, o que quer dizer que o aumento da temperatura diminui a viscosidade. A 98°C os deltas de viscosidade são ligeiramente superiores aos de 90°C o que quer dizer que houve uma maior degradação das cadeias nestes ensaios.

Abaixo é apresentado o gráfico do grau de brancura.

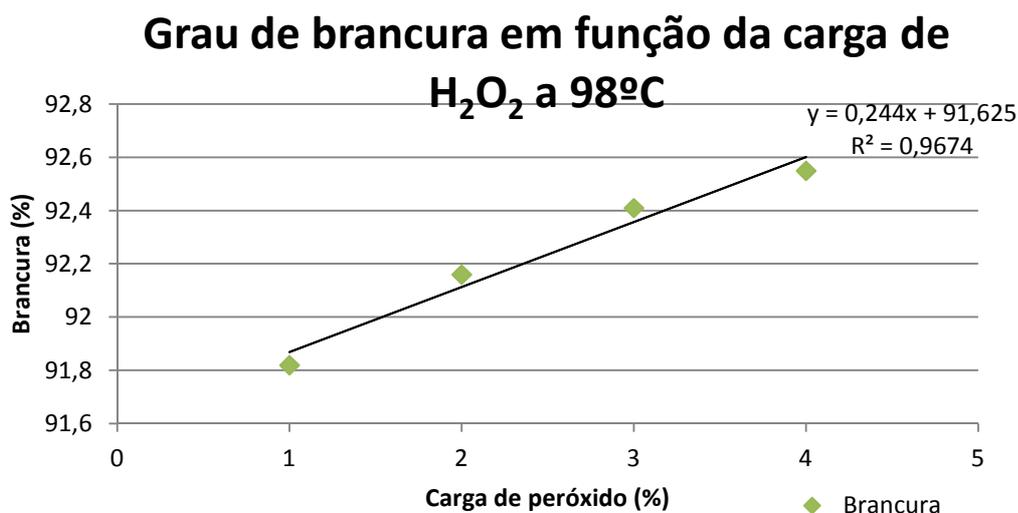


Figura 29 Brancura ISO em função da carga de peróxido a 98°C.

Na figura 29 observa-se tal como na viscosidade que, à medida que se aumenta a carga de peróxido o grau de brancura é maior, sendo o valor mais alto obtido de 92,55%. Temperaturas mais elevadas levam a um aceleração das reações de branqueamento com o peróxido, daí o grau de brancura ter dado valores mais elevados a 98°C sendo as mesmas concentrações de peróxido que a 90°C.

Em termos de viscosidade e de brancura os resultados são mais satisfatórios a temperaturas de 98°C.

R10,R18 e alfa-celulose

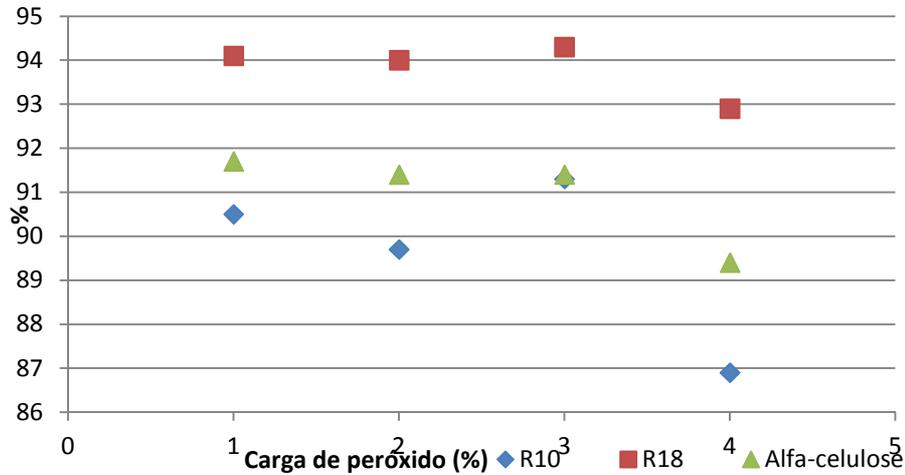


Figura 30 Resistências alcalinas e alfa-celulose em função da carga de peróxido a 98°C.

A R10, R18 e alfa-celulose a 98°C seguem um comportamento idêntico, exceto para 4% de H₂O₂ que a esta temperatura poderá ser uma carga muito elevada levando a uma quebra destes parâmetros pois não haverá tanta degradação de celulose e hemiceluloses.

Alfa-celulose

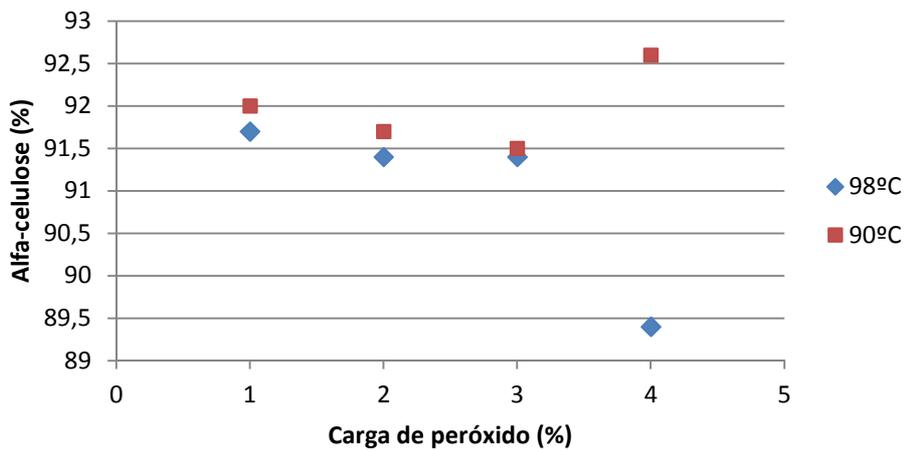


Figura 31 Alfa celulose em função da carga de peróxido a 90 e a 98°C.

