



2020

PROCESSOS DE DISSOLUÇÃO DE CELULOSE E SUA OTIMIZAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE *LYOCELL*

ANA TERESA ANDRADE DOS SANTOS BAIONA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ÁREA CIENTÍFICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Processos de Dissolução de Celulose e sua Otimização para a Produção de Lyocell

Dissertação de Mestrado

de

Ana Teresa Andrade dos Santos Baiona

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes



Orientador na FEUP: **Gabriel Bernardo (PhD, Inv. Auxiliar)**

Coordenador no CeNTI: **Nuno Azoia (PhD)**



outubro de 2020

Agradecimentos

A realização e conclusão deste trabalho só foi possível com a ajuda de diversas pessoas, às quais presto aqui o meu agradecimento.

Em primeiro lugar, agradeço ao meu orientador no CeNTI, Doutor Nuno Azoia, pelo apoio, guia e entusiasmo no desenvolvimento deste trabalho que não seria, de todo, possível sem a sua ajuda. Agradeço, também, ao Doutor Gabriel Bernardo, meu orientador na FEUP, pela ajuda e atenção sobretudo na etapa final da dissertação.

Também quero agradecer, do CeNTI, à Elanice Lima pela colaboração no trabalho e simpatia.

Agradeço ao CeNTI por ter permitido a realização deste trabalho nas suas instalações e pela ajuda financeira prestada para as deslocações à empresa e mesmo durante o período de quarentena.

Quero agradecer, também, à Diana e Teresa Carvalho, companheiras das viagens entre casa e o CeNTI, e aos restantes estagiários, sempre companheiros e prontos a ajudar.

Aos meus pais, que lutam sempre para que tenha uma vida feliz e confortável. Ao meu namorado, pelo companheirismo, motivação e dedicação durante todo este processo. E à minha irmã pela paciência em ajudar a ver de fora o meu trabalho de forma a poder melhorá-lo.

A todos, o meu obrigada!

Resumo

A dissertação aqui presente tem como objetivo principal o estudo do processo de dissolução de celulose com vista à produção de fibras *lyocell*. É pretendido aumentar o conhecimento acerca do processo de dissolução utilizando diferentes pastas de celulose, de modo a verificar aquela que melhor funciona para o objetivo pretendido.

Para o desenvolvimento deste trabalho utilizaram-se diferentes tipos de pastas de celulose, uma *dissolving*, duas papeleira, sendo que uma delas foi dissolvida a partir de pasta seca e a partir de pasta húmida, e ainda celulose reciclada. O solvente utilizado para a dissolução foi o N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO), já que se pretende estudar o processo *lyocell*.

A primeira etapa do projeto consistiu em avaliar as melhores condições para a dissolução, realizando o inchamento da celulose a duas temperaturas diferentes e posterior dissolução, tal como a estabilidade da solução. Em relação ao inchamento da celulose não se conseguiu chegar a resultados concretos, porém, para a dissolução, percebeu-se que o controlo do vácuo era importante. Validou-se, também, a estabilidade da solução de um dia para o outro verificando-se, através da reologia, que as propriedades não são afetadas.

A segunda fase passou por dissolver a pasta *dissolving* a diferentes concentrações, 5, 10 e 12 %, em massa, em relação ao NMMO, de forma a perceber qual a concentração mais adequada, assim como as condições de dissolução e fiação mais favoráveis. Através destes ensaios concluiu-se que, para produzir fibras, a concentração de pasta deve ser superior a 5 %.

Com o propósito de conhecer e compreender a etapa de dissolução e a solução obtida, foram dissolvidas as várias pastas de celulose disponíveis e realizado o estudo reológico das soluções obtidas verificando-se elevada semelhança entre estas, excetuando a celulose reciclada que, para uma concentração de 10 %, se apresentava demasiado fluída.

Por último, a partir das soluções estudadas, passou-se para a etapa de fiação, onde se verificou que, apesar das pastas papeleira conseguirem produzir fibras, estas não apresentam qualidade equivalente às produzidas a partir de pasta *dissolving*, assim como a extrusão e estiramento são mais instáveis.

Com a realização deste projeto foi possível aumentar o conhecimento acerca do processo *lyocell*, obtendo-se conhecimento de variadas condições operacionais inerentes ao mesmo.

Palavras Chave: *lyocell*, pasta *dissolving*, NMMO, dissolução, fiação

Abstract

The main purpose of this dissertation is to study the cellulose dissolution process in order to produce lyocell fibers. It is intended to increase knowledge about the dissolution process using different cellulose pulps, in order to verify the one that works the best for the intended objective.

For the development of this work, different types of cellulose pulp were used, one *dissolving*, two paper grade, one of which was dissolved from dry pulp and from *never dry* pulp, and also recycled cellulose. The solvent used for the dissolution was N-methylmorpholine N-oxide (NMMO), since it is intended to study the lyocell process.

The first stage of the project consisted of assessing the best conditions for dissolution, performing swelling at two different temperatures and subsequent dissolution, such as dope stability. Regarding swelling, it was not possible to reach concrete results, however for the dissolution it was realized that the control of the vacuum was important. The dope stability from one day to the next was also validated by verifying, through rheology, that the properties are not affected.

The second phase involved dissolving the pulp at different concentrations, 5, 10 and 12 %, by weight, in relation to NMMO, in order to understand which concentration is more appropriate, as well as the most favourable dissolution and spinning conditions. Through these tests it was concluded that, to produce fibers, the concentration of pulp must be greater than 5 %.

In order to know and understand the dissolution stage and the dope, the various cellulose pulps available were dissolved and the rheological study of the solutions obtained was carried out, verifying a high similarity between them, except for the recycled cellulose, which, for a concentration of 10 %, was too fluid.

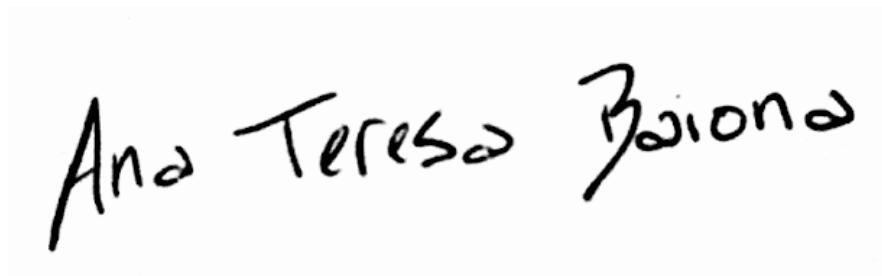
Finally, from the studied dopes, this work moved to the spinning stage, where it was found that, although paper grade pulps are able to produce fibers, they do not have quality equivalent to those produced from dissolving pulp, as well as extrusion and stretching are more unstable.

With the execution of this project, it was possible to increase the know-how about the lyocell process, obtaining knowledge of various operating conditions inherent to it.

Keywords: lyocell, dissolving pulp, NMMO, dissolution, spinning

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

A handwritten signature in black ink on a light gray background. The signature reads "Ana Teresa Boiondo" in a cursive, flowing script. The first name "Ana" is written in a larger, more prominent style, followed by "Teresa" and "Boiondo".

