



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Ana Rita Almeida Tavares

ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ELEMENTOS NÃO-  
PROCESSUAIS NAS CONDIÇÕES DE  
BRANQUEAMENTO DE PASTAS KRAFT DE  
EUCALIPTO

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado na área científica de Engenharia Química orientada pela Professora Doutora Margarida Maria João de Quina e pela Doutora Carolina Tavares Pinheiro, e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

fevereiro 2020



Ana Rita Almeida Tavares

# ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ELEMENTOS NÃO- PROCESSUAIS NAS CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO DE PASTAS KRAFT DE EUCALIPTO

Dissertação submetida ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

## **Orientadores:**

Prof. Doutora Margarida Maria João de Quina

Doutora Carolina Tavares Pinheiro

## **Financiamento:**

Este trabalho foi realizado no âmbito do Projeto Inpactus - Produtos e Tecnologias Inovadores a Partir do Eucalipto, Projeto No. 21874, financiado pelo Portugal 2020 através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), no âmbito do COMPETE 2020 n° 246/AXIS II/2017

fevereiro de 2020

1 2  9 0

UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Cofinanciado por:



UNIÃO EUROPEIA  
Fundo Europeu  
de Desenvolvimento Regional



# Agradecimentos

A realização deste trabalho teve a contribuição de diversas pessoas a quem estou profundamente agradecida.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer às minhas orientadoras, Prof. Doutora Margarida Quina e Doutora Carolina Pinheiro por todo o apoio, disponibilidade, incentivo, orientação e partilha de conhecimentos, essenciais para a conclusão deste trabalho.

À Andreia Santos pela colaboração prestada na leitura de amostras no equipamento de absorção atómica.

Ao Dr. Rodrigo Silva, que desde o início me incentivou e apoiou para chegar até aqui. Mostrou-me que desistir não era opção.

Aos meus amigos, que me ajudaram nesta etapa e fizeram do meu percurso académico memorável. Obrigada Rute Marques e Eliana Fernandes por acreditarem sempre nas minhas capacidades, mas acima de tudo pela vossa amizade e por serem um grande apoio.

Aos meus pais, a quem devo tudo o que sou hoje. Graças a eles estou prestes a concluir mais uma etapa. Estou muito grata pelo apoio incondicional, pela paciência e por estarem sempre comigo nos bons e nos maus momentos.

Um agradecimento especial ao Hélio Ochoa, ele que sempre acreditou em mim e me fez acreditar que era possível quando estava menos bem.

Obrigada!



## Resumo

A acumulação de elementos não processuais (NPE) no processo de branqueamento de pasta é uma das principais razões que limita a redução no consumo de água através do fecho dos circuitos internos na indústria da pasta e papel. A presente dissertação teve como objetivo estudar o comportamento de partição dos NPE entre a fibra e a fase líquida, através de processos de adsorção para diferentes condições de operação no branqueamento. Para este efeito, caracterizaram-se algumas pastas provenientes de diferentes estágios do branqueamento: pasta crua (denominada BSW), pré-deslenhificada com oxigénio (p-O<sub>2</sub>), recolhida antes do primeiro estágio com dióxido de cloro (b-D0), após a extração alcalina (Eop) e totalmente branqueada (D2). Os NPE foram quantificados nestas pastas, tendo sido avaliado o seu comportamento de partição nas pastas p-O<sub>2</sub> e D2. As condições de operação utilizadas foram escolhidas de acordo com as tipicamente utilizadas no processo de branqueamento.

Assim, caracterizaram-se as pastas quanto à concentração de NPE, sendo o cálcio o elemento em maior concentração. Posteriormente, realizou-se uma lavagem ácida de forma a remover todos os NPE, de modo a simplificar o sistema a utilizar nos testes de adsorção. A eficiência da lavagem ácida foi superior a 90% para todos os NPE. Determinou-se a concentração de grupos carboxílicos por titulação potenciométrica. Ao longo dos estágios de branqueamento, verificou-se que os grupos carboxílicos variam entre 144,0 e 26 mmol/kg OD.

Para o estudo do comportamento de partição entre a fibra e o filtrado numa suspensão foram realizados ensaios de adsorção, para os quais se avaliou o efeito da concentração de cálcio, da temperatura e do tipo de pasta. Observou-se que a capacidade de adsorção aumenta com a concentração de adsorvato, para concentrações de cálcio de 500 e 3000 mg/kg OD, indicando que as pastas p-O<sub>2</sub> e D2 têm sítios ativos suficientes para adsorver praticamente todo o cálcio presente. Relativamente ao efeito da temperatura (60 e de 80 °C), ambas as pastas mostraram comportamentos de adsorção semelhantes, não sendo esta variável determinante.

Para avaliar o comportamento de equilíbrio entre o cálcio e a pasta, foram determinadas as isotérmicas de adsorção a pH 4, 7 e 10. A isotérmica de Freundlich é a que melhor descreveu os dados experimentais a pH 4 e 7. No entanto, a isotérmica de Langmuir foi melhor no ajuste dos dados obtidos a pH 10, cuja capacidade máxima de adsorção foi de 8,25 mg/g.

Com os estudos anteriores foi possível conhecer o comportamento da adsorção de cálcio em sistemas monocomponente. Contudo, no branqueamento, o cálcio encontra-se na presença de outros NPE, havendo competição pelos sítios ativos. Assim, aumentou-se a força iónica do

sistema adicionando NaCl à suspensão, e avaliando a adsorção cálcio na presença de sódio. A partir dos resultados inferiu-se que a adsorção de cálcio na pasta diminui significativamente na presença de sódio.

Para determinar o tempo necessário para o processo atingir o equilíbrio foram realizados estudos cinéticos, e concluiu-se que ao fim de 1 h o sistema atinge o equilíbrio. Os dados cinéticos, foram modelados através de equações de 1ª e 2ª ordem. Contudo, o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta o melhor ajuste.

Globalmente, os estudos realizados neste trabalho, permitiram concluir que o pH é a variável com maior relevância na adsorção de NPE, o qual varia significativamente ao longo dos vários estágios de branqueamento. Estas variações afetam a quantidade de NPE adsorvidos e, por sua vez, o potencial de precipitação nas instalações de branqueamento de pasta de papel.

**Palavras-chave:** Branqueamento; elementos não processuais; pasta de papel; cálcio; adsorção.

## Abstract

The accumulation of non-process elements (NPE) in various stages of bleaching is one of the main reasons why the pulp and paper industry is unable to reduce water consumption by completely closing its internal circuits. This dissertation aimed to study the partition behaviour of NPE between the fibre and the filtrate through adsorption processes for different bleaching operating conditions. Thus, pulp from different bleaching stages was characterized: raw pulp (called BSW), pre-delignified with oxygen (p-O2), pre-delignified with oxygen (p-O2), collected before the first stage with chlorine dioxide (b-D0), after alkaline extraction (Eop) and fully bleached (D2). The NPE in the pulp were quantified. After that, the partition behaviour between the fibre and the filtrate in a suspension was studied through adsorption processes for p-O2 and D2 pulps. The operating conditions were chosen according to the ones in the bleaching process.

The characterization of the pulps showed that calcium is the metallic element with the highest concentration. Then, pulps were acid washed to remove all NPE and quantify the capacity of adsorption. The efficiency of acid washing was over 90% for all NPE. The concentration of carboxylic group was determined by potentiometric titration. Throughout the bleaching stages, the fibre load decreased since the carboxylic groups change between 144,0 and 26 mmol/kg OD.

The partition behaviour between the fibre and the liquid in the suspension was assessed through adsorption tests. In these tests, the effect of calcium concentration, temperature and the type of pulp were evaluated. Then, it was observed that the adsorption capacity increases for calcium concentrations between 500 and 3000 mg/kg OD, indicating that p-O2 and D2 pulps have enough active sites to adsorb almost all the calcium present. Regarding the studies on the effect of temperature (60 and 80 °C) both pastes showed similar adsorption behaviour.

The adsorption isotherms for calcium were obtained at pH 4, 7 and 10. The Freundlich isotherm described the experimental data at pH 4 and 7, while the Langmuir isotherm was the best fit for data at pH 10, whose maximum adsorption capacity was 8,2523 mg/g.

In order to understand the calcium adsorption in the presence of other NPE, the ionic strength of the system was increased by adding NaCl. From these results, it was possible to conclude that the calcium adsorption capacity in the paste decreases with the increase of Na concentration.

From the kinetic results, it was observed that after one hour the system reaches the equilibrium. To describe the adsorption kinetics, data were fitted by two kinetic models. The pseudo-second-order model was the best to fit data.

Summarizing, this work showed that pH is the most relevant variable in the adsorption of NPE, which varies significantly over the various bleaching stages. These variations affect the amount of NPE adsorbed and the accumulation of these elements in the process units.

**Keywords:** Bleaching; non-process elements; paper pulp; calcium; adsorption;

# Índice

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	iii
Abstract.....	v
Índice de Figuras .....	ix
Índice de Tabelas .....	xi
Acrónimos .....	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Motivação .....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Estrutura da dissertação .....	2
2. Fundamentos teóricos.....	3
2.1. Produção de pasta de papel .....	3
2.1.1. Química da madeira.....	3
2.1.2. Processo de fabrico da pasta de papel .....	5
2.1.3. Branqueamento.....	7
2.2. Elementos não processuais .....	12
2.3. Processo de adsorção .....	14
2.4. Adsorção em descontínuo .....	17
2.4.1. A pasta como adsorvente.....	18
2.4.2. Isotérmicas de adsorção.....	20
2.4.3. Modelos cinéticos.....	21
3. Estado da arte .....	25
3.1. Caracterização das amostras de pasta .....	25
3.2. Estudos de adsorção.....	27
4. Materiais e métodos .....	31
4.1. Materiais .....	31
4.1.1. Pasta de papel .....	31
4.1.2. Reagentes.....	32
4.2. Métodos .....	32
4.2.1. Preparação de amostras .....	32
4.2.2. Quantificação de elementos não processuais.....	33

4.2.3.	Quantificação dos grupos funcionais .....	34
4.2.4.	Estudos de adsorção .....	36
4.2.5.	Estudos cinéticos.....	36
4.2.6.	Análise estatística.....	37
5.	Resultados e discussão.....	39
5.1.	Caracterização das pastas kraft.....	39
5.1.1.	Eficiência da lavagem ácida.....	40
5.1.2.	Determinação dos grupos funcionais .....	40
5.2.	Ensaio de adsorção.....	43
5.2.1.	Efeito da concentração de cálcio.....	43
5.2.2.	Efeito da temperatura .....	44
5.2.3.	Efeito do tipo de pasta.....	45
5.2.4.	Isotérmicas de equilíbrio.....	46
5.2.5.	Efeito da força iônica .....	48
5.2.6.	Estudos cinéticos.....	49
6.	Conclusões e trabalhos futuros .....	51
	Referências bibliográficas.....	53

# Índice de Figuras

Figura 2.1 - Exemplos de estruturas típicas para: a) Celulose, b) Hemiceluloses e c) Lenhina...	4
Figura 2.2 - Processo de fabrico da pasta de papel.....	6
Figura 2.3 - Esquema do sistema de lavagem em contra-corrente na linha de branqueamento ECF:ODOED1D2.....	12
Figura 2.4 – Origem dos NPE em fábricas kraft de pasta de papel.....	12
Figura 2.5 - Representação esquemática do processo de adsorção num adsorvente.....	14
Figura 2.6 - Representação esquemática de um processo de adsorção descontínua (a) $t=0$ ; (b) $t=t_{\text{equilíbrio}}$ .....	17
Figura 2.7 - Interação dos NPEs nos grupos funcionais das fibras.....	18
Figura 4.1 - Linha da fibra e respetivos estágios de onde foram retiradas as diferentes amostras de pasta.....	31
Figura 4.2 - Esquema de um espectrofotómetro de absorção atómica com atomizador de chama.....	34
Figura 4.3 - Metrohm Titrando 905.....	34
Figura 4.4 - Método gráfico para determinar a concentração dos grupos carboxílicos.....	35
Figura 5.1 - Pastas recolhidas na linha da fibra do complexo da Figueira da Foz.....	39
Figura 5.2 - Curvas de titulação das amostras de pasta e do branco.....	41
Figura 5.3 - Representação de $pK_a$ em função do grau de dissociação para as pastas em estudo.....	41
Figura 5.4 - Capacidade de adsorção de cálcio em função do pH nas pastas (a) p-O2 e (b) D2 (Consistência = 5%, $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ).....	43
Figura 5.5 - Capacidade de adsorção de cálcio em função da temperatura ( $C(a)=500\text{ mg/kg OD}$ ; $C(b)=3000\text{ mg/kg OD}$ ; Consistência = 5%; p-O2).....	44
Figura 5.6 - Capacidade de adsorção de cálcio em função do tipo de pasta: (a) $500\text{ mg/kg OD}$ , (b) $3000\text{ mg/kg OD}$ (Consistência = 5%; $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ).....	45
Figura 5.7 - Isotérmica de adsorção para o cálcio e ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich (Pasta p-O2; Consistência = 1%; $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ): (a) $\text{pH}=4$ ; (b) $\text{pH}=7$ ; (c) $\text{pH}=10$ .....	46
Figura 5.8 - Capacidade de adsorção de cálcio em função da força iónica: 0,1 e 0,5 M (Consistência = 5%; $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ; pasta p-O2).....	48

Figura 5.9 - Cinética de adsorção para pH inicial 4 e para uma concentração inicial de cálcio de 2,85 mg/g (Consistência = 5%; T = 60 °C; pasta p-O2).....49

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Composição elementar da madeira.....	3
Tabela 2.2 - Composição química das madeiras folhosas .....	4
Tabela 2.3 - Descrição dos reagentes utilizados no branqueamento DEopDEpD .....	8
Tabela 2.4 - Condições típicas de operação na pré-deslenhificação com oxigénio .....	9
Tabela 2.5 - Condições típicas de operação nos estágios D0, D1 e D2 .....	10
Tabela 2.6 - Condições típicas de operação no estágio E1 e E2 .....	11
Tabela 2.7 - Impactos dos principais ENP no processo kraft.....	13
Tabela 3.1 - Estudo da composição de inorgânicos presentes numa pasta kraft antes e após a lavagem ácida e eficiência da mesma. ....	25
Tabela 3.2 - Características de diferentes pastas.....	26
Tabela 3.3 - Estudos realizados sobre adsorção de NPE em pasta de papel.....	27
Tabela 3.4 - Estudos de adsorção de cálcio em pasta de papel com o ajuste de isotérmicas.....	28
Tabela 3.5 - Estudos de cinética de adsorção de cálcio por parte da pasta de papel.....	29
Tabela 4.1 - Lista de reagentes usados nos ensaios experimentais.....	32
Tabela 5.1 - Quantidade de Ca, Na, Mg e K presentes nas pastas tal qual.....	39
Tabela 5.2 - Concentração de Ca, Na, Mg e K presentes na pasta BSW e percentagem de remoção dos mesmo após a lavagem ácida.....	40
Tabela 5.3. Retas de regressão relativas à Figura 5.3 e respetivos $R^2$ .....	42
Tabela 5.4. Valores obtidos para cada o grupo carboxílico presente nas pastas em estudo.....	42
Tabela 5.5 - Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e Freundlich para pH=4,7 e 10.....	47
Tabela 5.6 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção.....	50



## Acrónimos

AD	<i>Air dry</i>
AOX	<i>Adsorbable organic halogens</i>
BSW	<i>Brown stock washer</i>
b-D0	Pasta obtida após pré-deslenhificação com dióxido de cloro
D	Estágio de branqueamento com dióxido de cloro
DTPA	<i>Diethylenetriaminepentaacetic acid</i>
E	Extração alcalina
ECF	<i>Elemental chlorine free</i>
EDTA	<i>Ethylenediamine tetraacetic acid</i>
Eop	Estágio de extração com oxigénio e/ou peróxido de hidrogénio
Ep	Estágio de extração com peróxido de hidrogénio
FAAS	<i>Flame atomic absorption spectroscopy</i>
NPE	<i>Non-process element</i>
OD	<i>Over dry</i>
p-O2	Pasta obtida após estágio de deslenhificação com oxigénio
TCF	<i>Totally chlorine free</i>



# 1. Introdução

## 1.1. Motivação

A água é fundamental para todas as formas de vida no planeta Terra e provavelmente o único recurso natural que está relacionado com todos os aspectos da nossa civilização. Dada a sua importância, o consumo de água doce nas indústrias tem recebido cada vez mais atenção pelo aspecto ambiental relevante que representa, e uma vez que este recurso é finito e está a diminuir em diversas zonas (Moreira et al., 2011). O consumo de água na indústria da pasta e do papel depende da dimensão e tecnologia das empresas, variando em média entre 25 e 50 m<sup>3</sup> por tonelada de produto produzido que corresponde a um valor próximo em termos de consumo de água. Havendo já unidades abaixo dos 20 m<sup>3</sup>/ADt (Machado, 2015). A etapa do branqueamento é responsável por 45 a 60% desse consumo (Rabelo et al., 2001).

Nos últimos 30 anos, o grupo The Navigator Company reduziu o consumo específico de água em cerca de 80%. Hoje em dia, a quantidade de água necessária para produzir uma tonelada de pasta de papel é de 21,4 m<sup>3</sup>/t. Há três décadas rondava os 100 m<sup>3</sup>/t (The Navigator Company, 2019). Da quantidade de água necessária para o processo produtivo, 82% é devidamente tratada e devolvida ao ambiente (The Navigator Company, 2017).

As fábricas modernas de celulose tendem a aplicar processos mais limpos e amigos do ambiente, através do fecho dos seus circuitos internos de água, o que implica a reciclagem e a reutilização de correntes. A etapa do branqueamento é a maior fonte de efluente dentro do processo kraft. Assim, reduzir a produção de águas residuais através da reutilização parcial ou total dos filtrados do branqueamento reduz significativamente o consumo deste bem essencial (Doldán et al., 2011; Moreira et al., 2011). No entanto, a minimização do consumo de água através da reciclagem e/ou reutilização de filtrados, resulta na acumulação simultânea de elementos não processuais (NPE) nas pastas e nos respetivos filtrados. A acumulação de NPE no processo pode ter uma influência negativa neste, devido ao aparecimento de incrustações (precipitados) e ao aumento do consumo de reagentes químicos no branqueamento (Doğan & Güniz, 2004). Estes elementos podem entrar no processo através da madeira, da água e dos produtos químicos.