Pode-se também observar, através da figura 27, que o teor de alfa-celulose a 98°C desceu significativamente com 4% de H₂O₂, pois houve maior degradação das cadeias, dado que a temperaturas mais elevadas a decomposição do peróxido é maior, sendo a celulose pura presente também menor, não sendo esse o objetivo em pastas solúveis.

4.4.3. Efeito da carga de soda cáustica

A carga de NaOH é outro parâmetro importante que foi estudado. A carga alcalina influencia na deslenhificação da pasta celulósica e na extensão da degradação desta. Nos ensaios anteriores houve algumas descidas de pH significativas o que levou a um ensaio em que se adicionou mais carga de soda cáustica, passando de 1,7% para 2,5 % (mNaOH/m_{ps}). Este ensaio foi realizado a 90°C com uma carga de peróxido de 4% (mH₂O₂/m_{ps}).

Na tabela 11 seguem-se os resultados das análises obtidas neste ensaio.

Tabela 11 Resultados obtidos no ensaio com aumento de soda cáustica.

Carga de H ₂ O ₂ (%)	pH	NaOH (%)	Grau de brancura (%)	η (ml/g)	Δ η	R10 (%)	R18 (%)	α-celulose (%)	IK
4	10,2	2,5	92,16	490	190	89,8	93	90,5	0,9
4	10	1,7	92,47	410	270	90,9	94,6	92,6	0,9

A partir dos resultados deste ensaio podemos concluir, que para as mesmas condições, alterando apenas a % de NaOH, a brancura não foi tão alta e a perda de viscosidade não foi tão significativa. Por outro lado, e como era esperado, a quebra de pH não foi significativa, tendo sido de 0,2, mas mesmo assim o pH final ficou abaixo dos 11, o que superou as nossas expectativas dado que é importante o pH final estar no intervalo de 9,2 e 11,1 para que seja possível dar-se o branqueamento no segundo estágio, pois se este for inferior, a solubilização da lenhina será incompleta (Sixta, 2006; Smook, 2002; Gullishsen, 2000).

A figura 28 ilustra a variação de alfa-celulose quando foi modificada a carga de NaOH de 1,7% para 2,5%

Alfa-celulose vs NaOH

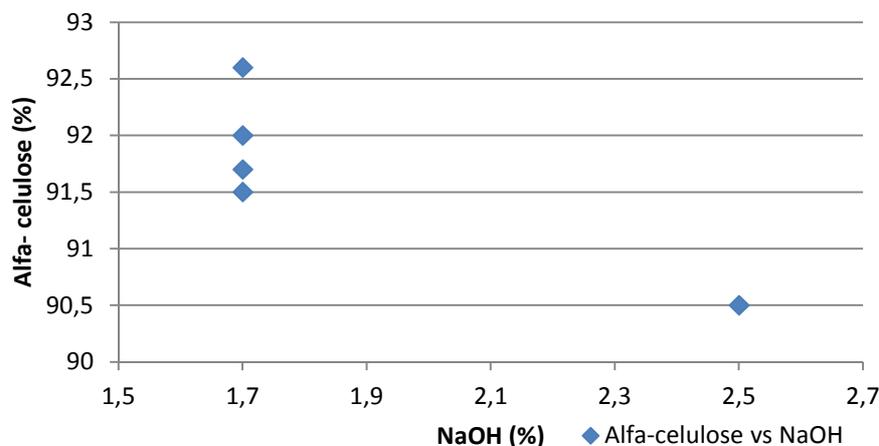


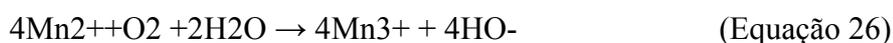
Figura 32 Alfa-celulose em função da carga de NaOH.

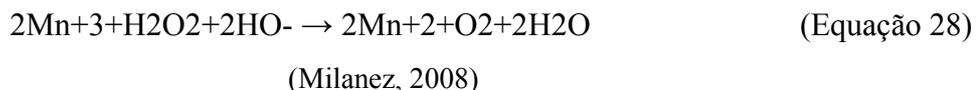
Em termos de carga de NaOH em função da alfa-celulose é possível observar que para a mesma carga de NaOH, 1,7%, a alfa-celulose varia num intervalo de 91,5 a 92,5% e que ao aumentar a carga de NaOH, esta desce ligeiramente, dado que para uma solução mais alcalina a degradação da celulose é maior.

4.4.4. Efeito da carga de sulfato de magnésio

A literatura diz-nos que os iões magnésio favorecem a estabilização do peróxido de hidrogénio através da absorção e incorporação de iões metálicos pelo gel de hidróxido de magnésio. Agem também como protetores junto à macromolécula da celulose ou hemiceluloses sendo capazes de complexar as formas oxidadas de unidades glucopiranosose melhorando a resistência e branqueamento da pasta (Júnior, 1997).