15/10/2020

Índice

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	v
Notação e Glossário	vii
1 Introdução.....	9
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto	9
1.2 Contributos da autora para o Trabalho	10
1.3 Organização da Tese	10
2 Contexto e Estado da Arte	12
2.1 Fibras de Celulose	12
2.2 Fibras Processadas.....	14
2.2.1 Viscose.....	15
2.2.2 Lyocell.....	16
2.3 Abordagem Histórica	18
2.4 Processo	19
2.4.1 NMMO	19
2.4.2 Pasta e Pré-Mistura	20
2.4.3 Dissolução.....	20
2.4.4 Fiação.....	21
2.4.5 Lavagem, Acabamento e Secagem	22
2.4.6 Recuperação do Solvente	22
2.5 Implementação à Escala Industrial.....	23
3 Materiais e Métodos	25
3.1 Pastas de Celulose	25
3.2 <i>Swelling</i> da Celulose.....	25
3.3 Estabilidade da <i>Dope</i>	26
3.4 Dissolução da Celulose em NMMO.....	26
3.5 Ensaio Preliminares de Fiação.....	27

3.6	Reometria Capilar.....	29
4	Resultados e Discussão.....	31
4.1	<i>Swelling</i> da Celulose.....	31
4.2	Estabilidade da <i>Dope</i>	32
4.3	Dissolução da Celulose em NMMO.....	33
4.4	Ensaio Preliminares	35
4.5	Reometria Capilar.....	36
4.6	Ensaio de Fiação	41
5	Conclusões	45
6	Avaliação do trabalho realizado.....	46
6.1	Objetivos Realizados	46
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	46
6.3	Apreciação Final	46
7	Referências	48
	Anexo A - Processo de Produção da Lenzing para a Produção de Fibras <i>Lyocell</i>	51
	Anexo B - Ficha Técnica da Pasta <i>Dissolving</i>	52
	Anexo C - Ficha Técnica da Solução de NMMO	53
	Anexo D - Valores Obtidos Através do Reômetro Capilar	54
	Anexo E - Gráficos da Viscosidade em Função da Taxa de Corte	62
	Apêndice A - Determinação do conteúdo de Água na Pasta <i>Never Dry</i>	64
	Apêndice B - Condições de Dissolução das <i>Dopes</i> Preparadas para o Estudo de Estabilidade	65
	Apêndice C - Condições de Dissolução para as Soluções Analisadas no Reômetro	66
	Apêndice D - Condições Operacionais dos Ensaio de Fiação	67

Lista de Figuras

<i>Figura 1. Solo necessário para a produção de fibras de celulose</i>	14
<i>Figura 2. Consumo de água por kg de fibra produzida</i>	14
<i>Figura 3. Química da formação da solução xantato de celulose</i>	15
<i>Figura 4. Imagens de scanning electron microscopy (SEM) de viscose (a) e de lyocell (b)</i>	17
<i>Figura 5. Interação entre o NMMO e a celulose</i>	19
<i>Figura 6. Diagrama de fases ternário do NMMO/ água/ celulose</i>	21
<i>Figura 7. Etapa de dry-jet wet-spinning</i>	21
<i>Figura 8. Evaporador de parede fina Filmtruder onde ocorre a dissolução da celulose</i>	23
<i>Figura 9. Equipamento utilizado para proceder à extrusão</i>	27
<i>Figura 10. Anexo adjacente ao banho de coagulação utilizado para estirar os filamentos após a etapa de extrusão</i>	28
<i>Figura 11. Representação da viscosidade em função da taxa de corte obtidas através do reómetro capilar para análise da estabilidade da dope</i>	33
<i>Figura 12. Representação da viscosidade em função da taxa de corte para a dope preparada com pasta dissolving</i>	38
<i>Figura 13. Representação da viscosidade em função da taxa de corte para as várias pastas utilizadas</i>	38
<i>Figura 14. Representação da viscosidade em função da taxa de corte para a dope preparada com pasta dissolving e para as dopes preparadas com celulose reciclada</i>	40
<i>Figura 15. Representação da viscosidade em função da taxa de corte para comparação das dopes de pasta dissolving a 10 e 12 % e de uma pasta papeleira</i>	41
<i>Figura 16. Esquema do processo de produção das fibras de lyocell na Lenzing</i>	51
<i>Figura 17. Representação da viscosidade em função da taxa de corte obtida através do reómetro capilar para os ensaios de estabilidade da dope</i>	62

Figura 18. Representação da viscosidade em função da taxa de corte obtida através do reómetro capilar para todas as pastas de celulose estudadas 62

Figura 19. Representação da viscosidade em função da taxa de corte obtida através do reómetro capilar para comparação da celulose reciclada com a pasta dissolving 63

Figura 20. Representação da viscosidade em função da taxa de corte obtida através do reómetro capilar para comparação das soluções de pasta dissolving a diferentes concentrações 63

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1. Especificações de fibras de celulose processadas</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 2. Características das pastas de celulose, facultadas pelos fornecedores, utilizadas nos vários ensaios realizados.</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 3. Características de amostras de solução de celulose e respectivas condições de operação para a sua dissolução.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 4. Características das soluções preparadas e condições de operação para a dissolução</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 5. Condições de operação utilizadas, para os vários ensaios preliminares realizados, na etapa de fiação.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 6 - Características da pasta dissolving</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 7. Valores obtidos da taxa de corte e viscosidade através do reômetro capilar para o estudo da reologia da dope de pasta dissolving a 10 %</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 8. Valores obtidos da taxa de corte e viscosidade através do reômetro capilar para o estudo da reologia da dope de pasta papeleira da empresa 1 a 10 %.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 9. Valores obtidos da taxa de corte e viscosidade através do reômetro capilar para o estudo da reologia da dope de pasta papeleira da empresa 2 a 10 %.....</i>	<i>56</i>
<i>Tabela 10. Valores obtidos da taxa de corte e viscosidade através do reômetro capilar para o estudo da reologia da dope de pasta papeleira never dry da empresa 2 a 10 %</i>	<i>57</i>
<i>Tabela 11. Valores obtidos da taxa de corte e viscosidade através do reômetro capilar para o estudo da reologia da dope de celulose reciclada a 10 %.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 12. Valores obtidos da taxa de corte e viscosidade através do reômetro capilar para o estudo da reologia da dope de celulose reciclada a 20 %.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 13. Valores obtidos da taxa de corte e viscosidade através do reômetro capilar para o estudo da reologia da dope com mistura de celulose reciclada a 10 % e pasta dissolving a 10 %</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 14. Valores obtidos da taxa de corte e viscosidade através do reômetro capilar para o estudo da reologia da dope de pasta dissolving a 12 %</i>	<i>61</i>
<i>Tabela 15. Valores utilizados no cálculo da percentagem de água na pasta never dry.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 16. Condições de dissolução dos ensaios realizados para verificação da estabilidade da dope</i>	<i>65</i>

Tabela 17. Condições de dissolução dos ensaios realizados para análise no reómetro capilar 66

Tabela 18. Condições de operação dos ensaios de fiação para as diferentes pastas de celulose utilizadas que proporcionaram estabilidade67

Notação e Glossário

Q	Caudal volumétrico	$\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
n	Comportamento de fluxo de um fluido	
H	Comprimento do tubo capilar do reómetro	mm
L	Comprimento dos orifícios da fieira	μm
z	Coordenada da direção de fluxo no tubo capilar do reómetro	
r	Coordenada da direção radial no tubo capilar do reómetro	
D	Diâmetro dos orifícios da fieira	μm
m	Massa	g
p	Pressão	bar
R	Raio do tubo capilar do reómetro	mm
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
v_b	Velocidade da bomba	$\text{rev} \cdot \text{min}^{-1}$
v_o	Velocidade nos orifícios	$\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$
v_z	Velocidade na direção de fluxo	$\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$

Letras gregas

$\dot{\gamma}$	Taxa de corte	s^{-1}
τ	Tensão de corte	Pa
μ	Viscosidade dinâmica	$\text{Pa} \cdot \text{s}$

Índices

app	Aparente
b	Bomba
n	Número de unidades de monómero na cadeia
o	Orifícios da fieira
w	Parede

Lista de Siglas

AS	Acid Sulfite - Método do sulfito
DP	Grau de polimerização
NMMO	N-óxido de N-metilmorfolina
PHK	Pre-hydrolysis kraft
PG	Propil galato
SEM	Scanning Electron Microscopy
TITK	Thuringian Institute for Textile and Plastic

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Este trabalho de investigação, levado a cabo no CeNTI, tem como principal objetivo a ampliação do conhecimento do processo *lyocell* para produção de fibras têxteis.