## **1.2.Objetivos**

Este trabalho pretende caracterizar diferentes pastas de papel de processos kraft e quantificar os NPE nelas presentes. Para além disso, pretende-se estudar o seu comportamento de partição dos NPE entre a fibra e o líquido numa suspensão de pasta resultante de processos de adsorção, para diferentes condições típicas do branqueamento. Assim, a influencia de diversas variáveis será estudada, designadamente a temperatura, o pH e a força iónica. Será considerado a adsorção em sistemas mono e multicomponente. Os resultados de equilíbrio e cinéticos serão descritos através de modelos comuns para este efeito. Este estudo é importante para melhorar o consumo de água no branqueamento em fábricas de pasta, uma vez que permite um melhor fecho dos ciclos internos e avaliação da acumulação de NPE na reciclagem de filtrados na indústria da pasta e do papel.

## **1.3.Estrutura da dissertação**

Esta dissertação encontra-se dividida em seis capítulos. No Capítulo 1 faz-se um enquadramento à necessidade de redução do consumo de água em fábricas de produção de pasta e papel e os problemas associados e indicam-se os objetivos da tese. O Capítulo 2 descreve a produção da pasta e do papel com destaque às condições do processo kraft, assim como à caracterização da sua matéria-prima, as fontes de NPE e os seus efeitos no processo de produção da pasta de papel. Abordam-se, ainda, os processos de adsorção e os diferentes modelos para descrever as isotérmicas de equilíbrio e as cinéticas, assim como para descrever o adsorvente. No Capítulo 3 faz-se o estado-da-arte relativamente à caracterização de diferentes pastas de papel, assim como o efeito das diferentes condições de operação em ensaios de adsorção. No Capítulo 4 são descritos os materiais e métodos adotados, que possibilitaram este estudo. No Capítulo 5 apresentam-se os resultados experimentais resultantes dos ensaios realizados, a sua análise e discussão. Por fim, no Capítulo 6 encontram-se as principais conclusões e propostas de trabalhos futuros.

## 2. Fundamentos teóricos

### 2.1. Produção de pasta de papel

O conhecimento da composição e estrutura química dos componentes da madeira, assim como das suas transformações durante a produção da pasta de papel é fundamental para definir e otimizar as condições processuais, reduzir os custos de produção e o impacto ambiental, e aumentar a qualidade do produto final (Martins, 2008).

#### 2.1.1. Química da madeira

A madeira é um dos biomateriais mais abundantes e usados no mundo. É um material fibroso, cuja composição química varia consoante a parte da árvore (raiz, caule ou ramo), o tipo de madeira (resinosas ou folhosas), a localização geográfica, o clima e as condições do solo (Winandy e Rowell, 1984). A madeira é um material orgânico, possuindo na sua constituição diversos compostos de carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto, e enxofre, bem como alguns elementos associados a compostos inorgânicos (e.g. Na, K, Ca, Mg, Si, etc.) essenciais para o metabolismo das células. A composição elementar típica da madeira é indicada na Tabela 2.1 (Koch, 2006).

**Tabela 2.1.** Composição elementar típica da madeira.

<b>Elemento</b>	<b>Quantidade (%)</b>
<b>Carbono</b>	49
<b>Hidrogénio</b>	6
<b>Oxigénio</b>	44
<b>Azoto</b>	< 1
<b>Inorgânicos</b>	<< 1

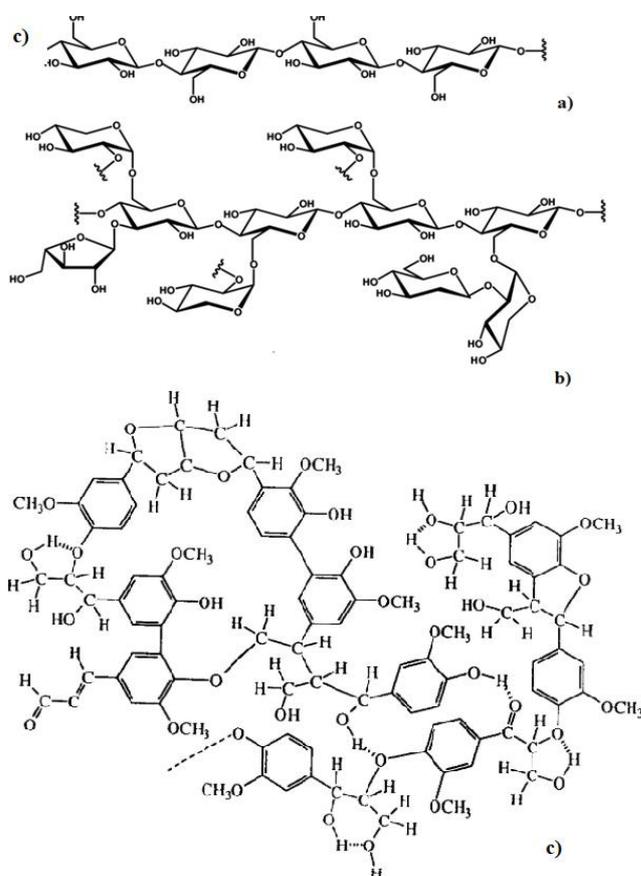
Estes elementos formam os três constituintes mais importantes da madeira: celulose, hemiceluloses e lenhina (Koch, 2006). As proporções podem variar significativamente entre espécies e dentro das espécies, dependendo das condições de crescimento, idade, disponibilidade de nutrientes no solo e eficiência nutricional (Gullichsen et al., 1999).

As fábricas de pasta de papel em Portugal têm como principal matéria-prima o *Eucalyptus globulus*. Trata-se de uma folhosa (*hardwood*) cuja sua composição química percentual, em relação ao seu peso seco, encontra-se na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2.** Composição química das madeiras folhosas (Gullichsen et al., 1999).

Componentes	Hardwood (%)
<b>Celulose</b>	42-49
<b>Hemicelulose</b>	23-34
<b>Lenhina</b>	20-26
<b>Inorgânicos</b>	0,2-0,8

Uma visão simplificada da estrutura macroscópica da madeira é que as moléculas de celulose formam fibras, e a lenhina funciona como uma cola entre as fibras (Sjostrom, 1993). As hemiceluloses têm várias funções importantes, incluindo funcionarem como material de suporte, formarem ligações entre os hidratos de carbono e a lenhina, e estarem covalentemente ligadas à estrutura da lenhina (Sjostrom, 1993). Tanto a celulose quanto as hemiceluloses são polissacarídeos, também conhecidos como hidratos de carbono, que formam longas cadeias de moléculas de açúcar. As principais diferenças entre a celulose e as hemiceluloses é a sua constituição em açúcares e a presença de cadeias laterais contendo ácidos carboxílicos nas hemiceluloses, tal como ilustrado na Figura 2.1. Outra diferença importante entre esses dois tipos de polissacarídeos é o peso molecular médio (Pettersen, 1984).



**Figura 2.1** - Exemplos de estruturas típicas para: a) Celulose, b) Hemiceluloses, e c) Lenhina.

A celulose tem uma estrutura polimérica, cujo grau de polimerização médio pode atingir os 10.000. As fibras de celulose são constituídas por cadeias lineares, sem ramificações, em que a ligação de várias moléculas de celulose resultam em zonas altamente cristalinas (Pettersen, 1984;Sjostrom, 1993).

As hemiceluloses diferem da celulose, sendo mais complexas por apresentarem ausência de cristalinidade devido à sua baixa massa molecular, assim como à sua ramificação irregular e curta. Além disto, são constituídas essencialmente por cinco açúcares diferentes: glicose, xilose, galactose, arabinose e manose. O seu grau de polimerização varia entre 150-200. (Gullichsen et al., 1999; Pettersen, 1984). As hemiceluloses são constituídas por vários grupos funcionais, sendo os de maior relevância os grupos hidroxilo e carboxilo. Estes últimos são facilmente ionizáveis. A presença destes grupos implica que as características das fibras, quando suspensas em soluções aquosas, sejam afetadas por fatores como o pH, a temperatura e a natureza do contra-íão (Carvalho, 1999).

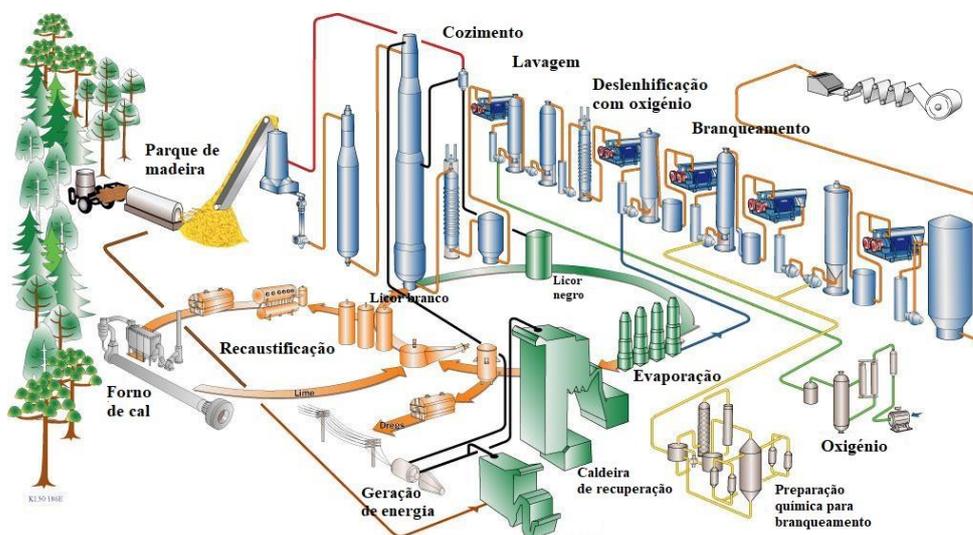
O terceiro componente principal da madeira é a lenhina, cuja constituição é significativamente diferente dos hidratos de carbono. A lenhina é um polímero fenólico, altamente polimerizado, com uma estrutura reticulada tridimensional complexa, formada por ligações éter (C-O-C) e carbono-carbono (C-C). Possui um elevado grau de aromaticidade, apresentando uma natureza hidrofóbica (Gullichsen et al., 1999). Como consequência, é impossível remover a lenhina das fibras de madeira por simples lavagem com água. A separação química das fibras, por meio da remoção e/ou degradação da lenhina é uma tarefa bastante complexa, denominada por cozimento químico (Sundman, 2008).

### **2.1.2. Processo de fabrico da pasta de papel**

Ao longo do século XIX foram desenvolvidas tecnologias para separação da celulose da madeira na indústria da pasta e do papel, mas o processo dominante usado a nível mundial é o processo kraft, também conhecido por processo ao sulfato. São produzidas cerca de 130 milhões de toneladas por ano de pasta kraft em todo o mundo, representando cerca de 80% da pasta produzida (Fernández-Rodríguez et al., 2018).

O processo kraft fornece uma pasta de elevada resistência mecânica devido à sua capacidade de deslenhificação e possui um eficiente ciclo de recuperação de energia e de produtos químicos

(Bajpai, 2010). Este processo de produção divide-se em três partes: cozimento, ciclos de recuperação de químicos e branqueamento, tal como ilustrado na Figura 2.2.



**Figura 2.2** - Processo de fabricação da pasta de papel (adaptado de Lindgren, 2015).

O cozimento kraft envolve a digestão de aparas de madeira cuja finalidade consiste em degradar e solubilizar os constituintes não celulósicos da madeira e separar as fibras. O cozimento é efetuado em digestores, a uma temperatura entre 145 °C e 170 °C e a uma pressão de cerca de 8 bar (Fernández-Rodríguez et al., 2018; Gullichsen et al., 1999). Nesta etapa, as aparas são misturadas com um licor de cozimento (licor branco) durante 1 a 3 h. O licor é constituído por uma solução aquosa de sulfureto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e pequenas quantidades de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) que restam do processo de recuperação química, a um pH acima de 12 (Biermann, 1996; Sjostrom, 1993).

No final do cozimento obtém-se a pasta crua, que é posteriormente crivada e lavada. A crivagem tem por objetivo remover da pasta os nós e separar as lascas de madeira que não foram cozidas (incozidos), sendo recuperados e enviados novamente para os digestores. A lavagem permite remover da pasta os materiais orgânicos e inorgânicos dissolvidos no licor (Fernández Rodríguez et al., 2018; Júnior & Brito, 2008).

O licor residual é denominado por licor negro, seguindo após a lavagem e separação para uma bateria de evaporadores onde é concentrado e enviado para a caldeira de recuperação. Pretende-se recuperar a energia através da queima da matéria orgânica presente no licor negro e recuperar os químicos utilizados no cozimento (Fernández-Rodríguez et al., 2018). A matéria inorgânica

recuperada (*smelt*), rica em sais de sódio, cálcio, entre outros, dissolve-se no filtrado da caustificação, dando origem ao licor verde. Este, por sua vez, é tratado com hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), na instalação de caustificação para a transformação do carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) em hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), conseguindo-se assim regenerar o licor branco para o cozimento (Saturnino, 2012). Nesta operação, são formadas lamas de carbonato de cálcio, que é separado, lavado, espessado e convertido novamente em óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) no forno de cal de forma a fechar o ciclo do cálcio.

### 2.1.3. Branqueamento

O branqueamento é um processo químico aplicado às pastas com o principal objetivo de aumentar o nível de brancura. Deste modo, torna-se necessário eliminar as substâncias presentes na pasta responsáveis pela sua coloração, tais como a lenhina, os extratáveis residuais e os agentes cromóforos. Os componentes coloridos da pasta são degradados e dissolvidos e/ou descoloridos num processo multi-estágio (Grace e Malcolm, 1989; Pinheiro, 2014). Tal não pode acontecer num só estágio porque resultaria na degradação significativa dos polissacarídeos (Gullichsen et al., 1999; Pinheiro, 2014). Assim, é benéfico a aplicação de pequenas quantidades de reagentes em estágios sucessivos, pois para além de permitir alcançar brancuras mais elevadas, não afeta de forma tão significativa a qualidade da pasta.

O branqueamento pode ser isento de cloro elementar, podendo recorrer a compostos clorados (*elemental chlorine free* – ECF) ou totalmente isentos de cloro (*totally chlorine free* – TCF) (Silva, 2016). A sequência ECF utiliza o dióxido de cloro, que é um composto tóxico, corrosivo e potencialmente explosivo, devendo ser produzido no local. Na sua reação com a lenhina origina alguma quantidade de cloro elementar, que por sua vez promove a formação de dioxinas e compostos organoclorados. Estes últimos são resistentes à biodegradação, e possuem efeitos tóxicos, mutagénicos e carcinogénicos. Por isso, a sua presença nos efluentes (AOX – *Adsorbable Organic Halogen*) faz com que algumas indústrias optem por usar a sequência TCF (Carvalho, 1999). Ainda assim, a sequência ECF é a mais usada ao nível industrial em virtude da sua elevada seletividade, de preservar a qualidade das pastas, permitir uma elevada brancura e pureza das mesmas (Carvalho, 1999).

Tendo em consideração a perigosidade e a toxicidade dos AOX, resultantes do uso de dióxido de cloro, os primeiros estágios são tipicamente uma continuação do processo de deslenhificação da etapa do cozimento, cujo objetivo é a remoção seletiva da lenhina residual. Esta remoção promove a redução significativa da quantidade de dióxido de cloro nas etapas seguintes

(Gullichsen et al., 1999). Os últimos estágios, são etapas oxidativas que eliminam os grupos cromóforos e impurezas de forma a obter um elevado grau de brancura (Pinheiro, 2014). Em suma, a utilização de um ou dois estágios de oxigénio (O ou O/O) seguidos de quatro estágios do tipo D-Eop-D-D ou D-Eop-D-P são recomendados para garantir brancuras superiores a 90% ISO com reversões inferiores a 2% ISO (Colodette et al., 2005).

Na The Navigator Company, no complexo industrial da Figueira da Foz, é utilizada a sequência de branqueamento DEopDEpD, onde Eop corresponde à extração com Oxigénio ( $O_2$ ) e Peróxido de Hidrogénio ( $H_2O_2$ ) (Silva, 2016). Os principais reagentes utilizados em sequências de branqueamento deste género encontram-se descritos na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3.** Reagentes utilizados no branqueamento DEopDEpD (Hortal et al., 2008; Gullichsen et al., 1999).

	<b>Notação</b>	<b>Função</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Dióxido de cloro (<math>ClO_2</math>)</b>	D	Oxida, branqueia e solubiliza a lenhina.	Eleva a brancura sem degradar a pasta; boa eliminação de partículas.	Produção local; dispendioso; formação de organoclorados; corrosivo; explosivo.
<b>Peróxido de hidrogénio (<math>H_2O_2</math>)</b>	P	Oxida e branqueia a lenhina.	Fácil de usar; baixo custo de capital.	Dispendioso; má eliminação de partículas; perda de resistência da pasta.
<b>Oxigénio (<math>O_2</math>)</b>	O	Oxida e solubiliza a lenhina.	Baixo custo; permite enviar o efluente isento de cloro para a recuperação.	Requer equipamento dispendioso; pode causar perda de viscosidade.
<b>Hidróxido de sódio (<math>NaOH</math>)</b>	E	Hidrolisa as clorolenhinas; solubiliza a lenhina.	Baixo custo; Económico.	Escurece a pasta.

As sequências do branqueamento podem ser divididas em duas partes: deslenhificação e branqueamento (Grace e Malcolm, 1989).

### **Pré-deslenhificação com oxigênio**

A deslenhificação com oxigênio tem como objetivo principal remover a maior parte da lenhina residual da pasta crua e tem pouca ação de branqueio (Grace e Malcolm, 1989). Neste estágio é removido 80 a 85% da lenhina, sendo assim considerado a continuação da deslenhificação iniciada no cozimento (Carvalho, 1999). Na Tabela 2.4 encontram-se as condições típicas de operação deste mesmo estágio.