O Mg^{2+} evita que o peróxido seja consumido pelo Mn^{2+} (impedindo que a reação [28] ocorra), porém, não evita que o Mn^{3+} (produzido pelo O_2 na reação [27]) consuma o peróxido (reação[29]).





A adição de sulfato de magnésio na deslenhificação com oxigénio e H_2O_2 é um método efetivo para melhorar a seletividade do estágio tanto para pastas “softwood” quanto “hardwood”. Similaridade entre a química da deslenhificação com oxigénio e extração alcalina reforçada com peróxido de hidrogénio poderia levar à conclusão de que o sulfato de magnésio trabalharia no estágio de extração com peróxido de hidrogénio protegendo a viscosidade da pasta, melhorando a performance do peróxido e reduzindo custos de químicos (Júnior, 1997).

Estes ensaios foram realizados a 90°C com 4% de H_2O_2 ($\text{mH}_2\text{O}_2/\text{m}_{\text{ps}}$) e 1,7% de NaOH ($\text{mNaOH}/\text{m}_{\text{ps}}$). Estes ensaios tiveram por base um estudo já efetuado em que foram testadas várias doses de MgSO_4 para melhoramento da viscosidade e da brancura (Salvador).

Em seguida seguem-se os resultados das análises obtidas nestes ensaios.

Tabela 12 Resultados obtidos nos ensaios com adição de MgSO_4 .

MgSO₄ (%)	pH	Grau de brancura (%)	η (ml/g)	Δη	R10 (%)	R18 (%)	α-celulose (%)	IK (%)
0	10	92,47	410	270	90,9	94,6	92,6	0,9
0,2	10,2	91,43	510	170	90,3	92,7	89,3	1,2
0,4	10,2	91,67	610	70	90,1	93,5	91,9	1
0,6	10	91,56	550	130	88	92,2	88,3	1

Brancura vs MgSO₄

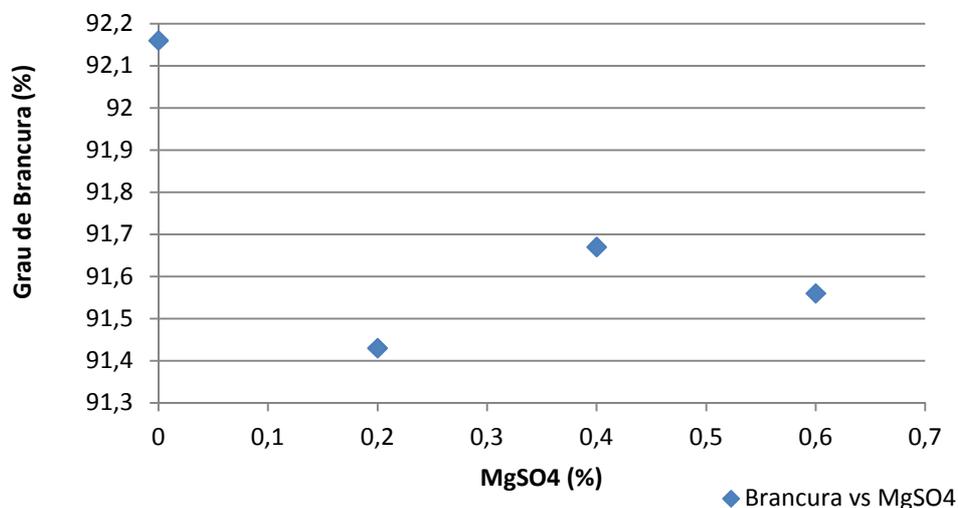


Figura 33 Brancura ISO em função da carga de MgSO₄.

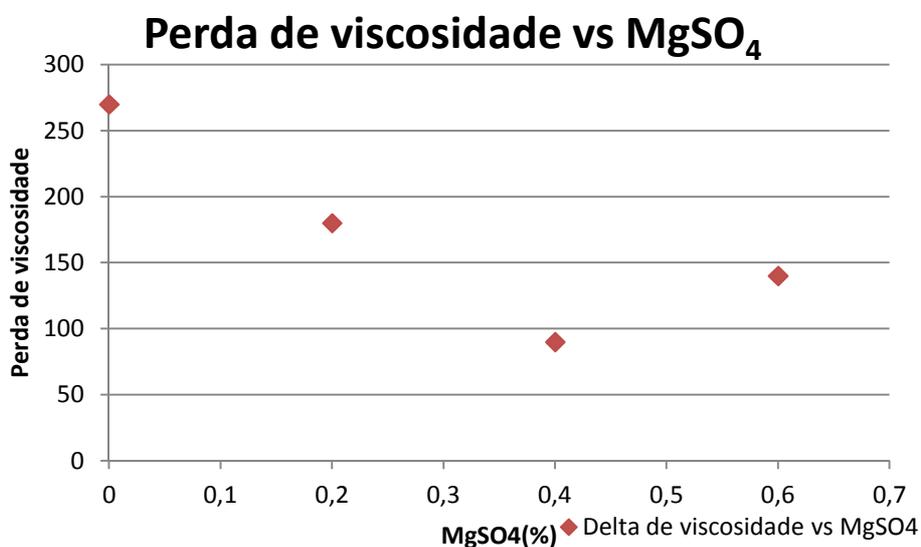


Figura 34 Perda de viscosidade em função da carga de MgSO₄.