Devido ao crescimento da população, a procura por produtos têxteis tem tido um crescimento gradual nas últimas décadas. O aumento da qualidade de vida da população está diretamente relacionado com a maior qualidade e variedade de produtos têxteis [1].

Por várias décadas, a elevada procura de fibras foi assegurada pelas fibras sintéticas deixando para trás as fibras de celulose. Contudo, estima-se que o consumo mundial anual de fibras de celulose *per capita* aumente entre 3,7 a 5,4 kg entre 2010 e 2030. Como apenas 3,1 kg podem ser suportados pelas fibras de algodão, a restante procura terá de ser suportada por outras fontes, como por exemplo fibras de celulose processada [2].

Hoje em dia, os dois tipos de fibras mais utilizadas são o algodão e o poliéster. As fibras de algodão convencionais, desde o início do uso de pesticidas e da irrigação durante o cultivo do mesmo, contribuem para o aumento da toxicidade e stress hídrico no planeta. Porém, não existem fibras no mercado que apresentem a viabilidade técnica correspondente às propriedades do algodão convencional, sendo esta, ainda, a fibra celulósica mais importante a nível comercial [3].

A média anual mundial para a produção de algodão, para uma mesma quantidade de fibra, requer mais 60 a 500 % de solo, dependendo da zona e tipo de matéria prima, do que as fibras processadas de celulose. Esta necessidade de ocupação de grande área de solo para produção de algodão, quando comparada com outras fibras de celulose, leva ao impedimento do crescimento das fibras de algodão pois, atualmente, existe uma elevada preocupação ao nível da ocupação rentável dos solos [4].

Já as fibras sintéticas têm sido recentemente postas em causa uma vez que são sobretudo de origem fóssil e libertam microplásticos para o ecossistema que podem ser ingeridos por animais e humanos [3].

Quanto às fibras processadas de celulose podem destacar-se a viscose e o *lyocell*. O processo *lyocell* tem-se tornado de grande importância pois é uma alternativa ambientalmente mais sustentável do que o processo viscose, o mais comum, já que utiliza apenas um solvente que é praticamente recuperado na sua totalidade, mesmo à escala industrial, e não necessita de outros compostos no seu processamento para além da água. E de uma forma geral a produção das fibras de *lyocell* necessita de menos água que a produção das fibras de viscose [5].

A procura de fibras têxteis sustentáveis é, hoje em dia, um desafio para a indústria têxtil, sobretudo porque têm de apresentar uma performance ambiental superior às fibras existentes bem como viabilidade técnica para substituí-las. Assim, o processo *lyocell*, sendo sustentável e viável, será de extrema importância num futuro próximo e, para tal, é necessário estudá-lo de forma a poder otimizá-lo, melhorando a sua implementação à escala industrial.

1.2 Contributos da autora para o Trabalho

Nos dias que correm, as fibras de celulose processada são de extrema importância no mercado das fibras, isto porque as fibras sintéticas são cada vez mais rejeitadas pelos consumidores e as fibras naturais não conseguem satisfazer o aumento da procura. O mercado tem, então, procurado alternativas sustentáveis, como é o exemplo do *lyocell*.

O trabalho levado a cabo no CeNTI durante os meses que permaneci na empresa, permitiram a construção de um processo de produção de fibras *lyocell* desde a dissolução da pasta de celulose até à extrusão da solução obtida que permite a produção das fibras. O meu trabalho, que envolveu a passagem por todas estas etapas, contribuiu, assim, para iniciar o estudo do processo *lyocell* na empresa.

1.3 Organização da Tese

A tese encontra-se dividida em 6 capítulos, devidamente estruturados, de modo a facilitar a compreensão do trabalho realizado.

No capítulo 1, referente à Introdução, é apresentada a informação básica necessária de modo a enquadrar o leitor na área das fibras e na razão do tema da dissertação.

O capítulo 2 diz respeito ao Contexto e Estado da Arte e destina-se a contextualizar o tema e a informar acerca do estado da arte científico e tecnológico relacionado com a produção de fibras *lyocell*.

Os Materiais e Métodos, no capítulo 3, apresentam os materiais utilizados, nomeadamente os tipos de pastas, os métodos que foram realizados no estudo das *dopes* e a instalação experimental para a etapa de fiação.

O capítulo 4 denominado por Resultados e Discussão, está organizado de modo a que se percebam as etapas estudadas desde o desenvolvimento do processo de dissolução da celulose até à produção de fios.

No capítulo 5 encontram-se as principais Conclusões do trabalho elaborado.

Por fim, o capítulo 6 refere-se à Avaliação do Trabalho Realizado onde se explicita o sucesso, ou não, dos objetivos traçados na etapa inicial.

2 Contexto e Estado da Arte

As fibras fazem parte de uma vasta gama de produtos utilizados no dia a dia, sendo, por isso, o potencial de inovação das mesmas elevado e com aplicação em variados setores. Existem diversos tipos de fibras, classificadas de acordo com a sua origem e modo de produção. As fibras podem, então, ser naturais se forem produzidas exclusivamente a partir da manipulação de elementos encontrados na natureza (algodão, lã), artificiais se forem produzidas pelo Homem mas com matérias primas naturais (viscose, *lyocell*) ou sintéticas se forem produzidas pelo Homem a partir de matérias primas da indústria petroquímica (*nylon*, poliéster). No CeNTI, o desenvolvimento, funcionalização e produção de fibras não convencionais está a cargo do departamento de Fibras Funcionais [6]. A investigação deste departamento na área das fibras é vasta quando se fala acerca das fibras sintéticas e, portanto, pretende-se inovar e começar a explorar as alternativas mais sustentáveis como as fibras de *lyocell*. Nesse contexto, o trabalho levado a cabo ao longo do período de realização desta dissertação assume uma importância acrescida para o CeNTI, uma vez que representa o início de uma nova linha de I&D.

2.1 Fibras de Celulose

A fórmula química da celulose pode ser representada por $(C_6H_{10}O_5)_n$, em que n é o número de unidades do monómero na cadeia, e uma árvore produz, em média, 13,7 g de celulose por dia [7].

A elevadas temperaturas a celulose decompõe-se, não fundindo e, por isso, para ter celulose na forma líquida, esta tem de ser dissolvida ou modificada quimicamente. Por outro lado, devido à sua composição química, a celulose é insolúvel nos solventes mais comuns e, apesar de já serem conhecidas algumas alternativas úteis, a procura por solventes eficientes e não degradantes para a celulose continua, sobretudo impulsionada pelas tendências atuais de sustentabilidade e exploração de alternativas aos produtos à base de petróleo [8].