**Tabela 2.4.** Condições típicas de operação na pré-deslenhificação com oxigênio (Júnior e Brito, 2008).

	<b>Estágio O</b>
<b>Carga O<sub>2</sub> (kg/t)</b>	20 – 24
<b>Deslenhificação (%)</b>	40 – 50
<b>Temperatura (°C)</b>	40 – 60
<b>Tempo (min)</b>	50 – 60
<b>Consistência (%)</b>	10 – 14
<b>Pressão à entrada (kPa)</b>	7 – 8
<b>Pressão à saída (kPa)</b>	4,5 – 5,5

Seguidamente, a pasta segue para os outros estágios de branqueamento, onde se pretende essencialmente aumentar a brancura, passando esta a ser a variável chave (Grace e Malcolm, 1989).

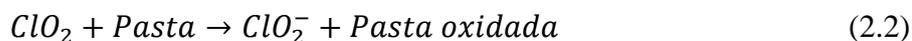
### **Branqueamento com dióxido de cloro**

Nas reações que ocorrem durante o branqueamento, formam-se clorato e hipoclorito e as proporções desses elementos dependem do pH e da quantidade de lenhina na pasta. A formação destes iões influencia o resultado final do branqueamento pois, a brancura ideal é obtida quando a soma de clorato e clorito é mínima. Assim, é importante encontrar condições que sejam menos favoráveis à formação de clorato e mais favoráveis à destruição da lenhina, com a mínima formação de material orgânico clorado (Hortal et al., 2008; Gullichsen et al., 1999; Suess, 2010).

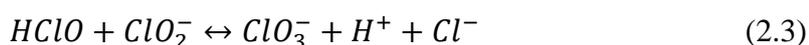
O dióxido de cloro ( $ClO_2$ ) degrada-se ao reagir com a pasta e forma outros compostos organoclorados, com iões clorato ( $ClO_3^-$ ), cloreto ( $Cl^-$ ), clorito ( $ClO_2^-$ ), ácido hipocloroso (HClO), assim como cloro molecular (Silva, 2016). Em meio ácido, o  $ClO_2$  é reduzido a iões cloreto ( $Cl^-$ ), como descrito na Eq. (2.1).



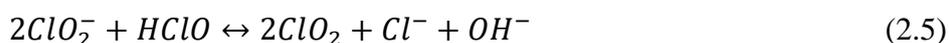
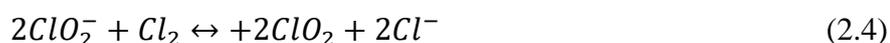
O dióxido de cloro começa por reagir com a pasta, transferindo um eletrão para formar o ião clorito ( $ClO_2^-$ ), Eq. (2.2).



Ao reagir com a lenhina, formam-se iões clorito ( $ClO_2^-$ ), assim como ácido hipocloroso ( $HClO$ ), que se podem combinar e formar o ião clorato ( $ClO_3^-$ ), Eq. (2.3).



O ião clorito pode ser reduzido a dióxido de cloro, através das Eqs. (2.4) e (2.5).



O dióxido de cloro fornece à pasta elevada brancura, pureza, e estabilidade da brancura. As condições típicas para as etapas de  $ClO_2$  são apresentadas na Tabela 2.5.

**Tabela 2.5.** Condições típicas de operação nos estágios D0, D1 e D2 (Gullichsen et al., 1999; Martins, 2004).

	<b>D0</b>	<b>D1</b>	<b>D2</b>
<b>Carga <math>ClO_2</math> (%<math>Cl_{act}</math>)</b>	0,1 – 0,2 IK pasta crua	0,4-0,6 mIK pasta estágio E <sub>1</sub> (cargas D1/D2=2/1 - 3/1)	
<b>pH final</b>	1,5 – 2,5	3,5 – 5,0	3,5 – 5,0
<b>Temperatura (°C)</b>	40 – 60	55 – 75	60 – 85
<b>Tempo (min)</b>	30 – 80	120 – 240	120 – 240
<b>Consistência (%)</b>	10 – 15	10 – 15	10 – 13
<b>Pressão (atm)</b>	1	1	1

### **Extração Alcalina**

A extração alcalina tem como objetivo a dissolução e remoção dos compostos solúveis, como a lenhina clorada e oxidada, provenientes do tratamento ácido anterior numa solução aquosa de NaOH. Consequentemente, a brancura da pasta no estágio subsequente é potenciada, sendo necessário menor quantidade de reagentes para atingir o nível de brancura desejado. Neste

estágio não ocorre uma degradação significativa das fibras, mantendo-se as propriedades mecânicas da pasta.

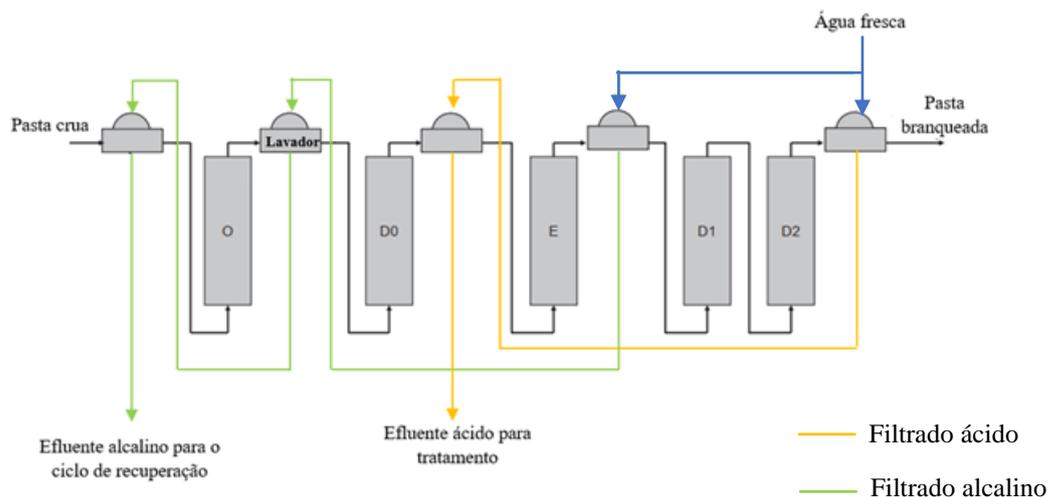
A extração pode ser complementada adicionando oxidantes como oxigénio e/ou peróxido de hidrogénio (estágios E<sub>O</sub>, E<sub>P</sub> ou E<sub>OP</sub>), o que aumenta a ionização dos grupos fenólicos da lenhina e a sua solubilização. Desta forma, os produtos da reação podem ser retirados da pasta por lavagem antes do estágio de branqueamento seguinte, o que reduz a carga de ClO<sub>2</sub> nos subsequentes estágios D.

O primeiro estágio de extração alcalina, E<sub>1</sub>, é considerado mais exigente do que o segundo estágio, E<sub>2</sub>, tendo em conta que tem maior quantidade de lenhina para remover (Gullichsen et al., 1999; Suess, 2010). Na Tabela 2.6 encontram-se as condições típicas de operação dos estágios E.

**Tabela 2.6.** Condições típicas de operação no estágio E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub> (Grace e Malcolm, 1989; Gullichsen et al., 1999).

	<b>E1 (E, EO ou EOP)</b>	<b>E2 (E ou EP)</b>
<b>Carga NaOH (%)</b>	1,0 – 3,0	0,5 – 1,0
<b>Carga O<sub>2</sub> (%)</b>	0,0 – 0,6	0,0
<b>Carga H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%)</b>	0,0 – 0,4	0,0 – 0,4
<b>pH final</b>	10,5 – 11,0	10,5 – 11,0
<b>Temperatura (°C)</b>	60 – 70	80 - 110
<b>Tempo (min)</b>	60 – 90	60 - 90
<b>Consistência (%)</b>	10 – 15	10 - 15
<b>Pressão (atm)</b>	1	1

A sequência ECF permite diminuir o consumo de água através do fecho parcial do ciclo, conforme ilustrado na Figura 2.3. Neste exemplo, a água fresca é adicionada nos estágios ácidos e básicos no final da linha de branqueamento, sendo os filtrados sequencialmente reciclados para estágios anteriores, onde a pasta tem uma maior concentração de impurezas. Assim, o filtrado alcalino (a verde) é reciclado da extração alcalina (E) para o lavador da deslenhificação de oxigénio (O) e depois para o lavador da pasta crua, sendo finalmente enviado para o ciclo de recuperação. Quanto ao filtrado ácido (a laranja), este é reciclado do lavador do último estágio (D2) para o D0 e depois enviado para tratamento. Desta forma, é realizada uma lavagem em contra-corrente, intervalada entre os circuitos ácidos e alcalinos (Huber et al., 2014).

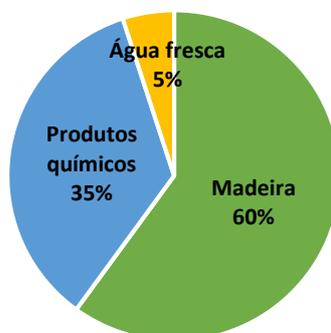


**Figura 2.3** - Esquema do sistema de lavagem em contra-corrente na linha de branqueamento ECF: OD0ED1D2.

O filtrado ácido do processo de branqueamento não é reciclado para a linha da pasta crua devido ao seu elevado teor de cloro. Este serve como purga de NPE da linha da fibra, sendo enviado para o sistema de tratamento de efluentes da fábrica (Bryant, 1996).

## 2.2. Elementos não processuais

Um grande número de elementos químicos que entram na fábrica, mas que não possuem função operacional em termos na obtenção de pasta são normalmente denominados por elementos não processuais (NPE). Estes são introduzidos nas fábricas de pasta de eucalipto principalmente através das aparas da madeira, dos produtos químicos utilizados assim como através da água doce. Destas três fontes, a madeira é a principal fonte de NPE na fábrica, de acordo com a Figura 2.4 (Rabelo et al., 2001).



**Figura 2.4.** Origem dos NPE em fábricas kraft de pasta de papel.

Como consequência das preocupações ambientais e das mudanças legislativas, existe uma tentativa em diminuir significativamente o uso de água fresca nos processos da celulose durante as últimas décadas (Martins, 2008). Esta redução passa por um menor consumo de água fresca através do fecho das correntes do processo e da reciclagem dos licores, cujo objetivo final é uma produção sustentável de pasta e papel, tendo-se assim uma fábrica em equilíbrio ecológico com a natureza (Ulmgren, 1997).

Um sistema com um elevado grau de fecho, favorece a acumulação de diversos elementos, designadamente: potássio, cloro, magnésio, manganês, bário, ferro, silício, alumínio, cobre, fósforo, crómio e zinco. Os níveis elevados destes NPE, em linhas da fibra fechadas, afetam o processo kraft (Ulmgren, 1997). Na Tabela 2.7 encontram-se os impactos negativos causados pela acumulação de NPE durante a reciclagem dos filtrados no branqueamento, que motivam o desenvolvimento de processos de remoção. Estes, deve reduzir os danos causados pelos NPE, sem colocar em causa a qualidade da pasta (Doldán et al., 2011).

**Tabela 2.7.** Impactos dos principais NPE no processo kraft (Rabelo et al., 2001; Ulmgren, 1997)

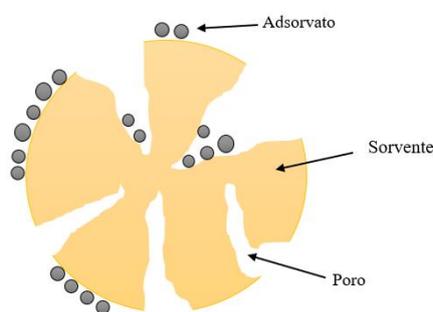
<b>Elementos não processuais</b>	<b>Impactos negativos</b>
<b>Mn, Fe, Cu</b>	Decomposição do peróxido de hidrogénio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ); Aumento do consumo de produtos químicos.
<b>K, Cl</b>	Corrosão dos equipamentos e tubulações.
<b>Ca, Al, Si, Ba, Mg, Mn</b>	Incrustações.
<b>Mn, Si</b>	Problemas de filtração na lavagem da lama da cal; Dificuldades de sedimentação nos clarificadores do licor.
<b>P, Mn, Al, Si</b>	Aumento da carga de inertes no ciclo de cal; Aumento do risco de corrosão.

Ao longo de todo o processo de produção de pastas kraft estes elementos interagem entre si e com a pasta. Os catiões podem ligar-se aos sítios ativos livres presentes nas hemiceluloses e na lenhina, tais como os grupos carboxílicos, fenólicos, urónicos, entre outros. Podem também formar sais metálicos de baixa solubilidade, que em determinadas condições do processo (concentração de sais, força iónica temperatura, pH, etc.) originam a formação de precipitados, conduzindo aos impactos negativos descritos na Tabela 2.7 (Frederick et al., 1997). Estas

interações são o principal objeto de estudo do presente trabalho, sendo descritas em maior detalhe no Capítulo 3.

### 2.3. Processo de adsorção

A adsorção é uma operação unitária de transferência de massa que envolve o contacto de uma fase sólida com uma fase fluida. A fase sólida possui partículas porosas (adsorvente) e o adsorvato acumula-se na interface do adsorvente (Keller e Staudt, 2005), conforme representado na Figura 2.5.



**Figura 2.5** - Representação esquemática do processo de adsorção num adsorvente.

A migração do adsorvato da fase líquida para a fase sólida tem como força motriz a diferença de concentração entre as diferentes fases, até se alcançar o equilíbrio entre a quantidade de adsorvato ligado no adsorvente e a quantidade de adsorvato restante na solução (Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Do Nascimento et al., 2014). Quando o adsorvato presente na fase líquida atinge a superfície da fase sólida, é criado um campo de forças que atrai e prende as moléculas constituintes do adsorvato. O tempo que estas ficam ligadas à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é adsorvida, ou seja, trata-se de uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas.

A adsorção pode ser classificada de acordo com o tipo de interação que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato: adsorção química (quimiosorção) e a adsorção física (fisiosorção) (Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Do Nascimento et al., 2014). Na adsorção química ocorre uma transferência de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, sendo esta transferência de alta energia, variando de 40 a 800 kJ/mol. Consequentemente, a dessorção é difícil, o que torna a quimiosorção irreversível. A adsorção química ocorre por ligações iônicas ou covalentes, caso

contrário, se não se observar nenhuma troca de elétrons, está-se perante uma adsorção física. Neste caso, as energias de adsorção são baixas, variando de 5 a 40 kJ/mol, sendo assim a dessorção reversível. A adsorção física ocorre por diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de *Van der Waals*, que prendem fisicamente o adsorvato ao adsorvente (Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

A distinção entre estas duas classes de adsorção não é clara e, por vezes, os dois processos são descritos por princípios típicos de adsorção física. A adsorção química ocorre apenas nos sítios ativos, sendo muito específica. Nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos que consigam adsorver quimicamente o adsorvato, assim como nem todas as moléculas que constituem o adsorvato podem ser adsorvidas quimicamente, apenas aquelas que têm a capacidade de se ligarem ao sítio ativo. Já a adsorção física, pode ocorrer em toda a superfície sólida, não sendo específica (Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Do Nascimento et al., 2014)

### **Fatores que influenciam o processo de adsorção**

Existem vários fatores que podem influenciar a capacidade adsorção sendo eles: a área superficial específica, as características do adsorvente e do adsorvato e as condições operacionais (concentração inicial de soluto, temperatura, pH da solução, velocidade de agitação e o tempo de contacto, assim como a força iónica) (Do Nascimento et al., 2014; Martins, 2004). Seguidamente são descritos os fatores mais relevantes para este trabalho.

#### *Concentração inicial de soluto*

Quanto maior a concentração inicial de soluto, maior é a quantidade adsorvida na superfície do adsorvente. À medida que se aumenta a concentração do soluto, mais saturada fica a superfície do adsorvente, atingindo-se a um dado momento, o equilíbrio de adsorção. De forma a determinar a quantidade máxima de soluto que um adsorvente consegue adsorver deve fixar-se a velocidade de agitação, temperatura e pH e variar unicamente a concentração inicial de soluto.

#### *Temperatura*

O aumento da temperatura favorece a difusão das moléculas na camada externa e nos poros internos do adsorvente, alterando assim a velocidade de adsorção. A variação da temperatura

pode ter um efeito positivo ou negativo na capacidade de adsorção, dependendo se se trata de um processo exotérmico ou endotérmico.

#### *pH da solução*

O pH determina a carga livre da superfície do adsorvente assim como as interações electroestáticas existentes entre o adsorvente e o adsorvato. A adsorção de espécies químicas na pasta kraft é altamente dependente do pH (Duong et al., 2005), pois este processo tem lugar nos grupos ácidos e básicos presentes na pasta. A concentração destes grupos influencia a capacidade de adsorção das espécies químicas que se encontram suspensão de pasta (Vieira, 2000). Para além de influenciar a adsorção, o pH também pode conduzir à precipitação de espécies químicas na pasta (Martins, 2004) e mesmo de espécies não adsorvidas, o que experimentalmente é difícil de diferenciar (Lindsay, 2001).

#### *Tempo de contacto*

Para atingir o equilíbrio químico é necessário um determinado tempo de contacto, embora este seja dependente da cinética de adsorção. Por norma, nos instantes iniciais da adsorção, o gradiente de concentração é elevado, mas a um dado instante começa a diminuir até se atingir o equilíbrio químico.

#### *Força iónica*

Estudos sistemáticos têm mostrado que o efeito da adição de eletrólitos sobre os equilíbrios de adsorção é independente da natureza química do eletrólito, mas depende da força iónica ( $I$ ) (Bygrave, 1997). É de esperar que a adsorção de iões seja menor para valores maiores de força iónica, devido à competição entre iões pelos sítios ativos e também pela diminuição da sua atividade (Pierangeli et al., 2001). A força iónica ( $I$ ) está relacionada com a concentração total de eletrólitos, de acordo com a Eq. (2.6).