A partir das figuras 33 e 34 podemos observar que não existe uma correlação linear, nem em termos de grau de brancura nem em termos de perda de viscosidade. Pois quando se aumenta a quantidade de MgSO₄ a brancura sobe mas a perda de viscosidade cai, como era de esperar, mas por outro lado ao se ter aumentado a carga de MgSO₄ de 0,4 % para 0,6

% a brancura desceu ligeiramente e a perda de viscosidade voltou a subir. Sendo assim, teria sido importante repetir este ensaio de 0,6 % MgSO₄ para verificar efetivamente se era este o acontecimento ou se poderá ter sido um erro laboratorial. Conclui-se assim que destes três ensaios onde se obtém melhores resultados é no ensaio 0,4% pois é o que tem uma melhor brancura, uma perda de viscosidade dentro daquilo que se esperava, tendo viscosidade final dentro dos parâmetros aceitáveis. Este ensaio foi também onde se obteve um melhor resultado de alfa-celulose, de 91,9%.

Em relação às resistências e à alfa-celulose, seguem os seguintes gráficos.

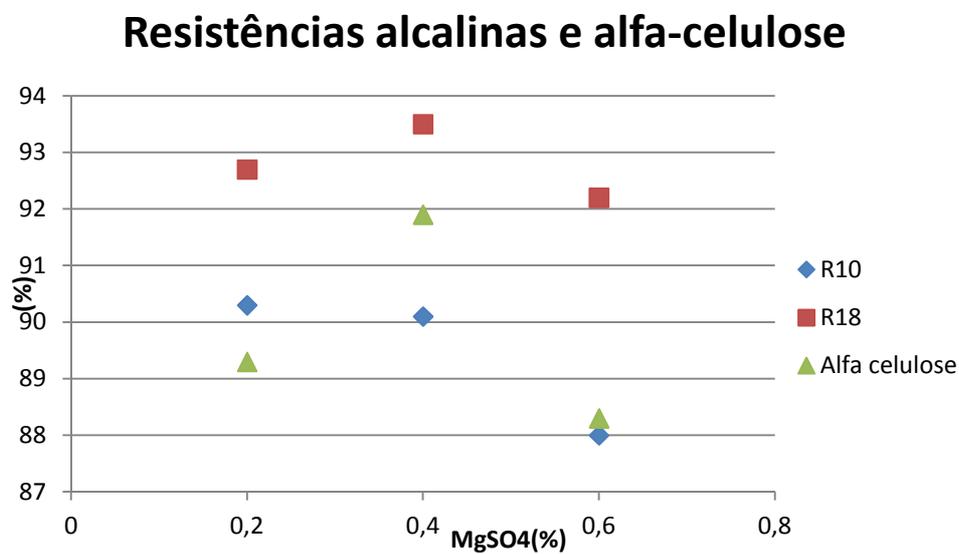


Figura 35 Resistências alcalinas em função da carga de MgSO₄.

O R18 e a alfa-celulose seguem o mesmo comportamento, enquanto a R10 o seu comportamento não segue nenhuma tendência, o que leva a concluir que a adição de MgSO₄ não tem influência direta nestes parâmetros.

5. Conclusão

O trabalho apresentado teve como objetivo a análise das variáveis de processo, em especial do branqueamento, que têm influência na perda de viscosidade da pasta. Tendo sido determinado que uma das variáveis com maior influência era a carga de peróxido de hidrogénio e as condições de operação do segundo estágio de branqueamento.

Tal como indicava o tratamento dos dados processuais e como referido atrás a carga de peróxido de hidrogénio tem uma influência importante na viscosidade final da pasta. O estudo laboratorial permitiu concluir que a perda de viscosidade é diretamente proporcional à carga de peróxido de hidrogénio neste estágio sendo também, como esperado, esta proporcional ao aumento de temperatura.

Também de acordo com as referencias bibliográficas, esta perda de viscosidade é também influenciada pelo pH da reação, tal fato é já descrito na referência Sixta, 2006 , Smook,2002 e Gullishsen, 2000.

Podemos também concluir que o $MgSO_4$ exerce uma função protetora da fibra, sendo esta máxima para dosagens de 0,4%. Relativamente a esta questão deverá ser estudado a razão deste comportamento não esperado para uma concentração de 0,6%.

Os resultados obtidos permitem modelizar a perda de viscosidade em função das condições operacionais no segundo estágio de branqueamento.

6. Referências Bibliográficas

- Altri, página disponível em <http://www.altri.pt/pastadepapel/Caima/>, Altri SGPS S.A., consultado a 17 de Abril de 2013.
- Barrichelo, L., Brito, J., *A utilização da madeira na produção de celulose*, IEPF, circular técnica nº68, Setembro 1979.
- Biermann, C.J., *Handbook of pulping and papermaking*. 2ª ed., Academic Press, San Diego, EUA, 1996.
- Caima, página disponível em <http://idpor.ciceco.ua.pt/Cons%C3%B3rcio/Empresas/CAIMAInd%C3%BAstriadeCelulose/tabid/84/Default.aspx>, consultado a 25 de Fevereiro de 2013.
- Caima- Indústria de Celulose S.A, Customers Gathering - apresentação, Agosto 2013.
- Caima- Indústria de Celulose S.A, Folheto informativo da Caima, 2013.
- Cardoso, M.L., Infoescola, publicado a 27 Dezembro de 2011, <http://www.infoescola.com/compostos-quimicos/celulose/>, consultado a 1 de Março de 2013.
- Carvalho, M.d.G.V.S., *Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas Kraft de Eucalyptus globulus*, Tese de Doutoramento, em

Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra: Coimbra, Portugal. páginas 11-25, 1999.