Para isolar a celulose da madeira para aplicações industriais, o compósito de madeira deve ser fragmentado por um processo de formação de pasta de celulose. Existem diversos processos de produção comercial de pasta, que vão desde processos mecânicos a processos químicos. Dos processos químicos, também conhecidos por processos de cozimento, os mais utilizados são o método *kraft* (sulfato) e o método do sulfito (AS). Ambos os processos são utilizados na produção de pasta de celulose destinada maioritariamente à produção de papel, normalmente denominada pasta de papel ou pasta papeleira, e na produção de pasta *dissolving*. No entanto, para a produção de pasta *dissolving* pelo método sulfato utiliza-se uma versão modificada do processo *kraft*, denominada *pre-hydrolysis kraft* (PHK). Comparada com a pasta de papel, a

pasta *dissolving* apresenta uma maior percentagem de α -celulose e uma menor percentagem de hemicelulose, o que lhe confere uma distribuição de pesos moleculares mais apertada, baixo grau de agregação de microfibrilas e estrutura aberta com elevada porosidade [9].

A performance fisiológica das fibras de celulose, algodão ou regeneradas, é única quando comparada com outras fibras feitas pelo Homem, uma vez que as primeiras são hidrofílicas e permitem uma elevada absorção e respirabilidade.

Comparando a sustentabilidade do algodão com as fibras regeneradas, a diferença resulta da forma de cultivo e do consumo de água. Nas figuras 1 e 2 encontram-se representados o solo necessário para a produção das fibras e o consumo de água por kg de fibra produzida, respetivamente, para várias fibras de celulose [2].

Da análise dos gráficos depressa se depreende que a produção de fibras processadas de celulose é, em termos ambientais, muito menos exigente que a produção de algodão. Na figura 1 há dois dados que sobressaem: a irrigação faz aumentar muito o rendimento das culturas de algodão, e a diferença desta para as fibras processadas de celulose depende muito da origem da madeira. O solo utilizado é estimado com base no rendimento da produção de madeira, e os dados apresentados são referentes a uma empresa em particular, a Lenzing, com sede na Áustria. Para a produção de viscose na Áustria, a madeira é originária de plantações de faia na Europa. Já para a produção de *lyocell*, a madeira vem do eucalipto produzido por plantação no hemisfério sul. Assim, apesar de tanto a viscose como o *lyocell* serem produzidos com pasta de celulose, a origem da madeira é diferente. A discrepância entre os valores destes dois casos deve-se ao facto de que é necessário mais solo para a produção de madeira de folhosas na Europa, como a faia, do que para os eucaliptos no hemisfério sul, árvores de crescimento mais rápido e que por isso apresentam produtividades superiores [4]. Se em termos de ocupação dos solos a diferença entre o algodão e as fibras processadas de celulose já é significativa, a diferença toma outras proporções quando se fala em necessidade de água, como se pode verificar na figura 2.

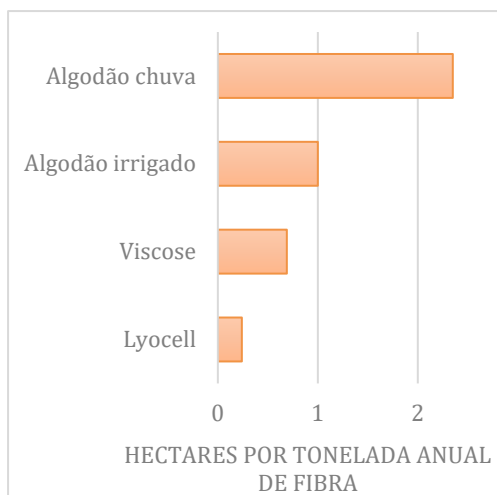


Figura 1. Solo necessário para a produção de fibras de celulose

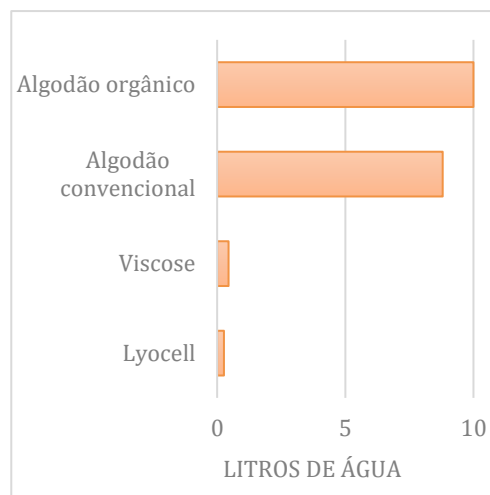


Figura 2. Consumo de água por kg de fibra produzida

2.2 Fibras Processadas

As fibras de celulose processada são um tipo de fibras artificiais que usam celulose como matéria prima. Estas fibras foram as primeiras a serem produzidas pelo Homem, ainda no século XIX, muito antes do desenvolvimento das fibras sintéticas, sendo por isso as primeiras na área das fibras artificiais a serem aplicadas na indústria têxtil. Estas fibras processadas de celulose têm a capacidade de absorver a água como o algodão e apresentam boa compatibilidade com a pele e boa adaptabilidade a outras fibras.

Com uma produção anual de cerca 6,7 milhões de toneladas em 2018, estas fibras representam 6,2% do volume global de produção de fibras. Desde os anos 90 até aos dias de hoje a produção de fibras processadas mais do que duplicou e espera-se que continue a crescer ao longo dos próximos anos [10].

Para a produção das fibras mencionadas, a indústria utiliza a pasta de celulose produzida, sobretudo, a partir da madeira. Uma vez que as fibras da pasta no seu estado natural são muito curtas para fiar, elas são dissolvidas e precipitadas na forma de filamentos que serão cortados em fibras com o comprimento desejado. A produção das fibras engloba, então, duas etapas essenciais, sendo elas a dissolução da celulose usando métodos químicos ou físicos e a precipitação da celulose através de um processo de fiação (*wet spinning*, *dry spinning* ou *dry-jet wet-spinning*). Esta abordagem não altera o conteúdo molecular, apesar do processo de dissolução-precipitação resultar nalgumas alterações na estrutura molecular do polímero após a recristalização ao nível da cristalinidade, orientação cristalina e tamanho das cristalites que conferem benefícios às propriedades das fibras em termos de força, absorção, uniformidade dimensional e capacidade de tingimento [11].

Comparadas com o algodão, a estrutura deste tipo de fibras é muito mais simples, pois em vez de apresentar um sistema fibroso avançado com feixes de cadeias de moléculas e elevadas configurações, elas apresentam porções ordenadas e não cristalinas [7].

2.2.1 Viscose

A viscose é um tipo de fibra de celulose regenerada originalmente patenteada por Charles Cross, Edward Bevan e Clayton Beadle em 1892. Estes químicos britânicos descobriram um método de dissolução de celulose, que deu origem à solução de xantato de celulose, e a sua posterior regeneração/precipitação. Já o método de fiação foi desenvolvido por Charles Stearn e Charles Cross em 1898 que foi posteriormente comercializado por Samuel Courtauld & Co. Ltd em 1904, que adquiriu as patentes do processo [11].

Esta fibra tornou-se a mais importante das fibras regeneradas detendo cerca de 80 % do volume de produção deste tipo de fibras com um volume de 5,3 milhões de toneladas produzidas em 2018. O crescimento anual da viscose entre 2017 e 2022 é estimado como sendo entre 6 a 7 % [10].