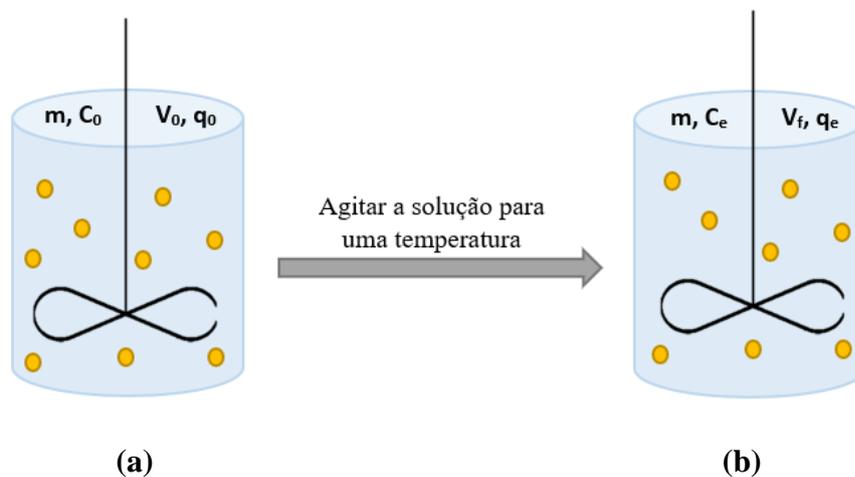
$$I = \frac{1}{2} \sum_j m_j z_j^2 \quad (2.6)$$

em que,  $m_j$  representa as concentrações molares de espécies dos iões (mol/L) e  $z_j$  correspondem às suas cargas.

## 2.4. Adsorção em descontínuo

Existem algumas configurações operacionais para o processo de adsorção. Contudo, a adsorção em descontínuo e a adsorção em leito fixo são as configurações mais comuns. A adsorção em descontínuo é a abordagem a ser utilizada neste trabalho. Esta configuração é útil para avaliar a pasta como adsorvente de NPE e estudar a influência das condições de operação como pH, temperatura, quantidade de adsorvente e tempo de operação, à escala laboratorial.

A Figura 2.6 mostra uma representação esquemática de um processo de adsorção descontínuo. Neste caso, é inserida uma dada quantidade de adsorvente,  $m$ , em contacto com uma solução com um dado volume inicial,  $V_0$ , e uma concentração inicial de adsorvato,  $C_0$ . Esta solução é colocada em agitação a temperatura constante, até que o equilíbrio químico seja atingido (Bonilla-Petriciolet et al., 2017).



**Figura 2.6** - Representação esquemática de um processo de adsorção descontínua (a)  $t=0$ ; (b)  $t=t_{\text{equilíbrio}}$ .

Enquanto a solução está a ser agitada, o adsorvato é transferido para a superfície do adsorvente, diminuindo a sua concentração na solução até ao equilíbrio, e aumentando a sua quantidade na superfície sólida. É possível determinar a quantidade adsorvida pelo adsorvente em equilíbrio ( $q_e$ ) através da Eq. (2.7), que corresponde ao balanço de massa do adsorvato para  $t=0$  e  $t=t_e$  (Bonilla-Petriciolet et al., 2017):

$$C_0V_0 + q_0m = C_eV_f + q_em \quad (2.7)$$

onde,  $C_0$  e  $C_e$  (mg/L) é a concentração de adsorvato em solução, em  $t=0$  e em condições de equilíbrio,  $m$  (g) trata-se da massa de adsorvente e  $q_0$  e  $q_e$  (mg/g) correspondem à quantidade

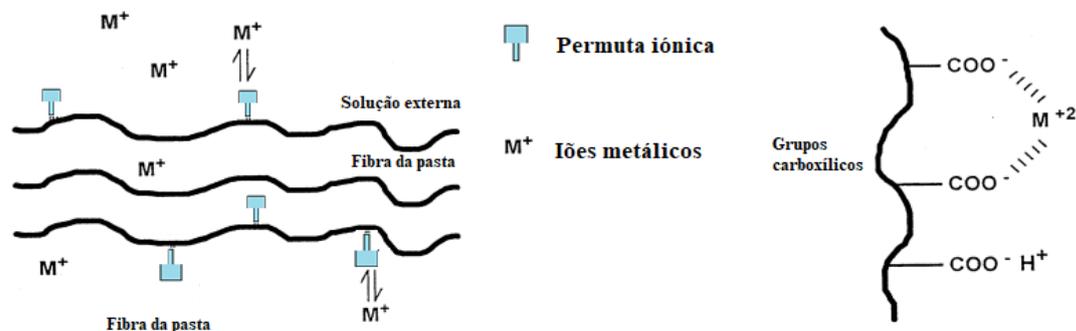
de adsorvato no adsorvente inicialmente e nas condições de equilíbrio, respetivamente, e ainda  $V_0$  e  $V_f$  (mL) correspondem ao volume inicial e final da solução. Em geral, considera-se que o adsorvente não possui qualquer adsorvato na sua constituição em  $t=0$  e que o volume de solução inicial e final se mantém. Assim, a Eq. (2.7) pode ser simplificada obtendo-se a Eq. (2.8) (Bonilla-Petriciolet et al., 2017)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.8)$$

onde,  $V$  (ml) é o volume de solução.

### 2.4.1. A pasta como adsorvente

Como referido anteriormente, a acumulação de NPE conduz a problemas no processo de produção de pastas kraft, havendo assim a necessidade de uma previsão da distribuição destes elementos entre a solução e o interior da fibra. Para tal, é fundamental entender todos os processos químicos e físicos envolvidos na interação entre a solução externa e as fibras, representadas de uma forma esquemática na Figura 2.7.



**Figura 2.7** - Interação dos NPE nos grupos funcionais das fibras (adaptado de Calado e Ferreira, 2004).

Numa solução podem existir íões em três diferentes formas: livres, sob a forma de complexos que interagem com os ligandos na solução externa, ou íões adsorvidos pelos grupos funcionais presentes na pasta. Estes grupos funcionam como sítios ativos onde se dá a captação dos elementos metálicos presentes na solução (Calado & Ferreira, 2004; Vieira, 2000). Estes sítios ativos são os grupos funcionais presentes na pasta do papel (Calado e Ferreira, 2004).

As fibras da pasta kraft possuem como principais grupos funcionais os grupos carboxílicos e fenólicos, sendo estes de grande importância para a adsorção de íons metálicos nas fibras (Bygrave, 1997). A natureza da adsorção depende também da estrutura das fibras, pois nestas podem diferir os vários grupos funcionais e cada grupo exhibe afinidades diferentes para vários cátions, o que explica a diferença de concentração destes mesmo grupos em diferentes tipos de pasta provenientes do mesmo processo (Duong et al., 2005).

As condições operacionais do processo, como a temperatura, pH, tempo de retenção e concentração inicial também interferem na forma como estes íons metálicos se ligam aos grupos funcionais, alterando a sua capacidade de adsorção. Os ácidos carboxílicos são preferencialmente dissociados numa zona ácida ( $pK_a \sim 4-5$ ) (Yantasee & Rorrer, 2002).

É possível determinar experimentalmente a quantidade de cada um dos grupos funcionais presentes nas fibras, assim como as respetivas constantes de ionização. Para tal, aplica-se a equação de Henderson-Hasselbalck (Eq.(2.19)) (Calado e Ferreira, 2004):

$$pK_{ap} = pH + \log\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) \quad (2.9)$$

onde,

$$[A^-] = [H^+] + [HA] \quad (2.10)$$

em que,  $pK_{ap}$  trata-se de constante de ionização aparente,  $A^-$  corresponde ao grupo carboxílico desprotonado e,  $HA$  corresponde ao mesmo grupo protonado.  $H^+$  é o protão hidrogénio,  $[ ]$  representa a concentração em mol/L.

Assim, definem-se as Eqs. (2.11) e (2.12).

$$\alpha = \frac{[A^-]}{Q} \quad (2.11)$$

$$1 - \alpha = \frac{[HA]}{Q} \quad (2.12)$$

em que  $\alpha$  corresponde ao grau de dissociação do grupo dos carboxílicos e  $Q$  corresponde à concentração dos carboxílicos (mol/L).

Depois de determinada a constante de ionização a partir da Eq. (2.9) obtém-se as constantes de dissociação para os grupos carboxílico e fenólico a partir da seguinte relação:

$$K_a = 10^{-pK_a} \quad (2.13)$$

$K_a$  representa a constante de dissociação do grupo carboxílico.

### 2.4.2. Isotérmicas de adsorção

As isotérmicas de adsorção representam relações de equilíbrio entre a quantidade de soluto adsorvida e a concentração de adsorvato no adsorvente a uma dada temperatura. Estas relações de equilíbrio podem ser apresentadas através de modelos que correlacionam matematicamente as quantidades adsorvidas em equilíbrio com o meio em redor. Os modelos mais abordados na literatura são as isotérmicas de Langmuir e de Freundlich (Do Nascimento et al., 2014).

#### *Isotérmicas de Langmuir*

Este modelo é dos mais utilizados dado que prevê uma representação simples do processo de adsorção (Andia, 2009). O modelo assenta em alguns pressupostos, tais como: a adsorção ocorre num adsorvente homogéneo, a superfície contém um número fixo de sítios de adsorção, sendo estes idênticos e energeticamente equivalentes e todas as moléculas de adsorvato interagem somente com um dos sítios ativos e não entre si (Do Nascimento et al., 2014). A Eq. (2.14) representa o modelo matemático da isotérmica de equilíbrio:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.14)$$

onde,  $q_e$  é a quantidade do soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g),  $q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção (mg/g),  $K_L$  a constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg) que está associada à afinidade do adsorvato pelo adsorvente e  $C_e$  a concentração de adsorvato em equilíbrio (mg/L) (Do Nascimento et al., 2014).

#### *Isotérmicas de Freundlich*

O modelo da isotérmica de Freundlich foi um dos primeiros a relacionar a quantidade de adsorvato adsorvida e a concentração de adsorvato na solução, num modelo com características empíricas. Este modelo pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogéneas e adsorção em multicamada. Para além disso, a isotérmica de Freundlich assume que a quantidade adsorvida aumenta infinitamente com o aumento da concentração. Esta isotérmica é dada pela Eq. (2.15) (Do Nascimento et al., 2014):

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (2.15)$$

onde,  $k_F$  é a constante de Freundlich, estando esta associada à inclinação inicial da curva de adsorção e  $1/n_F$  é o fator de heterogeneidade. Quanto maior o valor de  $n_F$ , menor o valor de  $1/n_F$  e conseqüentemente, mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente (Do Nascimento et al., 2014). Se  $1/n_F > 1$  a isotérmica é favorável, ou seja, o adsorvente tem maior afinidade com o soluto, o que indica que existe uma forte atração intermolecular entre ambos; se  $1/n_F < 1$ , a isotérmica é desfavorável, havendo a saturação dos locais de adsorção para o adsorvato, e resultando assim numa menor afinidade deste com o adsorvente. Se  $1/n_F = 1$  a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção (Do Nascimento et al., 2014). No entanto, este modelo não considera um limite para a capacidade de adsorção do adsorvente e, portanto, teoricamente, a quantidade de soluto adsorvido tende a ser infinito à medida que a concentração de soluto na fase líquida aumenta (Silva, 2010).

### 2.4.3. Modelos cinéticos

A cinética de adsorção é definida como a velocidade de remoção do adsorvato na fase líquida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos do líquido externo para o adsorvente. As informações cinéticas permitem avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade de adsorção (Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Do Nascimento et al., 2014).

Vários modelos matemáticos foram sugeridos para descrever operações de adsorção, sendo estes classificados como modelos de massa difusional e modelos de reação de adsorção (Bonilla-Petriciolet et al., 2017). Os modelos de massa difusional são construídos com base em três etapas sucessivas: transferência de massa externa, difusão intraparticular e adsorção em locais ativos. Estes modelos são complexos e, por isso, pouco usuais. O mais simples e mais usado é modelo de difusão intraparticular desenvolvido por Weber e Morris (Inglezakis et al., 2019). Por outro lado, os modelos de reação de adsorção, provenientes da cinética da reação química, são baseados em todo o processo de adsorção, sem considerar as etapas de difusão da adsorção mencionadas anteriormente. Os modelos de reação de adsorção mais extensivamente utilizados são a equação de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Inglezakis et al., 2019).

### *Modelos de Weber-Morris*

O modelo de Weber – Morris, também conhecido por modelo de difusão intraparticular, assume que a difusão do filme é desprezável e a difusão intraparticular é a única etapa de controlo da velocidade, sendo esta última o passo limitante (Yang e Al-Duri, 2005). A expressão matemática para este modelo é dada pela Eq. (2.16).

$$q_e = k_i t^{0,5} + I \quad (2.16)$$

onde,  $I$  (mg/g) é uma constante que indica a espessura da camada que envolve as partículas de adsorvente,  $k_i$  (mg/g min<sup>-0,5</sup>) é definida como a constante da velocidade de difusão intraparticular e está relacionada com a difusividade intra-particular da seguinte forma (Cabrita, 2009; Yang e Al-Duri, 2005):

$$k_i = \frac{6q_e}{R} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (2.17)$$

onde,  $R$  (cm) é o raio das partículas e  $q_e$  (mg/g) é a concentração de adsorvato na fase sólida em equilíbrio (Yang e Al-Duri, 2005).

### *Modelos cinéticos de pseudo-1ª ordem*

O modelo de pseudo-1ª ordem apresentado por Lagergren é baseado na capacidade de adsorção dos sólidos e é determinado pela Eq. (2.18):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.18)$$

onde,  $q_e$  e  $q_t$  (mg/g) são capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), respetivamente, e  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem do modelo cinético (Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Ho e McKay, 1999).

Integrando para as condições  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , Eq. (2.12) pode ser reorganizada obtendo-se assim a Eq. (2.19) (Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Ho e McKay, 1999).

$$q_t(t) = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.19)$$

Este modelo é normalmente usado quando a operação de adsorção é rápida, atingindo o equilíbrio dentro de 20 a 30 minutos (Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

### *Modelos cinéticos de pseudo-2ª ordem*

O modelo de pseudo-segunda ordem é muito semelhante ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. No entanto, para este modelo global a reação é de segunda ordem. Ao contrário do modelo anterior, neste a lei cinética está relacionada com a quantidade adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no equilíbrio (Santos, 2017). Este modelo é descrito pela Eq. (2.20) (Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Ho e McKay, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.20)$$

onde,  $k_2$  é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g/mg min). Integrando a Eq. (2.20) para as seguintes condições:  $t=0$  a  $t=t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$  obtém-se a Eq. (2.21) (Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Ho e McKay, 1999).

$$q_t(t) = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2.21)$$



### 3. Estado da arte

Nesta secção é feita uma referência aos estudos desenvolvidos na preparação e caracterização das pastas, assim como na sua adsorção de NPE.

#### 3.1. Caracterização das amostras de pasta

Nos processos de adsorção de NPE em descontinuo é importante que inicialmente a pasta contenha uma baixa concentração destes elementos inorgânicos na sua constituição, de forma a conhecer a sua capacidade. Assim, frequentemente existe a necessidade de realizar uma lavagem ácida para a remoção dos NPE. De acordo com a Tabela 3.1, a eficiência da lavagem ácida efetuada por Karhu et al., (2002) e por Susilo (2003) foi de 99 e 82 %, respetivamente.

**Tabela 3.1.** Composição de inorgânicos presentes em pasta kraft antes e após a lavagem ácida e eficiência da mesma.

Referência	Tipo de pasta		Inorgânicos (mg/kg OD)					Eficiência da lavagem ácida (%)
			Ca	Mg	Na	K	Fe	
(Karhu et al., 2002)	Pasta crua kraft de folhosa	Pasta antes da lavagem ácida	1760	110	14500	620	-	~99
		Pasta após lavagem ácida	30	2,2	130	12	-	
(Susilo, 2003)	Pasta crua kraft de resinosa	Pasta antes da lavagem ácida	-	-	-	-	520	~82

A lavagem ácida efetuada por Karhu et al., (2002) envolveu dois passos. No primeiro, a pasta foi lavada com 0,01 M de EDTA e a pH entre 7 a 7,5 durante 60 min. No segundo passo, a pasta foi novamente lavada, mas desta vez com 0,01 M de  $HNO_3$  por mais 60 min. Susilo (2003) realizou uma lavagem ácida dividida em três estágios. Primeiro, utilizou 50 ppm de DTPA para lavar a pasta durante 60 min, depois usou 6M  $HCl$  para ajustar o pH em 1,5 – 2 por mais 1 h e no último estágio utilizou uma combinação de ácido e DTPA, a pH 1,5 – 1,75 por mais 30 min.

Após a fase de lavagem, as pastas podem ser caracterizadas quanto aos seus grupos funcionais. Na Tabela 3.2 encontram-se algumas concentrações de grupos carboxílicos e fenólicos determinadas em estudos reportados na literatura, assim como a sua respetiva constante de dissociação (pKa).

**Tabela 3.2** – Características de diferentes pastas.

Referência	Tipo de pasta	Grupos carboxílicos (mmol/kg OD)	pKa <sub>1</sub>	Grupos fenólicos (mmol/ kg OD)	pKa <sub>2</sub>	Carga total (meq/kg OD)
(Yantasee & Rorrer, 2002)	Kraft crua de resinosa	55±0,35	-	26±0,64	-	81±1,0
	Kraft branqueada de resinosa	44±1,4	3,64±0,46	31±0,35	-	47±1,8
(Bygrave e Englezos, 1998)	Kraft crua	95	3,8	55	8,0	150
(Calado e Ferreira, 2004)	Kraft crua de folhosa	101,67	3,80	-	-	-
	Kraft de folhosa pré-deslenhificada com O <sub>2</sub>	78,33	-	-	-	-
(Athley e Ulgren, 2001)	Kraft branqueada de resinosa	45,0	-	-	-	-
(Lindgren e Öhman, 2000)	Kraft branqueada de resinosa	31	3,41	-	-	-
	Crua de resinosa	73	4,23	54	9,16	79
	Após deslenhificação com oxigênio de resinosa	66	4,43	50	9,74	82
	Resinosa antes da deslenhificação com ClO <sub>2</sub>	41	4,61	17	7,59	52
	Após extração alcalina de resinosa	44	4,45	11	7,42	34
	Resinosa branqueada	25	3,80	12	6,75	33

Susilo (2003), Bygrave e Englezos (1998) e Yantasee e Rorrer (2002) determinaram a concentração de grupos carboxílicos e fenólicos enquanto que os restantes determinam a concentração dos grupos carboxílicos. A concentração de grupos carboxílicos é superior à dos fenólicos para todos os tipos de pasta referidas na Tabela 3.2, o que comprova a importância dos primeiros face aos segundos. Esta é uma das razões para que vários estudos, como o Calado e Ferreira (2004), Lindgren e Öhman, (2000) e Athley e Ulgren, (2001) apenas apresentarem concentrações dos grupos ácidos.