- Casey James, P., *Pulp and paper: Chemistry and chemical technology*. 3rd ed, ed. J.W.Sons. New York. Volume I, 1980.
- Cosin, L., Por qué se modifican las reservas de combustibles fósiles y qué significa, Miércoles, 2012, página disponível em <http://crashoil.blogspot.pt/2012/03/por-que-se-modifican-las-reservas-de.html>, consultado a 24 de Outubro de 2013.
- Castro, H., *Branqueamento de celulose*, Processos Químicos Industriais II, apresentação, página disponível em <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAVZEAL/processos-quimicos-industriais-2branqueamento> , consultado a 8 de Maio de 2013.
- Christov, L., *Biotechnology in dissolving pulp manufacture* ,TAPPI Pulping Conference Proceedings, Orlando, EUA ,1999.
- Fengel, D., Wegener, G., *Wood Chemistry Ultrastructure Reactions*, W. de Gruyter, Munique, Alemanha, pagina 417, 1983.
- Fernandes, P., Altri- Relatório de Sustentabilidade, página 13, 2011.
- Fischer, K. and I. Schmidt, *Kinetics of cellulose and lignin degradation during the acid bisulfite process and the possibilities for cooking control*. Tappi, página 4, Janeiro 1991.

- Florida Pulp and Paper, página disponível em <http://www.fppaea.org/static.php?contentid=10660>, Association, consultado a 8 de Maio de 2013.
- Foelkel, C.E.B., Zvínakevícius, C., Andrade, M.J.O., *Processo pré-hidrolise kraft para produção de celulose para dissolução a partir de eucalipto*, Belo Oriente: Cenibra, n.p (Série: Pesquisa, 56), 1978.
- Forstall, F., *Industry Trade Summary: wood pulp and waste paper*, United States International Trade Commission Washington DC, EUA, página 39, 2002.
- Grupo Portucel-Soporcel, <http://www.portucelsoporcel.com/pt/group/docs/03.html>, consultado a 10 de Maio de 2013.
- Gullichsen, J. and C.-J. Fogelholm, *Chemical Pulping Papermaking Science and Technology*, ed. J. Gullichsen and H. Paulapuro. Vol. 6A. 2000.
- Honório, J., *O Papel de Portugal no Mundo é maior do que imagina!*, em Congresso das Exportações- Indústria florestal, Grupo Portucel-Soporcel, Santa Maria da Feira, Portugal, 2011.
- Junior, F. and Resende, A., *Otimização no estágio Eop no branqueamento de polpa de eucalipto*, Artigo técnico O papel, Outubro 1997.
- Klock, U., Muniz, G., Hernandez, J., Andrade, A., *Química da Madeira.*, 3ª edição, Curitiba, 2005.
- Santos, S.G.M., *Cinética de formação do aldeído siringico durante a oxidação de*

lenhinosulfonatos com oxigénio em meio alcalino, Departamento de química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.

- Marengo, J.V. et al., *Características físico-químicas de polpas solúveis para usos específico*, RT 048/1983, Guaíba, RIOCELL, 1982.
- Milanez, A., Colodette, J., and Carvalho, A., *Condições ótimas para branquear polpa kraft de eucalipto com uma sequência de três estágios*, Scentia Forestalis, 2008.
- Mimms, A.K., Michael J.;Pyatte, Jeff A.; Wright, Elizabeth E., *Kraft pulping: a compilation of notes*, Tappi Press, Atlanta, EUA, páginas 35-47, 55, 1993.
- Navarro, R., Navarro, F., Tambourgi, E., *Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel*, Revista Ciências & Tecnologia, Julho-Setembro 2007.
- Paiva, R., Dourado, A., Duarte, B., *Abordagem neuro-difusa para modelização de um sistema de branqueamento de pasta de papel*.
- Philipp. P., D'Almeida. M., *Celulose e papel- Tecnologia de fabricação da pasta celulósica.*, 2ª edição., Volume I, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 1988.
- Portucel/Soporcel, página disponível em :
<http://www.portucelsoporcel.com/pt/group/docs/03.html>, Grupo Portucel-Soporcel, Consultado em Abril de 2013
- Quelhas, J., *Tecnologia de celulose e papel I*, Sebenta teórica do professor, Instituto Politécnico de Tomar, 1994-1995.