De modo a que seja possível proceder à fiação, a pasta de celulose é convertida num processo com duas etapas, tal como representado na figura 3: a pasta de celulose é misturada com soda cáustica, de modo a tornar a celulose alcalina, seguindo-se a adição de dissulfeto de carbono para formar a solução de xantato de celulose.

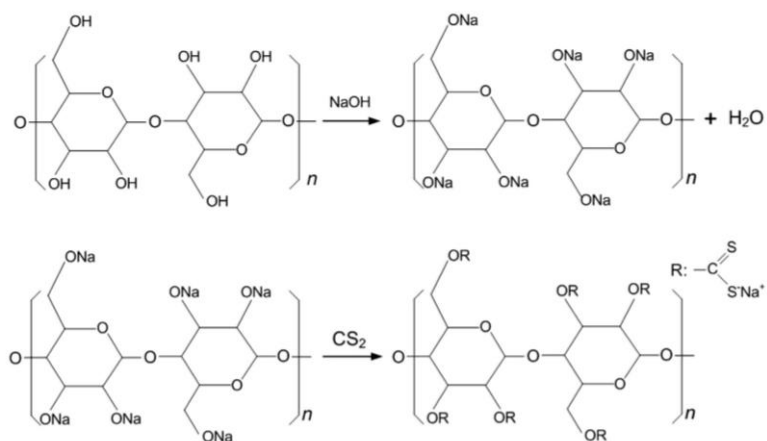


Figura 3. Química da formação da solução xantato de celulose

Esta solução é, então, dissolvida numa solução fraca de soda cáustica formando a solução de viscose, que apresenta cor de mel e contém uma fração mássica entre 7 a 12 % de celulose e 5 a 8 % de hidróxido de sódio. A sua viscosidade varia entre 3,5 a 10 Pa·s que é dependente da

concentração de xantato, do grau de polimerização da celulose, do grau de dissolução, do grau de substituição e sua distribuição e da pureza e concentração de NaOH dissolvido [7].

Para a fiação é utilizado o método de *wet spinning*, onde a viscose é extrudida para um banho de H_2SO_4 , onde é neutralizada, e a celulose é regenerada. Os fios formados e esticados passam então por várias etapas de lavagem para remover o dissulfeto de carbono, o ácido residual e resíduos do banho dessulfurizante, e são depois secos. Por fim, os filamentos podem ser enrolados numa bobine ou cortados sendo no fim empacotados.

A sequência cronológica das etapas para a formação das fibras determina a estrutura e propriedades das mesmas. A viscose apresenta fraca resistência à tração quando molhada em comparação com o seu estado seco e elevada capacidade de absorção da água [11].

A produção de viscose consome um elevado volume de químicos tóxicos sendo uma preocupação a nível da poluição ambiental.

2.2.2 Lyocell

Devido aos problemas associados com o processo viscose, têm-se procurado processos mais simples e sustentáveis para a produção de fibras de celulose processada. De entre várias abordagens possíveis, o processo *lyocell* destaca-se e é já, nos dias de hoje, utilizado à escala industrial.

As fibras de *lyocell*, apesar de serem geralmente classificadas como fibras de celulose regeneradas, não são, na realidade, regeneradas, mas sim precipitadas, uma vez que são produzidas a partir de uma solução de celulose não derivada (onde a celulose é dissolvida diretamente num solvente orgânico sem a formação de derivados), ao contrário do que acontece com a viscose [1]. O *lyocell* é definido, pela Federal Trade Commission, como sendo uma fibra de celulose que precipita de uma solução orgânica em que não existiu substituição dos grupos hidroxilo e não se formaram intermediários químicos [11].

Em 2018, as fibras de *lyocell* foram o terceiro tipo de fibras de celulose processadas mais usadas (sendo ultrapassadas pelas fibras de viscose e acetato), com um mercado de 4 % face a este tipo de fibras e um volume de produção de 0,26 milhões de toneladas. O crescimento anual estimado para esta fibra é de 15 % entre 2017 e 2022, o que significa que se espera um maior crescimento do *lyocell* do que da viscose ou do que qualquer outro tipo de fibras da mesma origem [10].

À parte da vantagem ambiental, as fibras de *lyocell* também apresentam vantagens quanto às propriedades. Sendo de elevada qualidade, elas apresentam elevada resistência mecânica e excelente tenacidade no seu estado molhado, boa adaptabilidade com outras fibras, resistência

térmica e estabilidade de forma. Na tabela 1 encontram-se as especificações de fibras de viscose e *lyocell* produzidas pela Lenzing AG.

Tabela 1. Especificações de fibras de celulose processadas [1]

		Viscose	<i>Lyocell</i>
Densidade linear, dtex		1,3	1,3
Tenacidade, cN·tex ⁻¹	Seco	24	40
	Molhado	12	34
Alongamento, %	Seco	18	15
	Molhado	21	17
Capacidade de retenção de água, %		90	70
Volume de inchaço em água, %		88	67
Cristalinidade, %		25	40

Em contraste com a viscose, que apresenta uma superfície rugosa, o *lyocell* apresenta uma superfície suave com aparência homogênea e estrutura densa, como se pode verificar pela figura 4.

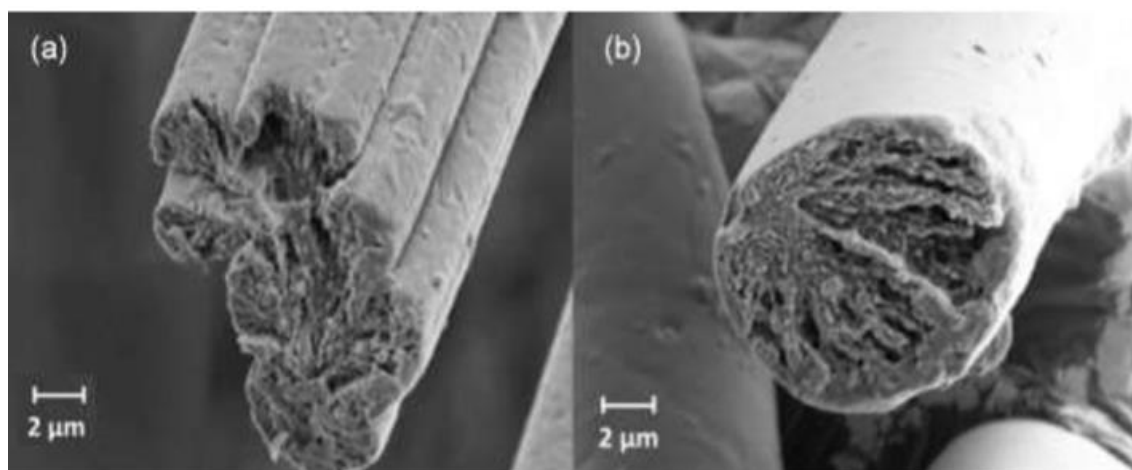


Figura 4. Imagens de scanning electron microscopy (SEM) de viscose (a) e de lyocell (b) [12]

As propriedades das fibras de *lyocell* são adequadas para a produção de produtos industriais como correias de transportadoras e pensos médicos, mas também, para produtos têxteis para a casa, para dormir, vestuário variado, filtros e fraldas.