A gama de concentrações dos grupos carboxílicos e fenólicos variam entre 31 – 101 e 11 – 55 mmol/kg OD, respetivamente. A carga da fibra encontra-se entre 34 – 150 meq/kg OD. Tais variações ocorrem devido às diferenças que existem nas pastas, provenientes da sua origem e condições de processamento.

De acordo com Susilo (2003) a carga das fibras diminui ao longo dos estágios de branqueamento. A pasta crua é a que possui maior concentração de grupos carboxílicos e fenólicos e a branqueada, a que possui menos.

### 3.2. Estudos de adsorção

A capacidade de adsorção pode ser influenciada pelas condições e operação. Na Tabela 3.3 encontram-se estudos realizados para diferentes pastas, concentrações, temperaturas e pH. O objetivo é a compreensão do efeito destes na capacidade de adsorção da pasta em estudo.

**Tabela 3.3** - Estudos realizados sobre adsorção de NPE em pasta de papel.

Referência	Modelo	Espécies	Condições	Observações
(Yantasee e Rorrer, 2002)	Permuta iônica	H <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Ba <sup>+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	Pasta branqueada de resinosa pH = 2,7 – 11 T = 25 – 75 °C	Determinação das constantes K <sub>Na/Ca</sub> e K <sub>H/Ca</sub> ; Efeito da temperatura.
(Karhu et al., 2002)	Permuta iônica	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	Pasta crua de folhosa pH = 2 – 10 T=25 °C [Me]=0,5 – 5 mM	Determinação das constantes K <sub>Ca/2K</sub> , K <sub>Ca/2Na</sub> , K <sub>Sr/2K</sub> , K <sub>Sr/2Na</sub>
(Athley e Ulmgren, 2001)	Equilíbrio de Donnan	Ca <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> ,	Pasta p-O2 de folhosas e resinosas pH = 3 – 6 T = 25 °C I = 0,02 M NaCl	Propriedades ácido-base descritas por um grupo funcional
(Norberg et al., 2001)	Equilíbrio de Donnan	Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2</sup> , Mn <sup>2+</sup>	Pasta kraft de folhosas e resinosas	Adicionaram o efeito da precipitação dos metais (carbonatos e hidróxidos) e da complexação por quelantes
(Rasanen e Stenius, 1997)	Equilíbrio de Donnan	Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	Pasta crua de resinosas pH = 1 – 13 T = ambiente	Propriedades ácido-base descritas por dois grupos funcionais c/ correção p/ a interação eletrostática Modelo de Debye-Hückel para os coeficientes de atividade
(Duong et al., 2005)	Isotérmica de Langmuir	Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	Pasta crua de resinosas Ca <sup>2+</sup> : pH= 4,2; 5,7;10,5. Na <sup>2+</sup> : pH= 3,8; 7,5;11. T = 25 - 35°C C <sub>i</sub> = 5; 15 mol/L.	Efeito do pH e da concentração inicial na sorção; Estudos cinéticos. Efeito da concentração inicial na capacidade de adsorção.
(Yantasee, 2001)	Isotérmicas de Langmuir e Freundlich	Ba <sup>2+</sup> , Na <sup>2+</sup>	Pasta kraft de resinosa T = 25,50, 75 °C.	Efeito do pH e da temperatura na adsorção; Estudos cinéticos.

**Tabela 3.3 (continuação)** - Estudos realizados sobre adsorção de NPE em pasta de papel.

Referência	Modelo	Espécies	Condições	Observações
(Duong et al., 2006)	Isotérmica de Langmuir	Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	Pasta crua de resinosas pH = 5; 7; 11. T = 15 – 35°C I (Ca <sup>2+</sup> ) = 1mM I (Na <sup>+</sup> ) = 2mM	Efeito da temperatura, pH e força iônica na capacidade de adsorção; Estudos cinéticos.
(Calado e Ferreira, 2004)	Isotérmicas de Freundlich e Langmuir	Ca <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	Pasta kraft crua; Pasta pré-deslenhificada com oxigênio	Efeito do pH, concentração inicial na sorção;
(Räsänen et al., 2001)	Equilíbrio de Donnan	Ca <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup>	Pasta Kraft Consistência = 2% T = 110°C t = 1,5 h I = 0,01M	Efeito da força iônica.

Existem vários modelos que tentam descrever a adsorção de diversos elementos metálicos em descontínuo em diferentes pastas, como o modelo de Donnan e o modelo da complexação superficial. Mas, neste trabalho, só vão ser estudadas as isotérmicas de Langmuir e Freundlich. Na Tabela 3.4 são resumidos alguns estudos de adsorção de cálcio e sódio na pasta com o ajuste das isotérmicas de Langmuir e Freundlich.

**Tabela 3.4.** Estudos de adsorção de cálcio em pasta de papel com o ajuste de isotérmicas.

Referências	Isotérmica	Pasta	Variáveis operatórias				Conclusões		
			Consistência (%)	T (°C)	pH	q <sub>max</sub> (meq/kg)	k <sub>L</sub>	k <sub>F</sub>	n <sub>F</sub>
(Duong et al., 2005)	Langmuir	Pasta crua	5	25	4,2	-	-	-	-
					5,7	171,0±1,7	0,1630±0,0084	-	-
					10,5	212,8±3,2	1,3824±0,0147	-	-
(Duong et al., 2006)	Langmuir	Pasta crua	5	25	5	151,0±6,2	0,397±0,023	-	-
					7	322,2±11,8	0,544±0,218	-	-
					11	362,4±15,2	0,654±0,176	-	-
(Calado e Ferreira, 2004)	Langmuir e Freundlich	Pasta crua	10	25	4	100,55	0,00623	0,126	1,914
	Langmuir e Freundlich	Pasta pós deslenhificação com dióxido de cloro	10	25	4	195,43	0,00230	0,094	1,643

Analisando a Tabela 3.4 depreende-se que a capacidade de adsorção varia com o pH. Segundo os estudos de Duong et al., (2005) e Duong et al., (2006), quanto mais básica for a solução que contém os NPE em estudo maior é a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  adsorvida na pasta.

Relativamente aos estudos cinéticos de adsorção, a Tabela 3.5 resume alguns estudos de adsorção para o cálcio, ajustando modelos de pseudo-primeira e segunda ordem aos valores experimentais, e estudos para sistema multicomponente.

**Tabela 3.5.** Estudos de cinética de adsorção de cálcio por parte da pasta de papel.

Referências	Modelo	Adsorvente	Adsorvato	Condições	Observações		
					k1 ( $\text{min}^{-1}$ )	k2 (mg/g min)	R <sup>2</sup>
(Duong et al., 2005)	Pseudo-primeira ordem	Pasta kraft crua	$\text{Ca}^{2+}$	T=25°C pH=7 Ci=5 ppm	0,174±0,0249	-	0,992
	Pseudo-segunda ordem			T=25°C pH=7 Ci=5 ppm	-	0,0017±0,0001	0,994
(Duong et al., 2005)	Pseudo-primeira ordem	Pasta kraft crua	$\text{Ca}^{2+}$	T=25°C pH=7 Ci=15 ppm	0,222±0,0681	-	0,602
	Pseudo-segunda ordem			T=25°C pH=7 Ci=15 ppm	-	0,019±0,0001	0,990
(Duong et al., 2006)	Pseudo-segunda ordem	Pasta kraft crua	$\text{Ca}^{2+}$ ; $\text{Na}^+$	T=25°C pH=7 [Ca <sup>2+</sup> ]=0,4mM; [Na <sup>+</sup> ]=0,8mM	-	0,373±0,273	0,990

Duong (2005) conclui com se obtém um bom ajuste dos resultados experimentais através de modelos de pseudo-primeira e segunda ordem aos pontos experimentais. Assim, ambos os modelos são adequados para descrever a cinética de adsorção do elemento cálcio à pasta.



## 4. Materiais e métodos

### 4.1. Materiais

#### 4.1.1. Pasta de papel

A pasta de papel utilizada neste trabalho foi recolhida em cinco estágios da linha de fibra da The Navigator Company, complexo da Figueira da Foz, como esquematizado na Figura 4.1. As pastas foram posteriormente lavadas com água no Instituto de Investigação da Floresta e Papel (RAIZ) localizado em Aveiro. Depois de lavadas foram armazenadas em sacos de plástico e transportadas até ao laboratório, onde foram preservadas num frigorífico, até posterior utilização.

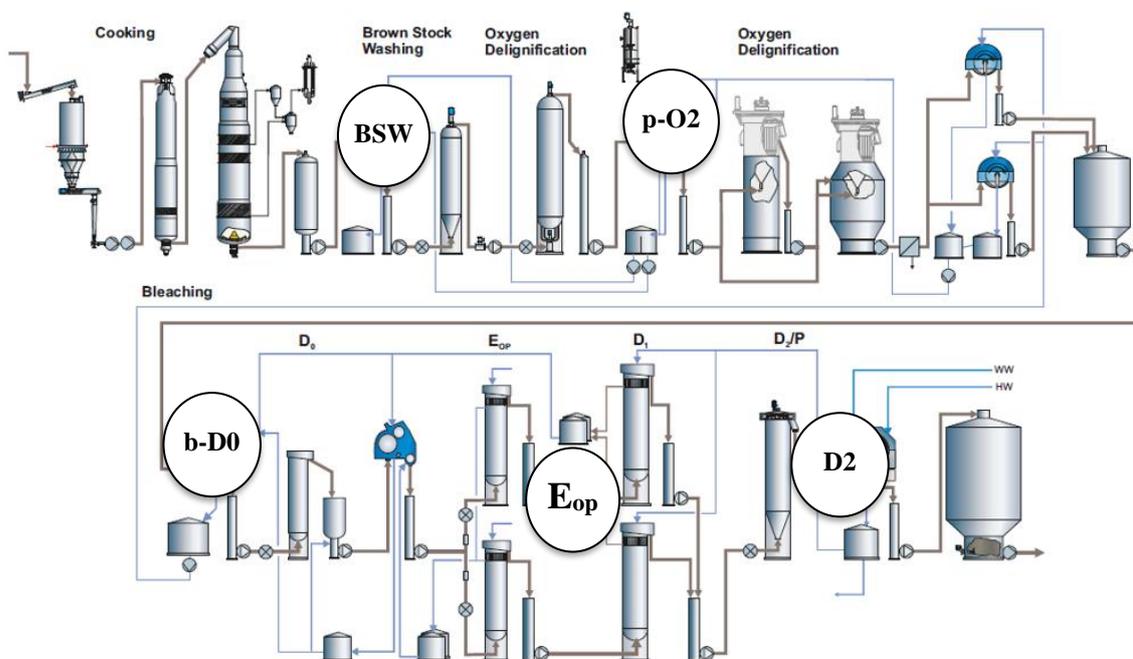


Figura 4.1 - Linha da fibra e respetivos estágios de onde foram retiradas as amostras das pastas.

A amostra BSW (*brown stock washing*) corresponde à pasta crua. A pasta p-O2 foi retirada do processo após o estágio de deslenhificação com oxigénio. A pasta b-D0 corresponde à pasta retirada imediatamente antes do estágio com dióxido de cloro D0. A pasta Eop resulta da extração com peróxido de hidrogénio. Por fim, a pasta D2 foi recolhida após o último estágio de branqueamento.

## 4.1.2. Reagentes

Ao longo dos ensaios experimentais foram usados os reagentes descritos na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** - Lista de reagentes usados nos ensaios experimentais.

Reagentes	Fórmula	Massa molar (g/mol)	Fornecedor	Pureza (%)
Ácido clorídrico	HCl	36,46	Fisher Scientific	~37
Agente quelante (EDTA)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	292,2	Sigma-Aldrich	~98
Cloreto de cálcio	CaCl <sub>2</sub>	110,99	PanReac AppliChem	98
Cloreto de sódio	NaCl	58,44	PanReac AppliChem	99,5
Solução tampão para absorção atômica	CsCl.LaCl <sub>3</sub>	413,62	Sigma-Aldrich	99

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Preparação de amostras

#### Teor de secura

Para a determinação do teor de secura, colocou-se 3 g de pasta numa caixa de Petri que depois foi colocada na estufa a 105 °C durante 16 h. No final, deixou-se atingir a temperatura ambiente no interior de um exsiccador e voltou-se a pesar a caixa. O teor de secura foi determinado pela Eq. (4.1).

$$\text{Teor de secura (\%)} = \frac{m_{\text{pasta seca (g)}}}{m_{\text{pasta húmida (g)}}} \times 100 \quad (4.1)$$

#### Digestão ácida

A digestão ácida tem como objetivo remover todo o material orgânico e manter apenas o material inorgânico. As amostras são colocadas em cadinhos na mufla a 550°C durante 2 h, sendo arrefecidas à temperatura ambiente num exsiccador durante 30 min. A cinza resultante é digerida utilizando uma solução de HCl 6M. De seguida, dilui-se a solução com água destilada até o volume total de solução desejado, para uma posterior análise da concentração de iões

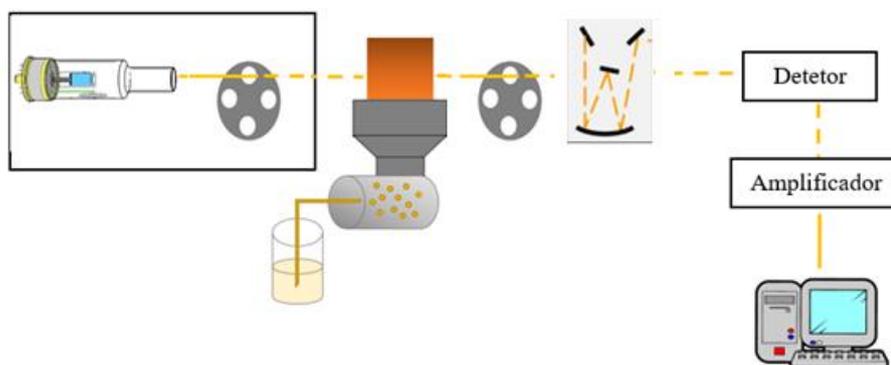
metálicos por espectrofotometria de absorção atômica. Desta forma, foi possível caracterizar as pastas relativamente aos NPE que as constituem.

### **Lavagem ácida**

A lavagem ácida é essencial para garantir a remoção de todos os iões metálicos e simplificar o sistema a ser estudado posteriormente. A pasta original foi lavada três vezes, sendo filtrada entre cada lavagem. Na primeira lavagem usou-se água destilada com a adição de um agente quelante, o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), durante 30 min para remover a maioria dos iões presentes. Na segunda lavagem usou-se água destilada e um dado volume de *HCl* 6 M até se reduzir o pH da solução para 1,5, agitando durante 1 h. Na terceira lavagem usou-se apenas água destilada durante 30 min. Todas as lavagens ocorreram de forma descontínua, a 2% de consistência e em recipientes de 3 L de capacidade sob agitação mecânica. No final da lavagem ácida retirou-se uma pequena amostra para determinar o teor de secura da pasta. Quantificou-se os elementos NPE por absorção atômica após a lavagem.

#### **4.2.2. Quantificação de elementos não processuais**

A concentração de NPE foi determinada através de espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS) num equipamento da Analytik Jena, modelo ContrAA 300. Nesta técnica é necessária uma fonte de luz, um atomizador, um monocromador que define o comprimento de onda na medição a realizar, um detetor, um equipamento eletrónico que seja capaz de processar o sinal recebido e *software* adequado para o tratamento de dados, como ilustrado na Figura 4.2 (Oliveira, 2015).



**Figura 4.2** - Esquema de um espectrofotômetro de absorção atômica com atomizador de chama.

Para se conhecer a concentração de NPE nas amostras, foi necessário recorrer a curvas de calibração específicas para cada elemento. Desta forma, prepararam-se soluções padrão com diferentes concentrações. A solução de referência foi preparada com 0.1% de um tampão (*CsCl.LaCl<sub>3</sub>*) e 10% de *HCl* 6 M, de forma a evitar interferências químicas.

#### 4.2.3. Quantificação dos grupos funcionais

A metodologia utilizada para determinar a carga da fibra baseia-se no tratamento de dados obtidos a partir de titulações potenciométricas. Para obter estas curvas utilizou-se o equipamento Metrohm Titrando 905 com o eletrodo Ecotrode (Figura 4.3).

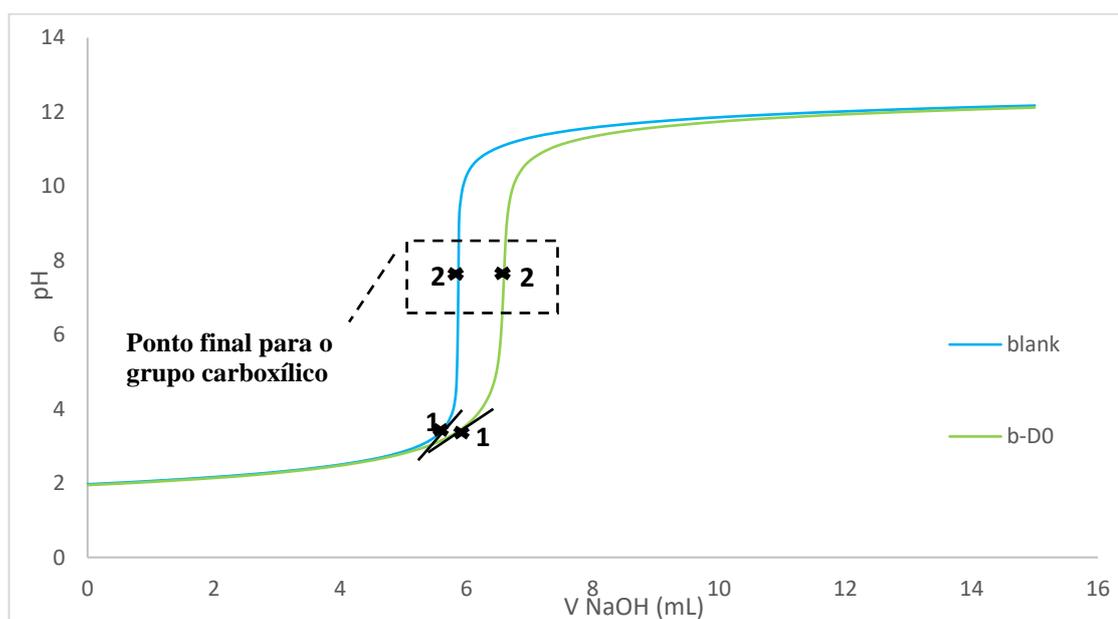


**Figura 4.3** - Metrohm Titrando 905.

Para tal, preparou-se 60 g de suspensão a 1% de consistência. As amostras foram previamente sujeitas a uma lavagem ácida para garantir a remoção de todos íons metálicos. O procedimento selecionado baseou-se no trabalho de Bygrave e Englezos (1998). Recorreu-se a uma solução de *NaCl* e *HCl* de 90 mmol/L e 10 mmol/L, respetivamente, para fornecer íons de base e

umentar a rapidez do procedimento. Antes de iniciar a titulação, a suspensão de pasta foi equilibrada durante 1 h para garantir a total dissociação das fibras. A suspensão foi posteriormente titulada a 25 °C com uma solução de  $NaOH$  0,1 M. Durante as titulações, utilizou-se agitação magnética para misturar a suspensão. Foram realizadas titulações para as diferentes pastas, e também se realizou um branco, ou seja, nas mesmas condições descritas, mas sem adição de pasta.