- Salvador, E., Caldas, P., Manfredi, V., Silva, F., *Utilização de sulfito de magnésio na linha de branqueamento da Bahia Sul.*
- Santos, F.R., *Efeito do teor e estrutura de xilana de pastas brancas de E. Globulus na sua tendência para a hornificação*, Tese de Mestrado, em Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, páginas 28-29, 2005.
- Silva, C., *Análise de Variáveis Processuais do Cozimento ao Sulfito Ácido de E. globulus*, Tese de Mestrado, em Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.
- Siqueira, J., Filho, L., *Branqueamento de polpa kraft de eucalipto - o papel do peróxido de Hidrogénio*, Peróxidos do Brasil Ltda, São Paulo.
- Sixta, H., *Handbook of pulp*, Volume 1, 1ª ed., Weinheim, Alemanha, WILEY-VCH, 2006.
- Sixta, H., Harms, H., Dapia, S., Parajo, J.C., Puls, J., Saake, B., Fink, H.P. and Roder, T., *Evaluation of new organosolv dissolvind pulps. Parte 1: Preparation, analytical characterization and viscose processability.* Cellulose páginas 73-83, 2004.
- Sjöström, E., *Wood chemistry: fundamentals and applications*, 2ª ed., Academic Press, San Diego, EUA, 1993.
- Smook, G.A., *Handbook for pulp & paper technologists*, 3ª ed., Vancouver, Canada: Angus Wilde Publications, páginas 28-177, 2002.

- Suess, H.U., *Pulp bleaching today*, Hubert & Co, Göttingen, Alemanha, páginas 111-129, 2010.
- TAPPI, *Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp* (Reaffirmation of T 203 cm-99), TAPPI- Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, EUA, 2009.
- Wastowski , A., *Branqueamento da pasta celulósica*, Universidade federal de Santa Maria, 2011.
- Woodings, C., *Regenerated cellulose fibres*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Reino Unido, páginas 24-34, 2001.

7. Anexos

I. Tabelas auxiliares para resolução de cálculos

Tabela 13 $[\eta]^*C$ para diferentes valores de viscosidade relativa.

η_{rel}	0,0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
1,0	0,000	0,010	0,020	0,030	0,040	0,049	0,059	0,069	0,078	0,088
1,1	0,097	0,107	0,116	0,125	0,134	0,144	0,153	0,162	0,171	0,180
1,2	0,189	0,198	0,207	0,216	0,224	0,233	0,242	0,250	0,259	0,268
1,3	0,276	0,285	0,293	0,302	0,310	0,318	0,326	0,335	0,343	0,351
1,4	0,359	0,367	0,375	0,383	0,391	0,399	0,407	0,415	0,423	0,431
1,5	0,438	0,446	0,454	0,462	0,469	0,477	0,484	0,492	0,499	0,507
1,6	0,514	0,522	0,529	0,537	0,544	0,551	0,558	0,566	0,573	0,580
1,7	0,587	0,594	0,601	0,608	0,615	0,622	0,629	0,636	0,643	0,650
1,8	0,657	0,664	0,671	0,678	0,684	0,691	0,698	0,705	0,711	0,718
1,9	0,725	0,731	0,738	0,744	0,751	0,757	0,764	0,770	0,777	0,783
2,0	0,790	0,796	0,802	0,809	0,815	0,821	0,827	0,834	0,840	0,846
2,1	0,852	0,858	0,865	0,871	0,877	0,883	0,889	0,895	0,901	0,907
2,2	0,913	0,919	0,925	0,931	0,937	0,943	0,949	0,954	0,960	0,966
2,3	0,972	0,978	0,983	0,989	0,995	1,001	1,006	1,012	1,018	1,023
2,4	1,029	1,035	1,040	1,046	1,051	1,057	1,062	1,068	1,073	1,079
2,5	1,084	1,090	1,095	1,101	1,106	1,111	1,117	1,122	1,127	1,133
2,6	1,138	1,143	1,149	1,154	1,159	1,164	1,170	1,175	1,180	1,185
2,7	1,190	1,196	1,201	1,206	1,211	1,216	1,221	1,226	1,231	1,236
2,8	1,241	1,246	1,251	1,256	1,261	1,266	1,271	1,276	1,281	1,286
2,9	1,291	1,296	1,301	1,306	1,310	1,316	1,320	1,325	1,330	1,335
3,0	1,339	1,344	1,349	1,354	1,358	1,363	1,368	1,373	1,377	1,382
3,1	1,387	1,391	1,396	1,401	1,405	1,410	1,414	1,419	1,424	1,428
3,2	1,433	1,437	1,442	1,446	1,451	1,455	1,460	1,464	1,469	1,473
3,3	1,478	1,482	1,487	1,491	1,496	1,500	1,504	1,509	1,513	1,517
3,4	1,522	1,526	1,531	1,535	1,539	1,544	1,548	1,552	1,556	1,561
3,5	1,565	1,569	1,573	1,578	1,582	1,586	1,590	1,595	1,599	1,603
3,6	1,607	1,611	1,615	1,620	1,624	1,628	1,632	1,636	1,640	1,644
3,7	1,648	1,653	1,657	1,661	1,665	1,669	1,673	1,677	1,681	1,685
3,8	1,689	1,693	1,697	1,701	1,705	1,709	1,713	1,717	1,721	1,725
3,9	1,729	1,732	1,736	1,740	1,744	1,748	1,752	1,756	1,760	1,764
4,0	1,767	1,771	1,775	1,779	1,783	1,787	1,790	1,794	1,798	1,802
4,1	1,806	1,809	1,813	1,817	1,821	1,824	1,828	1,832	1,836	1,839
4,2	1,843	1,847	1,851	1,854	1,858	1,862	1,865	1,869	1,873	1,876
4,3	1,880	1,884	1,887	1,891	1,894	1,898	1,902	1,905	1,909	1,912
4,4	1,916	1,920	1,923	1,927	1,930	1,934	1,937	1,941	1,944	1,948
4,5	1,952	1,955	1,959	1,962	1,966	1,969	1,973	1,976	1,979	1,983
4,6	1,986	1,990	1,993	1,997	2,000	2,004	2,007	2,010	2,014	2,017
4,7	2,021	2,024	2,028	2,031	2,034	2,038	2,041	2,044	2,048	2,051
4,8	2,054	2,058	2,061	2,064	2,068	2,071	2,074	2,078	2,081	2,084
4,9	2,088	2,091	2,094	2,098	2,101	2,104	2,107	2,111	2,114	2,117
5,0	2,120	2,124	2,127	2,130	2,133	2,137	2,140	2,143	2,146	2,149
5,1	2,153	2,156	2,159	2,162	2,165	2,168	2,172	2,175	2,178	2,181
5,2	2,184	2,187	2,191	2,194	2,197	2,200	2,203	2,206	2,209	2,212
5,3	2,215	2,219	2,222	2,225	2,228	2,231	2,234	2,237	2,240	2,243
5,4	2,246	2,249	2,252	2,255	2,258	2,261	2,264	2,267	2,270	2,273
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