Para a produção de fibras de celulose, a pasta de celulose é inicialmente misturada com N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO) monoidratado, água e um estabilizante, para formar uma solução homogênea chamada “*dope*”. De seguida, uma técnica de fiação, denominada *dry-jet wet-spinning*, é utilizada de modo a pressionar a solução por uma fieira para um banho de água onde a celulose precipita. Os fios de celulose formados são, então, lavados, acabados e secos. Por fim, os filamentos produzidos são cortados com um certo comprimento e empacotados. Uma das vantagens deste processo é que mais de 99 % do NMMO utilizado pode ser recuperado e reciclado [11].

Em comparação com o método viscose, este processo é ambientalmente mais responsável, eliminando o uso de químicos tóxicos e reações químicas.

2.3 Abordagem Histórica

Devido a preocupações ambientais, investigadores tentaram desenvolver novos métodos para a preparação de soluções de celulose. A dissolução de diferentes componentes em NMMO, incluindo celulose, foi trabalhada por Johnson entre 1966 e 1968. Já a etapa de fiação da solução de celulose-NMMO foi explorada pela empresa American Enka, entre 1969 e 1979, mas esta falhou na comercialização do processo. Em 1980, os princípios básicos do processo foram patenteados. No ano de 1982, a primeira instalação piloto do processo *lyocell* foi construída no Reino Unido, pela empresa Courtaulds, que era capaz de produzir mais de 100 kg de fibra por semana, e em 1984, esta instalação já era capaz de produzir 1 tonelada por semana de fibra. Outra empresa europeia a estabelecer-se na produção de *lyocell* foi a Lenzing AG, na Áustria, que, tradicionalmente, produzia fibras pelo processo viscose, mas que, em 1990, estabeleceu uma instalação piloto para dar início à produção de *lyocell*. Entretanto, no ano de 1992, a empresa Courtaulds atingiu a sua capacidade total de produção das fibras de *lyocell* com o nome comercial TENCEL. Em 1997, a produção em larga escala da Lenzing entrou em operação com uma capacidade anual de 12 mil toneladas de fibras de *lyocell*, com o nome comercial de Lenzing Lyocell. Mais tarde, em 2004, a empresa Lenzing adquiriu o Grupo TENCEL e tornou-se a maior produtora de *lyocell* a nível mundial. Hoje em dia, a Lenzing é capaz de fornecer cerca de 130 mil toneladas anuais deste tipo de fibra [11][12]. Para o futuro está já anunciada a construção da maior fábrica de pasta *dissolving* do mundo, no Brasil, uma parceria entre a Lenzing e a Duratex (maior produtora de painéis de madeira industrializados do hemisfério sul), prevista para 2022 [13]. Para 2021, a Lenzing também irá construir a maior fábrica de *lyocell* a

nível mundial, na Tailândia, o que ajudará a empresa a atender à forte procura deste tipo de fibras e reforçará a sua posição de liderança de mercado em fibras ecológicas [14].

2.4 Processo

2.4.1 NMMO

As principais vantagens da utilização deste solvente são a sua não toxicidade e biodegradabilidade. A capacidade do NMMO para dissolver a celulose deve-se à componente altamente polar do grupo N-O, o que torna o NMMO um excelente aceitador de hidrogénios. A ligação N-O apresenta maior basicidade que o grupo hidroxilo (OH) da celulose, o que faz com que esta ligação interaja com o átomo de hidrogénio do grupo OH e forme ligações entre o NMMO e a celulose, como representado na figura 5. O NMMO aquoso é altamente corrosivo e, portanto, deve ser armazenado em tanques de aço inoxidável de alta qualidade ou de resina de polietileno. O composto puro apresenta uma temperatura de fusão de 184,2 °C, uma energia de fusão de 160,5 J·g⁻¹ e uma energia de decomposição de 1340 J·g⁻¹. No processo *lyocell*, é normalmente utilizado o NMMO monoidratado, cuja fusão se dá a 75,6 °C [12][15].

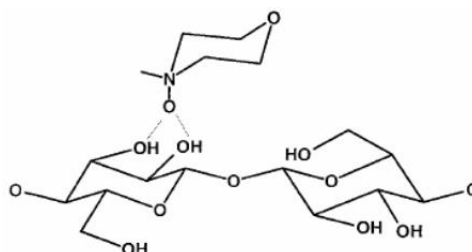


Figura 5. Interação entre o NMMO e a celulose [16]

Durante o processo de dissolução da celulose e reciclagem do solvente, o NMMO é degradado termicamente devido a ruturas homolíticas e heterolíticas, sobretudo da ligação N-O. Os principais produtos da degradação são a N-metil morfolina, a morfolina e o formaldeído. Esta degradação é fortemente catalisada por metais de transição como o cobre e o ferro, que poderão estar presentes na pasta de celulose. Para controlar esta decomposição pode ser adicionado um estabilizador ao tanque de dissolução, como por exemplo, o propil galato (PG), que atua como antioxidante e agente quelante, fixando os iões metálicos [17].

2.4.2 Pasta e Pré-Mistura

A pasta de celulose é a principal matéria prima do processo *lyocell* em termos de custo e volume.¹ Para que se possam atingir fibras de elevada qualidade, a pasta tem de ser, também ela, de elevada qualidade, com um grau de polimerização (DP) entre 400 e 1000. As fibras TENCEL apresentam um grau de polimerização entre 500 e 550 [17].

A pasta de celulose obtida pelo método AS, fornece à pasta uma elevada viscosidade, elevada percentagem de frações com baixo peso molecular e uma extensa distribuição de pesos moleculares. O contrário acontece quando é utilizado o método PHK, sendo, por isso, o método preferencialmente utilizado para a produção de pasta de celulose, já que uma distribuição uniforme do peso molecular permite obter *dopes* mais homogéneas [9][18].

No processo, a pasta é, em primeiro lugar, cortada em pedaços mais pequenos para ser misturada com o solvente. A quantidade de pasta adicionada ao misturador tem de ser controlada cuidadosamente de modo a que a fração mássica de NMMO esteja entre 50 e 60 %, a de água entre 20 e 30 % e a de celulose entre 10 e 15 %. Deve também ser adicionado um antioxidante, PG, em pequena quantidade, para prevenir a degradação dos componentes da mistura [15]. Esta mistura dá-se entre 70 e 90 °C e a solução resultante consiste numa pasta inchada [17].

2.4.3 Dissolução

A solubilidade da celulose em NMMO depende do conteúdo de água na solução. Geralmente, soluções aquosas de NMMO contendo uma fração mássica maior do que 15 a 17 % de água, não dissolvem a celulose. O oxigénio da ligação N-O do NMMO pode formar ligações de hidrogénio tanto com a água como com a celulose. Quando a fração mássica de água é elevada, normalmente acima de 17 %, as ligações de hidrogénio entre o NMMO e a água dominam, o que impede a dissolução da celulose. Quando a água está em menor concentração, o NMMO forma ligações de hidrogénio com a celulose, permitindo, assim, a sua dissolução. Contudo, para frações mássicas de água inferiores a 4 %, a temperatura de dissolução é muito próxima da temperatura a que ocorre a decomposição do NMMO, sendo esta a concentração limite de água para a dissolução de celulose [15]. A temperatura típica de operação, para um processo seguro, encontra-se entre os 80 e os 130 °C. A água é removida por destilação, sendo que as frações mássicas características da solução final são de 76 % para o NMMO, 10 % para a água e 14 % para a celulose, resultando uma solução de cor acastanhada [12]. A completa dissolução da celulose

¹ A *dope* de *lyocell* é constituída maioritariamente por NMMO, mas este é reciclado ao processo, com taxas de reciclagem de 99%.

pode ser monitorizada através do índice de refração. Quando este atinge o valor de 1,490, pode considerar-se que a celulose está completamente dissolvida [19]. Na figura 6, encontra-se o diagrama de fases ternário do NMMO/ água/ celulose onde se verifica a zona, relativamente restrita, de solubilidade, representada num tom mais escuro.