Utilizou-se um método gráfico (Figura 4.4) que permitiu obter as quantidades dos grupos carboxílicos para os diferentes tipos de pasta. Para tal, comparou-se soluções com pasta e sem pasta (branco), pois, o que difere uma da outra são os grupos funcionais. Na curva correspondente à pasta, pressupõe-se que antes do ponto 1 (instante em que ocorre alteração brusca do declive na curva) até este mesmo ponto, a solução de  $NaOH$  começa a neutralizar a solução, dando-se a passagem da zona ácida para uma zona básica (Calado e Ferreira, 2004). Seguidamente, começa a ionização dos grupos carboxílicos, admitindo que estes estão totalmente ionizáveis no ponto de equivalência (ponto 2). Este é determinado através da primeira derivada da titulação potenciométrica. (Barbosa et al., 2013).



**Figura 4.4** - Método gráfico para determinar a concentração dos grupos carboxílicos.

Este método pressupõe que a quantidade de carboxílicos presentes em cada pasta é dada pelas Eqs. (4.2) (Bhardwaj et al., 2004).

$$Q_{a1} = \frac{\left( (V_{p_{\text{ponto } 2}} - V_{b_{\text{ponto } 2}}) - (V_{p_{\text{ponto } 1}} - V_{b_{\text{ponto } 1}}) \right) \times c}{w} \quad (4.2)$$

onde,  $V_{p_{\text{ponto } 2}}$  e  $V_{b_{\text{ponto } 2}}$  correspondem ao volume de titulante utilizado para a pasta e para o branco, de forma a obter o ponto de inflexão dos mesmos (mmol/kg).  $c$  corresponde à concentração de titulante (mol/L) e  $w$  à massa de pasta seca (g).

Depois de quantificados os grupos funcionais é possível a determinação da constante de ionização aparente ( $pK_a$ ) dos mesmos pela equação de Henderson – Hasselbalck definida na Secção 2.4.1.

Pelo mesmo método gráfico, tentou-se quantificar a concentração do grupo fenólico tendo se obtido uma concentração muito próxima de zero, para todos os tipos de pasta, o que não era previsto de acordo com Duong et al., 2004.

#### 4.2.4. Estudos de adsorção

Estes ensaios foram realizados em frascos de vidro onde se colocou a pasta e a solução de cálcio com a concentração desejada, numa consistência de 5%. As soluções aquosas de cálcio foram preparadas usando sais de  $CaCl_2$ . Manteve-se a suspensão num banho termostático, com uma velocidade de agitação de 80 rpm, a uma dada temperatura durante 16 h. Posteriormente, mediu-se o pH da suspensão e filtrou-se o sobrenadante com um filtro de porosidade 0,45  $\mu\text{m}$  da Normax. Seguidamente determinou-se a concentração do NPE de interesse por absorção atómica.

Os estudos de adsorção foram realizados para as pastas p-O2 e D2, para as temperaturas de 60 e 80 °C, concentrações de 500 mg/kg OD e 3000 mg/kg OD, pH 4, 7 e 10, e força iónica de 0,1 M e 0,5 M, cujo eletrólito usado foi o cloreto de sódio.

#### 4.2.5. Estudos cinéticos

Os estudos cinéticos foram realizados para uma concentração total inicial de cálcio de 2,85 mg/g e pH=4. Este ensaio foi realizado em paralelo num banho térmico a 60 °C e 80 rpm ao longo de 16 h. A quantidade adsorvida foi analisada aos 5, 15, 30, 60, 120, 240, 360 e 960 min.

#### **4.2.6. Análise estatística**

Com o intuito de determinar os parâmetros para as isotérmicas de adsorção, assim como dos modelos cinéticos utilizou-se a plataforma *Matlab R2019b* onde se inseriu os modelos matemáticos correspondentes e se obteve o  $R^2$  assim como RMSE para avaliar o ajuste das isotérmicas de Langmuir e Freundlich, e dos modelos cinéticos aos dados experimentais.



## 5. Resultados e discussão

### 5.1. Caracterização das pastas kraft

As pastas recolhidas na linha de fibra do complexo da Figueira da Foz, apresentam diferentes tonalidades (Figura 5.1), devido à diferente quantidade de grupos cromóforos nelas presentes. Estes grupos cromóforos vão sendo removidos ao longo dos estágios do branqueamento (Carvalho, 1999).



**Figura 5.1** - Pastas recolhidas na linha da fibra do complexo da Figueira da Foz.

Antes de se realizar a lavagem ácida das pastas de papel foi determinada a quantidade de cálcio, sódio, magnésio e potássio que as constituem, cujos resultados obtidos se encontram na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1.** Quantidade de Ca, Na, Mg e K presentes nas pastas tal qual.

Amostra	Inorgânicos (mg/kg OD)			
	Ca	Na	Mg	K
<b>BSW</b>	1079,2	232,8	294,2	127,6
<b>p-O2</b>	949,0	378,3	316,2	152,8
<b>b-D0</b>	1167,3	251,4	379,8	169,6
<b>Eop</b>	370,1	183,3	306,8	44,5
<b>D2</b>	207,5	119,0	269,5	70,4

É importante referir que os resultados de NPE reportados na Tabela 5.1 foram determinados em pastas que foram previamente lavadas com água, e por isso, os valores não representam condições fabris. Observa-se que o cálcio é o elemento com maior concentração em todas as amostras de pasta, exceto na pasta D2. Ainda assim, para esta última amostra é dos elementos com maior concentração, o que está de acordo com a literatura (Bryant,1996). Estes resultados revelam que o cálcio é provavelmente o NPE de maior relevância para os estudos de adsorção.

### 5.1.1. Eficiência da lavagem ácida

Realizou-se a lavagem ácida das pastas de forma a remover todos os elementos não processuais na sua constituição. Os resultados referentes à redução destes elementos após a lavagem para a pasta BSW encontram-se na Tabela 5.2.

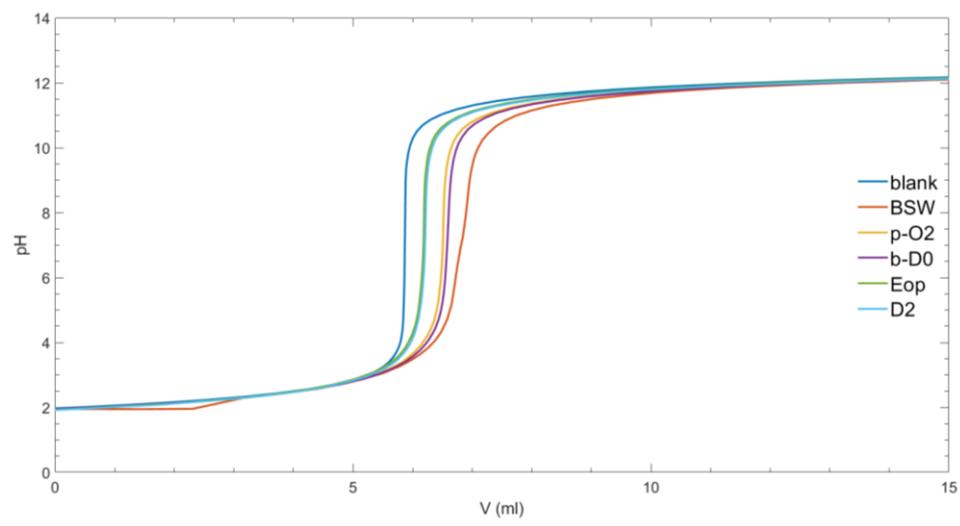
**Tabela 5.2.** Concentração de Ca, Na, Mg e K presentes na pasta BSW e percentagem de remoção dos mesmos após a lavagem ácida.

Amostra	Inorgânicos			
	Ca	Na	Mg	K
BSW após lavagem ácida (mg/kg OD)	17,1	3,1	3,8	9,9
% de remoção de NPEs	98,4	98,7	98,7	92,2

Conclui-se que a percentagem de remoção é superior a 90% para qualquer um dos metais em estudo na pasta BSW. Relativamente às restantes amostras, a lavagem ácida foi também efetuada. Contudo, a quantificação dos NPE na pasta após a lavagem é complexa devido à quantidade pequena de NPE presentes. Assim, assumiu-se que a remoção de NPE nas restantes pastas é semelhante à da BSW. Desta forma, conclui-se que o procedimento de lavagem ácida adotado revelou ser bastante eficiente na remoção dos NPE.

### 5.1.2. Determinação dos grupos funcionais

De forma a quantificar os grupos funcionais presentes nas diferentes pastas e as respetivas constantes de dissociação, foram efetuadas titulações potenciométricas, cujos dados experimentais são apresentados na Figura 5.2.



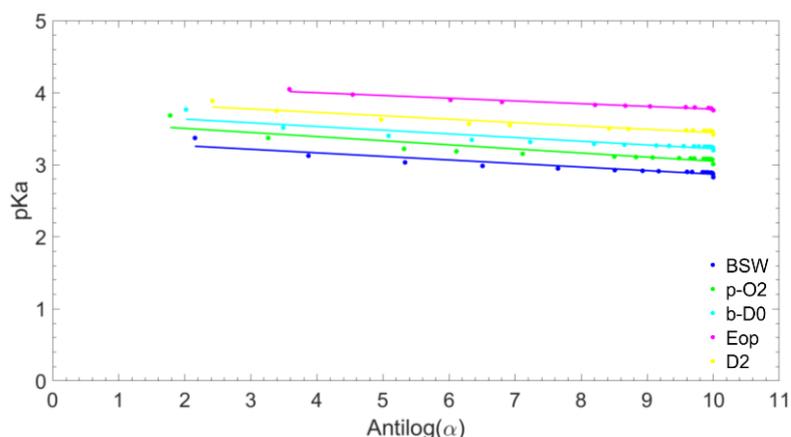
**Figura 5.2** - Curvas de titulação das amostras de pasta e do branco.

A partir destes resultados, e tendo em consideração as Eqs. (4.2) e (4.3) apresentadas na Secção 4.2.3 (método gráfico), foi determinada a quantidade de grupos funcionais em cada uma das pastas em estudo e das respetivas constantes de dissociação, presentes na Tabelas 5.3.

Para o cálculo da constante de ionização ( $pK_a$ ) através da equação de Henderson-Hasselbalch, Eq. (2.9), conclui-se que esta não é constante para diferentes valores de pH o que invalida a sua utilização. Desta forma, o  $pK_{io}$  foi avaliado a partir da Eq. (5.1) que conjuga a equação de Henderson-Hasselbalch com uma relação proposta por Herrington e Petzold (Calado e Ferreira, 2004).

$$pK_a = m \times \text{Anti log}(\alpha) + (pK_{io} - m) \quad (5.1)$$

O ajuste da Eq. (5.1) aos dados experimentais para as diferentes amostras de pasta é satisfatório, de acordo com a Figura 5.3 e com a Tabela 5.3.



**Figura 5.3** – Representação de  $pK_a$  em função do grau de dissociação para as pastas em estudo.

**Tabela 5.3** – Retas de regressão relativas à Figura 5.3 e respetivos R<sup>2</sup>.

Pasta	Equação	R <sup>2</sup>
<b>BSW</b>	$pK_a = -0,0493\text{Antilog}(\alpha) + 3,2626$	0,89
<b>p-O2</b>	$pK_a = -0,0569\text{Antilog}(\alpha) + 3,6182$	0,86
<b>b-D0</b>	$pK_a = -0,0512\text{Antilog}(\alpha) + 3,7361$	0,88
<b>Eop</b>	$pK_a = -0,038\text{Antilog}(\alpha) + 4,1512$	0,97
<b>D2</b>	$pK_a = -0,047\text{Antilog}(\alpha) + 3,9146$	0,92

Através do ajuste dos dados por uma linha de tendência, foi determinado a ordenada na origem ( $pK_{io} - m$ ) e o declive ( $m$ ), tendo-se obtido os resultados de  $pK_{io}$  e  $K_{io}$  para o grupo carboxílico, reportados na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4.** Valores obtidos para cada o grupo carboxílico presente nas pastas em estudo.

	Amostras				
	BSW	p-O2	b-D0	Eop	D2
<b>Q<sub>a1</sub> (mmol/kg OD)</b>	144,0	109,3	127,6	35,7	26,0
<b>pK<sub>io</sub></b>	3,41	3,68	3,79	4,47	3,96
<b>K<sub>io</sub></b>	$3,87 \times 10^{-4}$	$2,11 \times 10^{-4}$	$1,63 \times 10^{-4}$	$3,36 \times 10^{-5}$	$1,09 \times 10^{-4}$

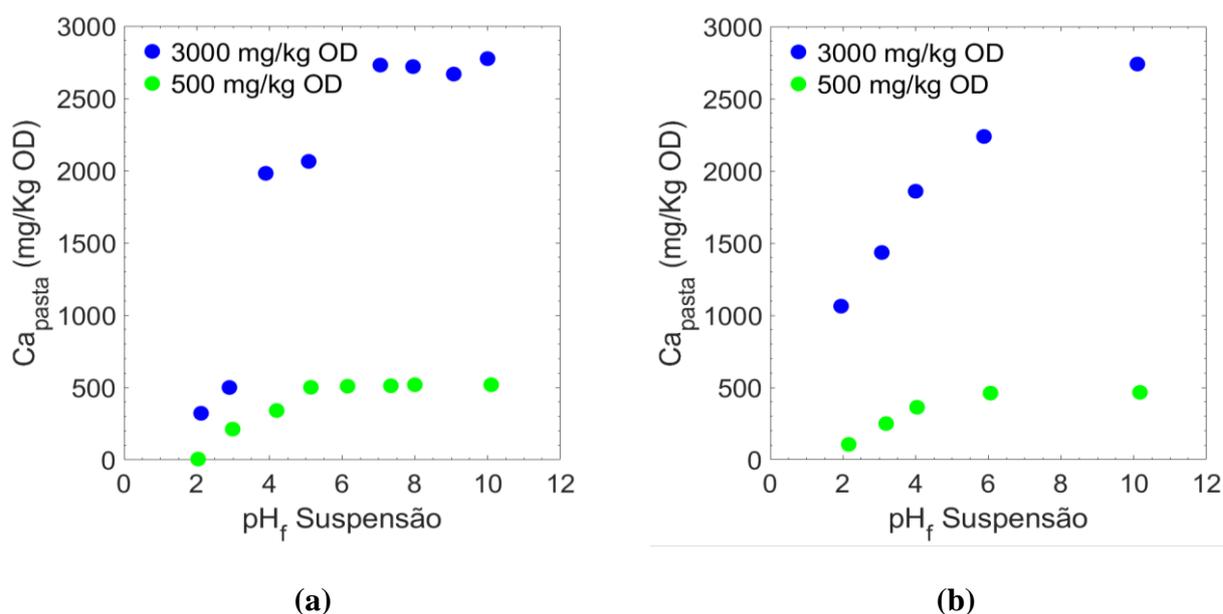
Analisando a Tabela 5.4. pode-se concluir que os valores obtidos para os grupos carboxílicos variam entre 144,0 e 26 mmol/kg OD Comparando as pastas, verifica-se que os grupos carboxílicos vão diminuindo a longo dos estágios de branqueamento, tendo Yantasse (2002) e Duong (2004) também reportado a mesma tendência. Observa-se, ainda, que na pasta obtida após o estágio de deslenhificação com oxigénio, b-D0, existe um aumento de grupos carboxílicos, o que pode ter resultado da oxidação da lenhina por parte do oxigénio, fragmentando-a e introduzindo desta forma novos grupos funcionais como ácidos carboxílicos (Carvalho, 1999). Da comparação dos resultados obtidos de  $pK_{io}$  para os grupos ácidos ( $pK_{io, \text{carboxílico}}$ ) com os da literatura, pode concluir-se que estes se assemelham. De facto, de acordo com Duong (2005),  $pK_{io, \text{carboxílico}} \sim 4-5$ .

## 5.2. Ensaio de adsorção

A concentração inicial, a temperatura, e o tipo de pasta são fatores determinantes na capacidade de adsorção. Por este motivo, avaliou-se a influência destes parâmetros, tendo por base as condições de operação fabris nos estágios de branqueamento, descritas no Capítulo 2.

### 5.2.1. Efeito da concentração de cálcio

Na Figura 5.4 está representada a influência da concentração de cálcio na capacidade de adsorção do mesmo por parte das pastas p-O2 e D2. Neste estudo avaliou-se duas concentrações, 500 mg/kg OD e 3000 mg/kg OD, que correspondiam a 30 e 150 mg/L de Ca na solução inicial.