η_{max}	0,0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
6,0	2,422	2,425	2,427	2,430	2,433	2,436	2,439	2,441	2,444	2,447
6,1	2,450	2,452	2,455	2,458	2,461	2,463	2,466	2,469	2,472	2,475
6,2	2,477	2,480	2,483	2,485	2,488	2,491	2,494	2,496	2,499	2,502
6,3	2,504	2,507	2,510	2,512	2,515	2,518	2,521	2,523	2,526	2,529
6,4	2,531	2,534	2,537	2,539	2,542	2,545	2,547	2,550	2,552	2,555
6,5	2,558	2,560	2,563	2,566	2,568	2,571	2,573	2,576	2,579	2,581
6,6	2,584	2,587	2,589	2,592	2,594	2,597	2,599	2,602	2,605	2,607
6,7	2,610	2,612	2,615	2,617	2,620	2,623	2,625	2,628	2,630	2,633
6,8	2,639	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	2,723	2,725	2,727	2,730	2,732
7,2	2,735	2,737	2,739	2,742	2,744	2,747	2,749	2,752	2,754	2,756
7,3	2,759	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	2,873	2,878	2,880	2,882	2,885	2,887	2,889	2,891	2,894	2,896
7,9	2,899	2,900	2,903	2,905	2,907	2,909	2,911	2,914	2,916	2,918
8,0	2,920	2,923	2,925	2,927	2,929	2,932	2,934	2,936	2,938	2,940
8,1	2,943	2,945	2,947	2,949	2,951	2,954	2,956	2,958	2,960	2,962
8,2	2,964	2,967	2,969	2,971	2,973	2,975	2,978	2,980	2,982	2,984
8,3	2,986	2,988	2,991	2,993	2,995	2,997	2,999	3,001	3,003	3,006
8,4	3,008	3,010	3,012	3,014	3,016	3,018	3,020	3,023	3,025	3,027
8,5	3,029	3,031	3,033	3,035	3,037	3,040	3,042	3,044	3,046	3,048
8,6	3,050	3,052	3,054	3,056	3,058	3,061	3,063	3,065	3,067	3,069
8,7	3,071	3,073	3,075	3,077	3,079	3,081	3,083	3,085	3,087	3,090
8,8	3,092	3,094	3,096	3,098	3,100	3,102	3,104	3,106	3,108	3,110
8,9	3,112	3,114	3,116	3,118	3,120	3,122	3,124	3,126	3,128	3,130
9,0	3,132	3,134	3,136	3,138	3,140	3,142	3,144	3,147	3,149	3,151
9,1	3,153	3,155	3,157	3,159	3,161	3,163	3,165	3,166	3,168	3,170
9,2	3,171	3,174	3,176	3,178	3,180	3,182	3,184	3,186	3,188	3,190
9,3	3,192	3,194	3,196	3,198	3,200	3,202	3,204	3,206	3,208	3,210
9,4	3,212	3,214	3,216	3,218	3,220	3,222	3,223	3,225	3,227	3,229
9,5	3,231	3,233	3,235	3,237	3,239	3,241	3,243	3,245	3,247	3,249
9,6	3,250	3,252	3,254	3,256	3,258	3,260	3,262	3,264	3,266	3,268
9,7	3,270	3,271	3,273	3,275	3,277	3,279	3,281	3,283	3,285	3,287
9,8	3,288	3,290	3,292	3,294	3,296	3,298	3,300	3,302	3,303	3,305
9,9	3,307	3,309	3,311	3,313	3,315	3,316	3,318	3,320	3,322	3,324
η_{max}	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
10	3,326	3,344	3,363	3,381	3,399	3,416	3,434	3,452	3,469	3,487
11	3,504	3,521	3,538	3,554	3,571	3,588	3,604	3,620	3,636	3,653
12	3,669	3,684	3,700	3,716	3,731	3,747	3,762	3,777	3,792	3,807
13	3,822	3,837	3,852	3,866	3,881	3,895	3,910	3,924	3,938	3,952
14	3,966	3,980	3,994	4,008	4,021	4,035	4,048	4,062	4,075	4,088
15	4,101	4,115	4,128	4,141	4,153	4,166	4,179	4,192	4,204	4,217