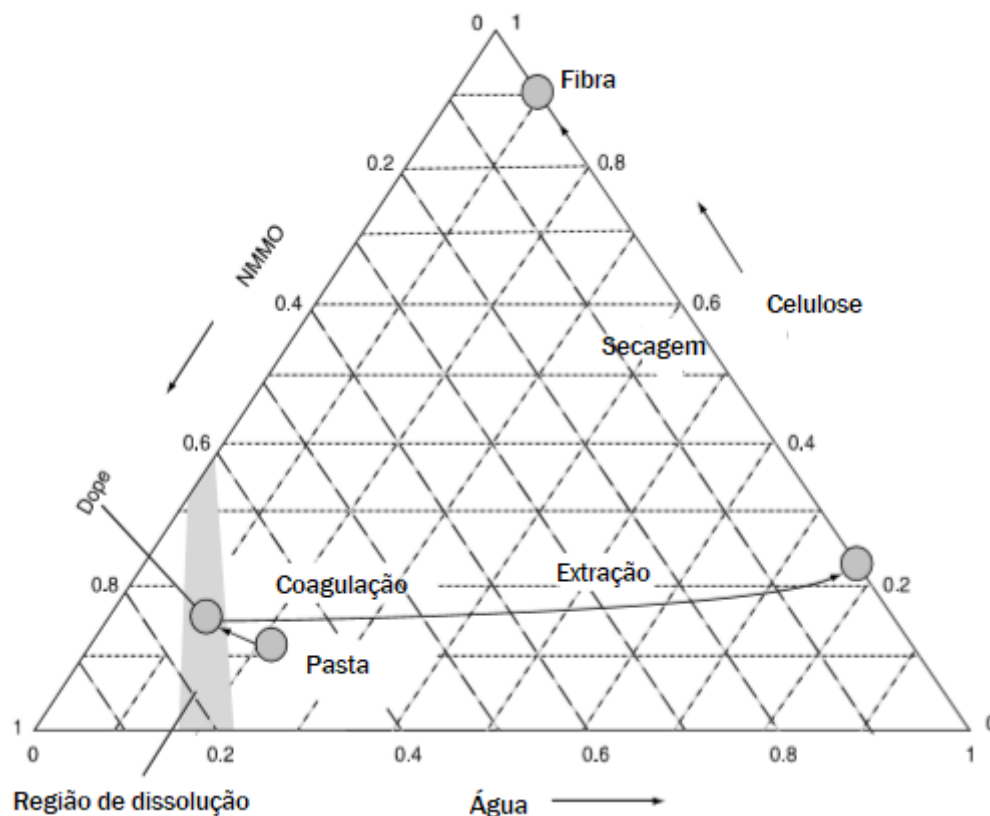


Figura 6. Diagrama de fases ternário do NMMO/ água/ celulose [15]

2.4.4 Fiação

No processo *lyocell* é utilizado o método de *dry-jet wet-spinning*, representado na figura 7, no qual a solução é extrudada para um espaço de ar (*air gap*) e, de seguida, os filamentos formados entram num banho de coagulação onde a celulose precipita. Extrudir a solução para o *air gap* permite que esta contenha uma maior concentração de celulose e seja, por isso, mais económica, já que soluções extrudadas diretamente para o banho de coagulação têm de ser mais diluídas. Para além disso, esta técnica de *dry spinning*, permite a orientação da estrutura celulósica, o que origina melhores propriedades em termos de resistência e alongamento [17].



Figura 7. Etapa de *dry-jet wet-spinning* [9]

O comprimento do *air gap* influencia a resistência das fibras. Reduzindo este comprimento, de 250 a 20 mm, a resistência da fibra irá diminuir. Porém, quando o *air gap* é demasiado longo, ocorre uma redução da orientação causada por efeitos de relaxação e deve, por isso, ser evitado.

São também fatores críticos para as propriedades das fibras, a temperatura de coagulação e a velocidade de extrusão para o banho. Quando a temperatura é fixa, o aumento da velocidade aumenta a cristalinidade e orientação da fibra, aumentando a resistência da mesma. Por outro lado, quando a velocidade é fixa, com um aumento de temperatura, o contrário acontece, dando origem a fibras com fraca resistência [12].

Durante o *dry spinning*, algumas ligações laterais mais fracas entre as cristalites podem ser formadas, sendo tal designado de fibrilação. Geralmente, uma baixa velocidade de extrusão resulta numa baixa fibrilação. Este fenómeno provoca restrições na aplicação das fibras, em particular no tingimento de cores escuras, uma vez que as fibrilas permanecem transparentes dando uma aparência grisalha ao têxtil. A fibrilação pode também ser evitada através de um tratamento de reticulação [20]. Apesar de ser um fenómeno a evitar nesta etapa, a fibrilação pode ser desejada após o tingimento dos tecidos, de modo a que estes apresentem diferentes acabamentos. Assim, por vezes, é realizada a chamada fibrilação secundária de modo a conferir aspetos distintos aos tecidos [21].

2.4.5 Lavagem, Acabamento e Secagem

Após a etapa de fiação, o solvente é removido com água quente desmineralizada numa série de banhos. A água é alimentada em contracorrente com as fibras a uma velocidade que permita manter o licor do banho numa determinada concentração. Este licor é depois encaminhado para o banho de coagulação.

Após a lavagem, a fibra sofre alguns tratamentos, como acabamento suave e branqueamento, sendo depois seca. No final, a fibra é ainda cortada e embalada. Na Lenzing, as fibras são cortadas antes do processo de lavagem [17].

2.4.6 Recuperação do Solvente

O NMMO utilizado é recolhido em todas as etapas do processo para que seja reciclado. A recuperação do solvente consiste em duas etapas principais, a permuta iónica do solvente diluído e a evaporação do excesso de água até à concentração requerida na pré mistura. É importante referir que mais de 99 % do solvente pode ser recuperado, sendo tal uma mais valia

em termos de custos, já que o NMMO é dispendioso, como para questões ambientais, visto que praticamente não existem desperdícios.

A etapa de permuta iônica consiste num leito de resina de aniões e catiões, que removem os iões que possam destabilizar a solução e contaminantes de cor que se possam acumular no solvente.

Como o NMMO tem tendência para se degradar exotermicamente, a operação tem de ser controlada de modo a que o composto nunca fique sobreaquecido [17].

2.5 Implementação à Escala Industrial

As fibras de *lyocell* são produzidas à escala comercial há cerca de 25 anos. A Lenzing iniciou a produção destas fibras nos anos 90 e o seu processo de produção atual encontra-se representado na figura 16 do anexo A. A nível industrial, a maior dificuldade encontra-se na etapa de dissolução da celulose, uma vez que a solução resultante apresenta elevada viscosidade. Para esta etapa, a Lenzing utiliza um evaporador de parede fina do tipo *Filmtruder*. Este evaporador, cujo esquema se encontra representado na figura 8, é um tanque cilíndrico vertical encamisado, aquecido com vapor de água. No seu centro existe um rotor com pás, que gira e mantém a solução agitada na superfície aquecida do tanque, criando renovação superficial e um elevado fluxo de calor e transferência de massa promovendo o processo de evaporação. As pás do rotor são desenhadas de modo a que seja possível transportar a solução concentrada para o fundo do tanque. O evaporador é operado a vácuo de modo a reduzir a temperatura à qual a água evapora, uma vez que o NMMO pode sofrer degradação se a temperatura for demasiado elevada [17][22].