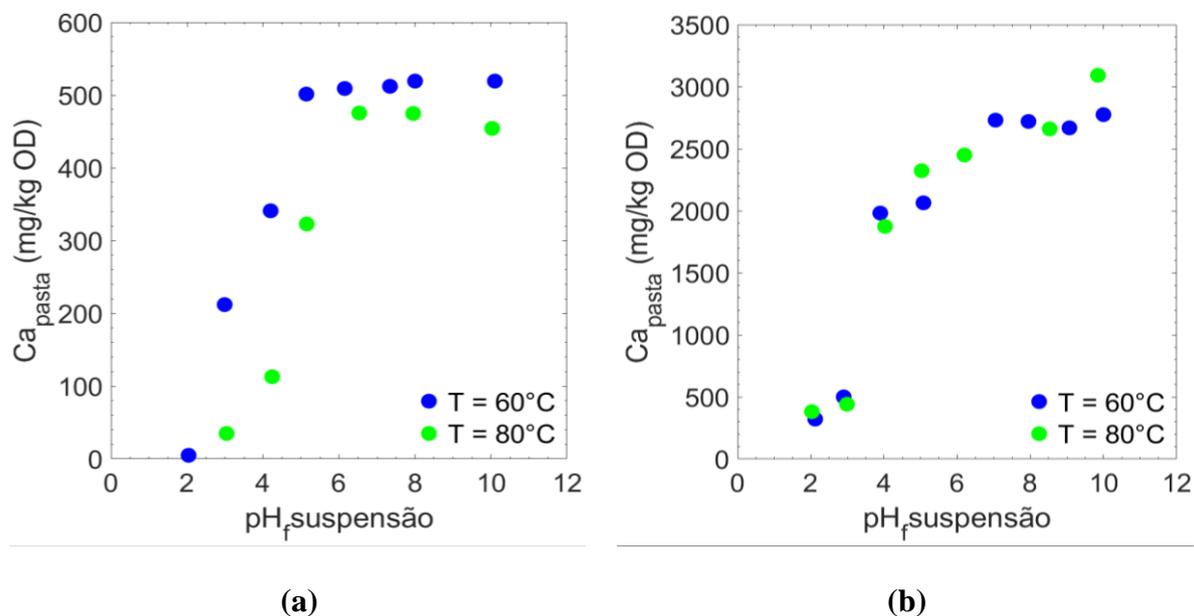
**Figura 5.4** - Capacidade de adsorção de cálcio em função do pH nas pastas (a) p-O2 e (b) D2 (Consistência = 5%,  $T = 60^\circ C$ ).

Pela análise da Figura 5.4 verifica-se que a capacidade de adsorção das duas pastas em estudo é altamente dependente do pH, assim como quanto maior a concentração de cálcio maior é a capacidade de adsorção do mesmo por parte da fibra. À medida que o pH vai aumentando, os grupos carboxílicos dissociam-se e os iões cálcio ligam-se a estes até o pH 7. Depois do pH 7 ocorre a dissociação dos grupos fenólicos e iões cálcio ligam-se por sua vez a estes.

Para a primeira parte da curva ( $pH < 7$ ) tanto na pasta p-O2 como na pasta D2 a taxa de adsorção de cálcio é superior em comparação com a segunda parte da mesma ( $pH > 7$ ). Isto deve-se à diferença de concentração dos grupos carboxílicos e fenólicos.

### 5.2.2. Efeito da temperatura

Na Figura 5.5 está representada a influência da temperatura na capacidade de adsorção de cálcio. Neste estudo avaliou-se duas temperaturas: 60 °C e 80 °C.



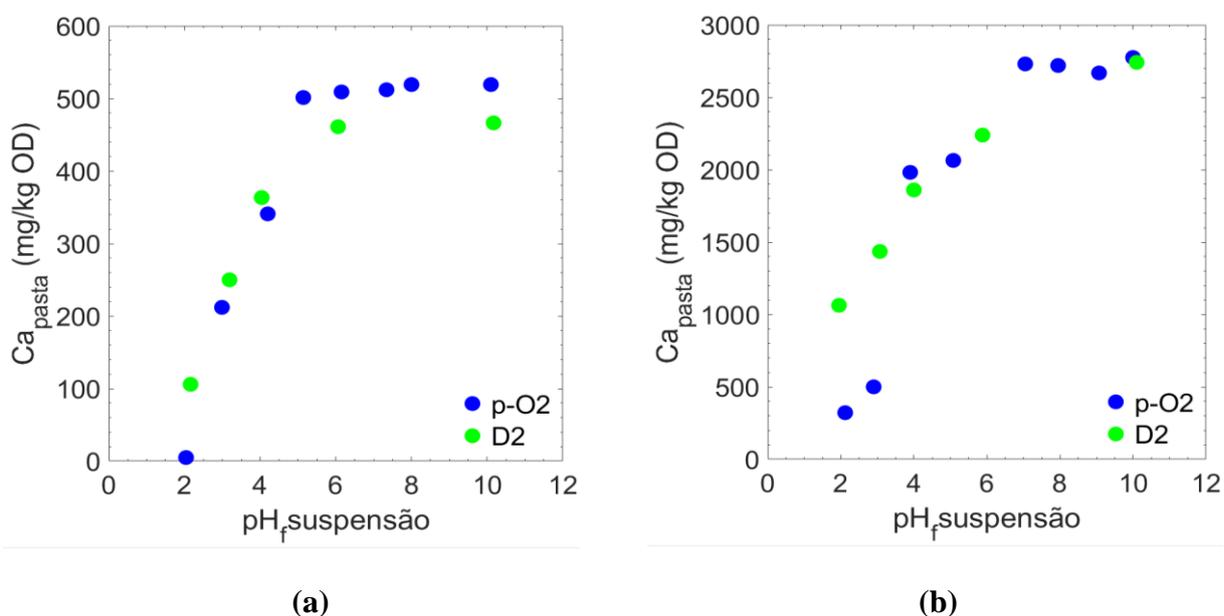
**Figura 5.5** - Capacidade de adsorção de cálcio em função da temperatura (C(a)=500 mg/kg OD; C(b)=3000 mg/kg OD; Consistência = 5%; p-O2).

Conclui-se que as pastas apresentam um comportamento semelhante para as duas temperaturas em estudo. Desta forma é perceptível que o efeito da temperatura em condições típicas no branqueamento, não tem um efeito significativo na adsorção de cálcio na pasta, tanto para a concentração mais baixa, como para a mais elevada. Deve referir-se que o efeito da temperatura não é relevante nos níveis estudados neste trabalho (60 °C e 80 °C). Contudo, para temperaturas mais baixas ou para gamas de temperaturas superiores, é expectável que o efeito da temperatura seja notório na capacidade de adsorção. Reportando os resultados obtidos por Duong (2006), este obtém uma diminuição de 65% na capacidade de adsorção de  $Na^+$ , quando a temperatura diminui dos 35 °C para os 15 °C. Yantasse (1997) obteve resultados similares para ensaios de adsorção com  $Ba^+$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  para uma alteração de temperatura de 75 °C para 25°C. No entanto, para as concentrações baixas de iões metálicos o efeito da temperatura foi mínimo.

Importa referir que a gama de temperatura testada neste trabalho se limitou à gama de interesse no processo industrial.

### 5.2.3. Efeito do tipo de pasta

As pastas p-O2 e D2 apresentam uma diferença significativa na quantidade total de sítios ativos, tendo sido selecionadas para avaliar o efeito da carga das fibras na capacidade de adsorção. Na Figura 5.6 encontra-se os resultados obtidos.

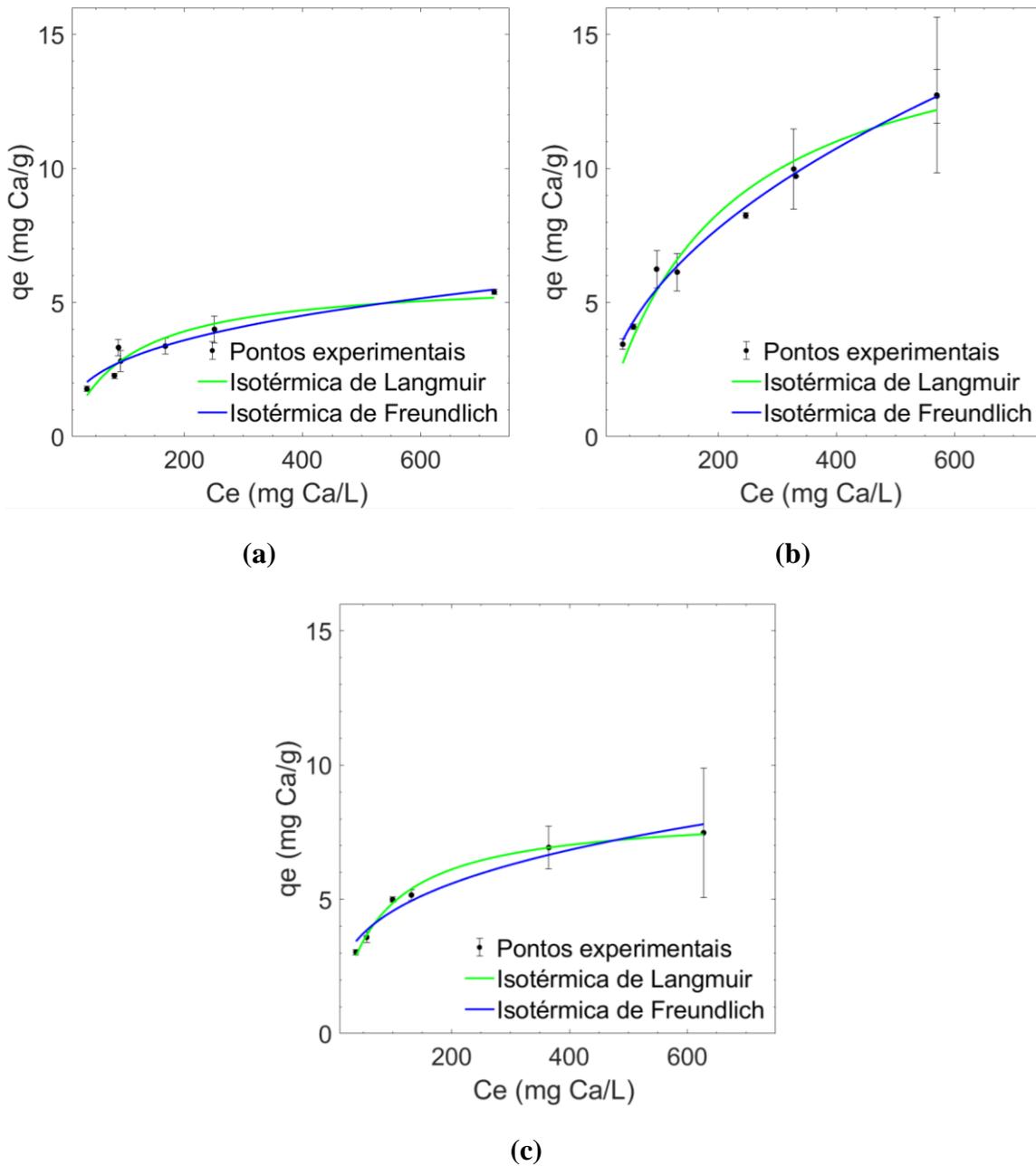


**Figura 5.6** - Capacidade de adsorção de cálcio em função do tipo de pasta: (a) 500 mg/kg OD, (b)=3000 mg/kg OD (Consistência = 5%; T = 60 °C).

Da análise da Figura 5.6 depreende-se que as pastas p-O2 e D2 possuem um comportamento semelhante para as diferentes concentrações em estudo. De facto, as concentrações totais de cálcio em solução utilizadas correspondem a 12,5 e a 75 mmol/kg OD. Apesar da concentração de grupos carboxílicos na pasta p-O2 ser 137,0 mmol/kg OD e na pasta D2 de 26 mmol/kg OD (Tabela 5.3), não ser suficiente para adsorver todo o cálcio que é fornecido às pastas não significa que estas não possam ter um comportamento semelhante. Apenas se determinou a carga da fibra para  $pH < 7$ , faltou ainda determinar para  $pH > 7$ , o que pode justificar o porquê da pasta p-O2 e D2 possuírem capacidades de adsorção semelhante.

#### 5.2.4. Isotérmicas de equilíbrio

Com o objetivo de avaliar a relação de afinidade entre o cálcio e a pasta, determinou-se as isotérmicas de adsorção, de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 4, para pH 4, 7 e 10. Na Figura 5.7 estão representadas as isotérmicas de adsorção para o cálcio e o ajuste dos modelos das isotérmicas de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros dos modelos foram obtidos a partir da introdução dos dados experimentais na plataforma Matlab, cujos resultados se encontram na Tabela 5.4. Os resultados laboratoriais e respectivo ajuste para pH 4 encontram-se ilustrados na Figura 5.7.



**Figura 5.7** - Isotérmica de adsorção para o cálcio e ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich (Pasta p-O2; Consistência = 1%; T = 60 °C): (a) pH=4; (b) pH=7; (c) pH=10.

**Tabela 5.5.** Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e Freundlich para pH=4,7 e 10.

Isotérmica	pH	Parâmetros do modelo		R <sup>2</sup>	RMSE
		q <sub>max</sub> (mg Ca/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)		
Langmuir	4	5,9024	0,0099	0,9174	0,3745
	7	16,267	0,0052	0,9592	0,6841
	10	8,2523	0,0143	0,9935	0,1592
Freundlich		k <sub>F</sub>	n <sub>F</sub>		
	4	3,0428	0,6303	0,9311	0,3421
	7	2,1324	0,6473	0,9884	0,3650
	10	1,1880	3,4237	0,9588	0,3998

O modelo de Freundlich é o que melhor se ajusta à adsorção de cálcio para pH 4, uma vez que apresenta um coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) superior e um erro quadrático médio (RMSE) inferior, como se pode observar na Tabela 5.4. O n<sub>F</sub> é inferior a 1 o que é indicativo de se tratar de uma adsorção favorável.

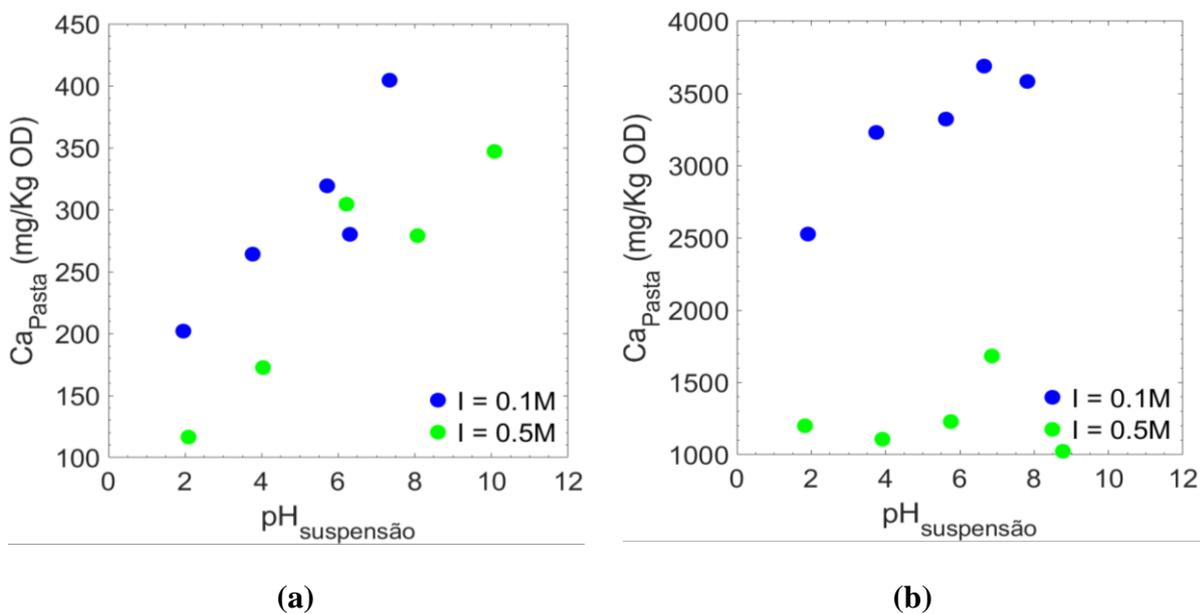
De seguida realizou-se os ensaios de adsorção para um pH 7. Mais uma vez, o modelo de Freundlich é o que melhor se ajusta à adsorção de cálcio. O k<sub>F</sub> resultante do ajuste do modelo de Freundlich, para a isotérmica cujo pH 4 é superior ao obtido para pH 7. Isto revela que a adsorção é superior para pH 4. Pode-se concluir o mesmo por uma simples comparação dos gráficos.

Para pH 10, o modelo de Langmuir é o que melhor descreve a isotérmica de adsorção de cálcio, uma vez que apresenta um coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) superior e um erro quadrático médio (RMSE) inferior, como se pode observar na Tabela 5.5, a capacidade máxima de adsorção para o modelo de Langmuir corresponde ao valor de 8,25 mg/g. Este não se afasta muito do valor obtido para a capacidade de adsorção registada experimentalmente, 7,5 mg/g.

Pela análise dos parâmetros da isotérmica de Freundlich verifica-se que n<sub>F</sub> é superior à unidade, o que é indicativo de uma isotérmica do tipo não favorável. Apesar da isotérmica de Langmuir não apresentar um melhor ajuste para as isotérmicas de pH 4 e 7 pode-se comparar a capacidade máxima de adsorção para os três pH em estudo. Assim, conclui-se que q<sub>max</sub> para pH 7 é superior ao q<sub>max</sub> para pH 10, este por sua vez é superior ao q<sub>max</sub> para pH 4. Mais uma vez, por observação gráfica o mesmo podia ser concluído. Então, para os três pH estudados, a capacidade de adsorção é superior para o pH 7.

### 5.2.5. Efeito da força iônica

Até ao momento, avaliou-se a capacidade de adsorção do cálcio, em sistemas mono-componente. Contudo, em sistemas reais, existem diversos elementos a competir pelos sítios ativos da pasta, em sistemas multi-componente complexos. De forma a avaliar o efeito da presença de mais do que um NPE na capacidade de adsorção de cálcio, aumentou-se a força iônica do sistema, juntando-se íons sódio numa solução de *NaCl*. Os ensaios foram realizados para dois valores de força iônica: 0,1 e 0,5 M e para dois valores de concentração de cálcio: 500 e 3000 mg/kg OD.



**Figura 5.8** - Capacidade de adsorção de cálcio em função da força iônica: 0,1 e 0,5 M (Consistência = 5%; T = 60 °C; pasta p-O2).