II. Exemplos de cálculo

- **Teor de matéria seca, %:**

Dados:

$$M_{\text{capsula}} = 30.0242 \text{ g}$$

$$M_{\text{capsula+amostra seca}} = 32.0471 \text{ g}$$

$$M_{\text{capsula+amostra tq}} = 32.2409 \text{ g}$$

$$M_{\text{amostra seca}} = 2.0229 \text{ g}$$

$$M_{\text{amostra tq}} = 2.2167 \text{ g}$$

$$TMS = \frac{m_{\text{pasta seca}}}{m_{\text{antes da secagem}}} \times 100 = \frac{2.0229}{2.2167} \times 100 = 91.3\% \quad (\text{Equação 29})$$

$$\text{Teor de matéria seca} = 91.3 \%$$

- **Viscosidade intrínseca, ml/g:**

Dados:

$$h = 0,116$$

$$\text{tempo médio} = 87,84 \text{ s}$$

$$c = \text{amostra seca} / 50 \text{ ml} = 0.2468 / 50 = 0.004936$$

$$\eta_{\text{razao}} = \frac{\eta}{\eta_0} = h \times t = 0.116 \times 87.84 = 10.19 \quad (\text{Equação 30})$$

A partir do valor da razão de viscosidade, obteve-se, a partir da tabela 13, presente no anexo, o valor do produto $[\eta] \times c$, sendo este de 3.363.

Assim;

$$[\eta] = \frac{[\eta] \times c}{c} = \frac{3.363}{0.004936} = 681 \text{ ml/g} \quad (\text{Equação 31})$$

Os valores de viscosidade arredondam-se às unidades, sendo assim o resultado de 680 ml/g.

- **Resistência alcalina a soluções com 10% e 18% de NaOH, %:**

Dados:

Para determinar R_{10} ,

$$\begin{array}{llll} v_2 - 50.72 \text{ ml} & N - 0.1000N & A - 10\text{ml} & W - 0.4687 \text{ g} \\ v_1 - 43.38 \text{ ml} & & & \end{array}$$

$$S, \% = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 6,85 \times 10}{A \times W} = \frac{(50.72 - 43.38) \times 0.100 \times 6.85 \times 10}{10 \times 0.4687} = 10,73 \quad (\text{Equação 32})$$

A resistência, é calculada através da solubilidade, sendo dada pela equação...

$$R, \% = 100 - S = 100 - 10,73 = 89,3\% \quad (\text{Equação 33})$$

Para determinar R_{18} ,

$$\begin{array}{llll} v_2 - 50.80 \text{ ml} & N - 0.1000N & A - 10\text{ml} & W - 0.46896 \text{ g} \\ v_1 - 45,02\text{ml} & & & \end{array}$$

$$S, \% = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 6,85 \times 10}{A \times W} = \frac{(50.80 - 45,02) \times 0.100 \times 6.85 \times 10}{10 \times 0.4696} = 8,43 \quad (\text{Equação 34})$$

A resistência, é calculada através da solubilidade, sendo dada pela equação 35.

$$R, \% = 100 - S = 100 - 8,43 = 91,6\% \quad (\text{Equação 35})$$

- **Determinação do teor de α -celulose, %:**

Dados:

$V_{\text{branco SFA}} - 50,4 \text{ ml}$

$V_{\text{filtrado}} - 25 \text{ ml}$

$V_{\text{filtrado SFA}} - 41,66 \text{ l}$

$M_{\text{pasta pesada}} - 1,5011 \text{ g}$

$N_{\text{SFA}} - 0,100 \text{ N}$

Teor seco- 31,1%

$$\begin{aligned} \text{Teor de } \alpha - \text{celulose}(\%) &= \frac{(V_{\text{branco SFA}} - V_{\text{filtrado de SFA}}) \times N_{\text{SFA}} \times 20 \times 6,85}{V_{\text{filtrado}} \times m_{\text{pasta pesada}} \times \text{teor seco}} = \\ &= \frac{(50,4 - 41,66) \times 0,100 \times 20 \times 6,85}{25 \times 1,5011 \times 31,1} = 89,8\% \quad (\text{Equação 36}) \end{aligned}$$

- **Exemplo de cálculo de quantidade de pasta e de reagentes a adicionar no ensaio de branqueamento**

Exemplo:

Ensaio Temperatura a 90°C,

1% de H₂O₂ e 3,4% de NaOH

Consistência= 30,3%

Como se quer que no fim a consistência seja de 8%;

100 g TQ -----30,3 g secas

X ----- 80 g secas x= 264,03 g TQ → quantidade de pasta TQ a adicionar ao frasco

- Em termos de H_2O_2 , a 1%

$$80 \times \frac{1}{100} \times 2 = 1,6 \text{ g de } H_2O_2 \quad (\text{Equação 37})$$

É multiplicado por 2 pois o peróxido estava a 50%.

- Em termos de NaOH, 3,4%

$$\frac{3,4}{100} \times 80 = 2,72 \text{ g de } NaOH \quad (\text{Equação 38})$$

Assim, a quantidade de água será;

$$1000 - (264,03 - 80) - 2,72 - 1,6 = 811,15 \text{ g de } H_2O \quad (\text{Equação 39})$$

Nota: Este relatório encontra-se escrito com o novo acordo ortográfico.