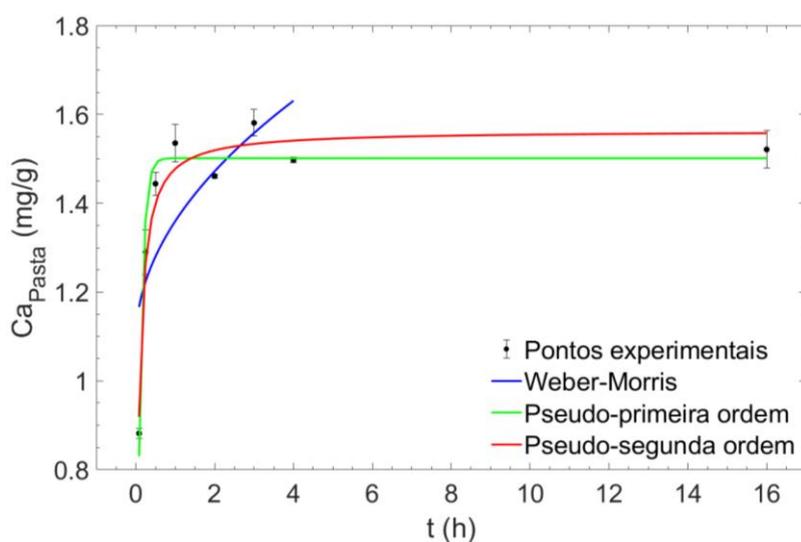
Os resultados indicam que a adsorção de cálcio é significativamente afetada pela presença dos íons  $Na^+$  em função do pH, o indica que a adsorção deste foi favorecida em relação à adsorção de  $Ca^{2+}$ . Pode concluir-se que a capacidade de adsorção do cálcio diminuiu com o aumento da força iônica. Segundo Lindgren & Öhman, (2000), o aumento da força iônica leva a um aumento do efeito electroestático ou seja, os íons  $Na^+$  e  $Ca^{2+}$  começam a competir entre si para ocupar os sítios ativos. Estando o  $Na^+$  em maior concentração, consegue uma maior ocupação destes.

Na Figura 5.8 (a), observa-se que o comportamento da capacidade de adsorção é semelhante para as duas forças iônicas em estudo. A capacidade de adsorção dos dois íons em estudo

aumenta em função do pH, não existindo qualquer tendência para uma estabilização, o que poderá estar relacionado com as incertezas das medições experimentais.

### 5.2.6. Estudos cinéticos

O estudo da cinética de adsorção permitiu determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Testou-se o ajuste aos dados experimentais usando os modelos cinéticos de difusão Weber-Morris, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, e determinou-se os seus parâmetros de ajuste. Os resultados obtidos estão presentes na Figura 5.9 e na Tabela 5.5.



**Figura 5.9** - Cinética de adsorção para pH inicial 4 e para uma concentração inicial de cálcio de 2,85 mg/g (Consistência = 5%; T = 60 °C; pasta p-O2).

De acordo com a Figura 5.9, inicialmente a velocidade de adsorção é mais elevada, pois esta é promovida pela diferença de concentração do adsorvato na interface líquido/sólido. À medida que o cálcio se liga aos grupos funcionais, observa-se uma diminuição da taxa de adsorção. Esta vai diminuindo até se atingir uma taxa próxima de zero, sendo nesse instante atingido o equilíbrio. Verifica-se, ainda, que são necessárias cerca de 1 h para se atingir o equilíbrio. Assim, confirma-se que o tempo usado nos ensaios de adsorção em descontínuo (16 h) garantiu sempre as condições de equilíbrio.

Na Tabela 5.6 encontram-se os parâmetros das isotérmicas resultantes do seu ajuste aos dados experimentais.

**Tabela 5.6.** Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção.

<b>Modelo de Weber-Morris</b>				
$C_i$ (mg/g)	$k_i$ (mg s <sup>-0,5</sup> g <sup>-1</sup> )	I (mg/g)	R <sup>2</sup>	RMSE
2,85	0,2713	1,088	0,5315	0,1798
<b>Modelo cinético de pseudo-primeira ordem</b>				
$C_i$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$q_e$ (mg/kg OD)	R <sup>2</sup>	RMSE
2,85	-9,9	1,501	0,9435	0,0584
<b>Modelo cinético de pseudo-segunda ordem</b>				
$C_i$ (mg/g)	$k_2$ (1/min)	$q_e$ (mg/g)	R <sup>2</sup>	RMSE
2,85	17,18	1,563	0,9557	0,0516

Ao analisar a Tabela 5.6 conclui-se que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve os dados experimentais, pois apresenta um R<sup>2</sup> de 0.9557 e um RSME de 0.0516. O modelo de pseudo-primeira ordem também permite um bom ajuste dos dados. O modelo de difusão Weber-Morris apresenta um ajuste insatisfatório, pois o seu R<sup>2</sup> é muito baixo em comparação com os dos outros modelos e o RSME é elevado. O modelo de pseudo-segunda ordem prevê uma capacidade de adsorção em equilíbrio de 1,563 mg/g, que corresponde a 55% da concentração inicial do adsorvato.

## 6. Conclusões e trabalhos futuros

Este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento de partição dos NPE entre a fibra de pasta de papel e o líquido de uma suspensão de pasta através de processos de adsorção para diferentes condições de operação no branqueamento.

A caracterização das diferentes pastas permitiu determinar a concentração de alguns elementos inorgânicos que fazem parte da sua composição, nomeadamente cálcio, potássio, magnésio e sódio. O cálcio foi o elemento detetado em maior concentração. Avaliou-se a eficiência da lavagem ácida, de forma a remover todos os NPE e simplificar o sistema de pasta a utilizar nos posteriores testes de adsorção. Verificou-se que o procedimento de lavagem ácida adotado apresentou elevada eficiência, permitindo remoções superiores a 90% para todos os NPE determinados.

Relativamente à quantificação dos grupos funcionais para pastas com diferentes estágios de branqueamento, verificou-se que os grupos carboxílicos variam entre 144,0 e 26 mmol/kg OD. Conclui-se que ao longo dos estágios de branqueamento, a concentração de sítios ativos diminuiu significativamente.

Nos ensaios de adsorção em descontínuo, conclui-se que a concentração de cálcio interfere com capacidade de adsorção nas pastas p-O2 e D2. Quanto maior a concentração de cálcio, maior a adsorção, para os níveis de concentração testados. Já para o estudo do efeito da temperatura, nenhuma alteração significativa foi observada, tanto para 60 °C como para 80°C, as pastas D2 e p-O2 têm um comportamento de adsorção semelhante. Relativamente ao estudo do efeito do tipo de pasta na capacidade de adsorção, observou-se que a pasta D2 possui uma capacidade de adsorção semelhante à da pasta p-O2, para as concentrações de cálcio avaliadas.

A adsorção de cálcio em condições de equilíbrio para pH 4 e 7 a partir da pasta p-O2 é bem descrita pela isotérmica de Freundlich, já para o pH 10 a isotérmica de Langmuir é a que melhor descreve a adsorção. Para este último, a capacidade máxima de adsorção correspondeu a 8,25 mg Ca/g. Através do estudo da taxa de adsorção ao longo do tempo conclui-se que este processo pode ser descrito por um modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

### **Trabalhos futuros**

Não foi possível determinar a concentração do grupo fenólico devido à molaridade de NaOH utilizada ser demasiado elevada. Assim, devem ser realizadas novas titulações potenciométricas para uma concentração de NaOH inferior a 0,1M, de forma a evidenciar pontos de equivalência adicionais.

Para além do cálcio existem outros elementos nomeadamente o sódio, magnésio, potássio, manganês, entre outros, que levam a diversos problemas no fecho dos ciclos. Desta forma, devem ser realizados ensaios de adsorção para os restantes elementos metálicos de forma a avaliar o efeito da temperatura, da concentração inicial, do pH e da força iónica nestes para diferentes pastas.

O estudo da adsorção monocomponente também deve ser efetuado para os restantes NPE para compreender a interação que estes têm uns com os outros assim como a interação que têm com a pasta, para diferentes condições de operação.

A modelação das isotérmicas de equilíbrio pode ser melhorada, designadamente para ter em conta a influência do pH. Um exemplo de um modelo com potencial para descrever o comportamento de equilíbrio, e que por isso deve ser testado no futuro é o modelo de Donnan.

## Referências bibliográficas

- Andia, J. P. M. (2009). Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção. Rio de Janeiro, PUC-Rio, curso de Engenharia de Materiais.
- Athley, K., & Ulmgren, P. (2001). Interaction between divalent metal ions and oxygen-delignified kraft pulps. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 16(3), 204-214.
- Bajpai, P., 2010. Overview of pulp and paper processes, em: *Environmentally Friendly Production of Pulp and Paper*. John Wiley & Sons Inc, New York, United States, pp. 8–45.
- Barbosa, L. C., Maltha, C. R., Demuner, A. J., Cazal, C. M., Reis, E. L., & Colodette, J. L. (2013). A rapid method for quantification of carboxyl groups in cellulose pulp. *BioResources*, 8(1), 1043-1054.
- Bhardwaj, N.K., Duong, T.D., Nguyen, K.L., 2004. Pulp charge determination by different methods: Effect of beating/refining. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 236, 39–44.
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., & Reynel-Ávila, H. E. (Eds.). (2017). *Adsorption processes for water treatment and purification*. Netherlands: Springer.
- Bryant, P.S., 1996. *Metals Management in the Fiberline*. Atlanta, GA.
- Bygrave, G., & Englezos, P. (1998). Fibre charge from potentiometric titration of kraft pulp and Donnan equilibrium theory. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 13(3), 220-224.
- Bygrave, G. S. (1997). Thermodynamic model and data on the partitioning of nonprocess elements between kraft fibres and water in a pulp suspension (Dissertação de doutoramento, University of British Columbia).
- Cabrita, I. R. C. (2009). Carvões ativados para a remoção de compostos farmacêuticos em meio aquoso (Dissertação de Doutorado).
- Calado, J.P. & Ferreira, L.M. (2004). Estudo do equilíbrio de partição de metais entre fibras e solução de pasta kraft. *Tecnicelpa*. In *Investigação em Celulose e Papel*, Artigos do III Congresso Iberoamericano de Investigação em Celulose e Papel.
- Carvalho, M. D. G. V. D. (1999). Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de eucalyptus globulus (Dissertação de doutoramento).
- Colodette, J. L., Gomes, C. M., Rabelo, M., Eiras, K., & Viçosa, M. G. (2005, May). Progress in eucalyptus kraft pulp bleaching. In *Proceedings of the 2nd International Colloquium on Eucalyptus pulp*, Concepcion, Chile (pp. 24-26).
- Nascimento, R. F. D., Lima, A. C. A. D., Vidal, C. B., Melo, D. D. Q., & Raulino, G. S. C. (2014). Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.
- Doğan, İ., & Gürüz, A. G. (2004). Waste minimization in a bleach plant. *Advances in Environmental Research*, 8(3-4), 359-369.

- Doldán, J., Poukka, O., Salmenoja, K., Battagazzore, M., Fernandez, V., & Eluén, I. (2011). Evaluation of sources and routes of non-process elements in a modern eucalyptus kraft pulp mill. *O papel*, 72(7), 47-52.
- Duong, T. D., Nguyen, K. L., & Hoang, M. (2006). Competitive sorption of Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> ions on unbleached kraft fibres—A kinetics and equilibrium study. *Journal of colloid and interface science*, 301(2), 446-451.
- Duong, T.D., Hoang, M., Nguyen, K.L., 2005. Sorption of Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ions from aqueous solution onto unbleached kraft fibers - Kinetics and equilibrium studies. *J. Colloid Interface Sci.* 287, 438–443.
- Duong, T. D., Hoang, M., & Nguyen, K. L. (2004). Extension of Donnan theory to predict calcium ion exchange on phenolic hydroxyl sites of unbleached kraft fibers. *Journal of colloid and interface science*, 276(1), 6-12.
- Fernández-Rodríguez, J., Erdocia, X., Hernández-Ramos, F., Alriols, M. G., & Labidi, J. (2019). Lignin Separation and Fractionation by Ultrafiltration. In *Separation of Functional Molecules in Food by Membrane Technology* (pp. 229-265). Academic Press.
- Frederick, W.J., Schmidl, G.W., Woitkovich, C.P. (1997). The Distribution of Non-Process Elements in Pulp Mill and Bleach Plant Process Streams. 1. Calculating Precipitation of Inorganic Species. 1997 Tappi Minim. Effl. Mills Symp. Proc. 93–100.
- Grace, T. M., Malcolm, E. W., & Kocurek, M. J. (1989). *Pulp and paper manufacture*, Vol. 5, Alkaline pulping “. TAPPI, Atlanta, GA.
- Gullichsen, J., & Fogelholm, C. J. (2000). *Papermaking Science and Technology*, Book 6A, Chemical Pulping. Finish Paper Engineers Association and TAPPI. Finland.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Huber, P., Burnet, A., & Petit-Conil, M. (2014). Scale deposits in kraft pulp bleach plants with reduced water consumption: A review. *Journal of environmental management*, 141, 36-50.
- Hortal G. A. J., Roncero B. M., & Vidal. T. (2008). Capitulo III. Blanqueo de pastas, em: Area, M. C. (Ed.). (2008). *Panorama de la industria de celulosa y papel en Iberoamérica 2008*. Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel-Riadicypp.
- Inglezakis, V. J., Fyrillas, M. M., & Park, J. (2019). Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. *Journal of hazardous materials*, 367, 224-245.
- Júnior, F.G. da S., Brito, J.O.(2008). Capitulo II. Polpação, em: Area, M. C. (Ed.). (2008). *Panorama de la industria de celulosa y papel en Iberoamérica 2008*. Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel-Riadicypp.
- Karhu, J. T., Snickars, P. M., Harjut, L. U., & Ivaska, A. U. (2002). Cation exchange of alkali

- and alkaline earth metal ions on hardwood kraft pulp. *Appita journal*, 55(5), 392-397.
- Keller, J. U., & Staudt, R. (2005). *Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms*. Springer Science & Business Media.
- Koch, G. (2006). Raw material for pulp. *Handbook of pulp*, 21-68.
- Lindgren, J., & Öhman, L. O. (2000). Characterization of acid/base properties for bleached softwood fibers as influenced by ionic salt medium. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 15(1), 18-23.
- Willard, L. L. (1979). *Chemical equilibria in soils*. Chichester, UK: John Wiley & Sons.
- Machado, L. (2015). Processo Kraft. *Novo BREF da indústria da pasta e papel*, 36-37.
- Vieira, M.C.R. (2000). Adsorção de metais pesados nas partículas em suspensão nas águas naturais: Influência das características físico-químicas das superfícies.
- Martins, A.M.M., (2004). Modelação da formação de depósitos num branqueamento ECF de pasta kraft de *Eucalyptus globulus*. Universidade de Coimbra.
- Martins, M.G.F.(2008). Modelação da Circulação dos NPE's na Produção de Pastas Celulósicas (Dissertação de mestrado).
- Mounteer, A. H., Colodette, J. L., & Silva, C. M. Effluent minimization in a Lo-solids® bleached eucalyptus kraft pulp mill.
- Norberg, C., Lidén, J., & Öhman, L. O. (2001). Modelling the distribution of " free", complexed and precipitated metal ions in a pulp suspension using Donnan equilibria. *Journal of pulp and paper science*, 27(9), 296-301.
- Oliveira, A.F. da R. (2015). Análise de produtos utilizando técnicas espectrofotométricas.
- Pierangeli, M. A. P., Guilherme, L. R. G., Oliveira, L. R., Curi, N., & Silva, M. L. N. (2001). Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 36(8), 1077-1084.
- Pinheiro, C. T. (2014). Aplicação de xilanases em pastas kraft não branqueadas de eucalipto (Dissertação de mestrado).
- Rabelo, M., Morgado, A., & Neves, J. (2001). Análise da influência e do acumulo dos elementos não processuais (NPEs) em sistema de branqueamento totalmente livre de cloro (TCF). In *Congresso anual de celulose e papel da ABTCP* (Vol. 34, pp. 1-9).
- Räsänen, E., & Stenius, P. (1997, June). The sorption of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ , and  $\text{Mn}^{++}$  on cellulose fibers: Prediction and analysis of sorption equilibrium with electrostatic models. In *Proc. ISWPC* (pp. 1-5).
- Räsänen, E., Stenius, P., & Tervola, P. (2001). Model describing Donnan equilibrium, pH and complexation equilibria in fibre suspensions. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 16(2), 130-139.

- Santos, L. K. (2017). Estudo do processo de adsorção para remoção de cafeína utilizando a argila bentonita (Bachelor's thesis, Universidade Tecnológica Federal do Paraná).
- Saturnino, D. M. (2012). Modeling of Kraft mill chemical balance. University of Toronto (Canada).
- Silva, S.I.C.V.D. (2010). Limonina em citrinos: análise, bioconversão e bioatividade (Dissertação de doutoramento).
- Silva, V.S.F.L. (2016). Modelo de cálculo de eficiência de reatores de ClO<sub>2</sub> – Processo Mathieson. (Dissertação de mestrado).
- Sjöström, E., 1993. *Wood chemistry: Fundamentals and Applications*. 2<sup>a</sup> ed. San Diego, California: Academic Press.
- Suess, H. U. (2010). *Pulp Bleaching Today*. Berlin: Walter de Gruyter.
- Sundman, O. (2008). Cation adsorption properties of substituted kraft fibres: an experimental and thermodynamic modelling study (Dissertação de doutoramento, Kemi).
- Susilo, R. (2003). Interaction of iron with wood pulp fibres (Dissertação de doutoramento, University of British Columbia).
- The Navigator Company, 2019. O novo ciclo da água na indústria [disponível online]. URL <http://thenewsletter.pt/pt/2019/06/27/o-novo-ciclo-da-agua-na-industria/> (acedido 1.22.19)
- The Navigator Company, (2017). Relatório & contas 2017.
- Ulmgren, P. (1997). Non-process elements in a bleached kraft pulp mill with a high degree of system closure-state of the art. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 12(1), 32-41.
- Winandy, J. E., & Rowell, R. M. (1984). The chemistry of wood strength.
- Yang, X., & Al-Duri, B. (2005). Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287(1), 25-34.
- Yantasee, W. (2001). Kinetic and equilibrium analysis of metal ion adsorption onto bleached and unbleached kraft pulps.
- Yantasee, W., & Rorrer, G. L. (2002). Comparison of ion exchange and Donnan equilibrium models for the pH-dependent adsorption of sodium and calcium ions onto kraft wood pulp fibers. *Journal of wood chemistry and technology*, 22(2-3), 157-185.