Um processo concorrente ao utilizado pela Lenzing é o da LIST [23]. Esta empresa foi abordada pelo Thuringian Institute for Textile and Plastic (TITK) de modo a desenvolver um processo comercial para a produção de *lyocell*, com base nas investigações levadas a cabo pelo mesmo. A LIST desenvolveu, então, um processo contínuo de dissolução da celulose em NMMO. Este processo inclui o condicionamento das matérias primas num misturador/ amassador e a

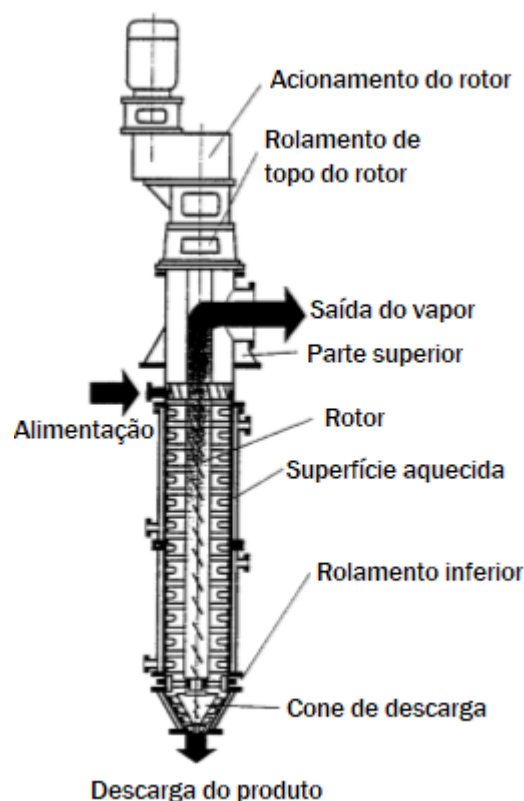


Figura 8. Evaporador de parede fina *Filmtruder* onde ocorre a dissolução da celulose [14]

dissolução da celulose em NMMO num tanque de dissolução. Na primeira etapa, a pasta de celulose é misturada e homogeneizada com o NMMO aquoso. A mistura resultante irá posteriormente ser alimentada ao tanque de dissolução onde a água é evaporada permitindo a dissolução da celulose. O equipamento da LIST permite a produção de soluções com uma fração mássica de celulose de 18% ou mais, isto devido às elevadas taxas de corte praticadas na câmara de dissolução. Entre as duas etapas mencionadas existe um tanque de agitação e uma válvula necessários para assegurar as condições de operação entre as duas etapas que operam a diferentes pressões, o primeiro à pressão atmosférica e o segundo a vácuo [15][24][25].

Este processo apresenta, no entanto, uma desvantagem. O processo de dissolução é mais eficiente para viscosidades elevadas, com valores demasiado elevados para os processos subsequentes de filtração e fiação. Em consequência disto, a LIST desenvolveu o processo MasterConti para ultrapassar esta limitação, onde a etapa de dissolução é separada das seguintes.

Neste processo, a dissolução ocorre a alta viscosidade promovendo a otimização da mistura, seguindo-se a diluição da solução num misturador, o que reduz a viscosidade para que seja possível realizar a etapa de extrusão/fiação. Com este processo, a viscosidade pode ser ajustada de modo a operar em condições ótimas em cada etapa, aumentando a eficiência de todo o processo [26].

A tecnologia da LIST apresenta benefícios ao nível da segurança e do ambiente, uma vez que o processo é realizado num reator fechado, que pode ser operado com uma gestão térmica precisa. O processo permite um produto com elevada qualidade e consumo reduzido de energia [27].

3 Materiais e Métodos

3.1 Pastas de Celulose

Para o estudo da dissolução de celulose e comportamento da *dope* na etapa de fiação, foram utilizados diferentes tipos de pastas de celulose, identificados na tabela 2. A pasta principal e que se considera de comparação para as restantes é a pasta *dissolving*, produzida com vista à produção de fibras e sendo por isso, em teoria, a mais apropriada para o objetivo em questão.

Tabela 2. Características das pastas de celulose, facultadas pelos fornecedores, utilizadas nos vários ensaios realizados.

Origem	Tipo de pasta	Tipo de madeira	Grau de polimerização	α - Celulose, %	Conteúdo de água, %
Empresa 1	Pasta <i>dissolving</i> ²	Eucalipto	732	93,0	9,0
	Pasta papeleira	Eucalipto	> 732	< 93,0	Sem dados
Empresa 2	Pasta papeleira	Eucalipto	> 732	< 93,0	Sem dados
	Pasta papeleira <i>Never dry</i> ³	Eucalipto	> 732	< 93,0	54,8 ⁴
CeNTI	Celulose reciclada	Sem dados	≈ 100 a 200	Sem dados	≈ 0

3.2 *Swelling* da Celulose

O *swelling* da pasta de celulose ajuda na penetração do solvente na mesma, um passo importante para que a dissolução seja efetiva. Os ensaios de *swelling* são realizados com o intuito de perceber o comportamento da celulose no NMMO, com vista a escolher qual o método mais indicado de preparação da mistura com o equipamento disponível.

Pedaços de uma folha de pasta *dissolving*, cortados com uma guilhotina da Staples, foram pesadas numa balança 440 47N da KERN e introduzidas numa solução de NMMO a 50 %, adquirida na Huntsman e cujas propriedades se encontram no anexo C, e agitados vigorosamente com

² A ficha técnica encontra-se no anexo B

³ Pasta que não passou pelo processo de secagem

⁴ Valor obtido de acordo com o procedimento do apêndice A

agitador mecânico da CAT. Foram realizados 2 ensaios com soluções de celulose a 5 %, em relação ao NMMO, um deles realizando o *swelling* à temperatura ambiente e o outro com um banho de óleo a 70 °C, aquecido com uma placa de aquecimento IKA^R C-MAG HS 7 e monitorizado com um termómetro IKA^R ETS-D5. Os ensaios foram realizados durante 30 minutos até que se confirmasse o *swelling* efetivo da celulose, ou seja, até ao ponto em que já não se verificassem pedaços de folha de celulose íntegros. No final, procedeu-se à dissolução das amostras [28].

3.3 Estabilidade da *Dope*

Com vista a perceber se seria possível preparar a *dope* e realizar a etapa de fiação em dias distintos, ou seja, sem ser necessário proceder ao processo de fiação imediatamente após a dissolução da celulose, foi preparada uma solução de pasta *dissolving* a 10 % em NMMO. Realizou-se o *swelling* e posterior dissolução da celulose e, de seguida, deixou-se a solução à temperatura ambiente de um dia para o outro. Durante este processo ocorreu cristalização da *dope*. Posteriormente, colocou-se a solução já cristalizada num banho de óleo a 100 °C até que esta voltasse ao aspeto inicial.

Foi ainda realizado um ensaio de reologia por reometria capilar de modo a comparar uma solução preparada no dia anterior à análise, e reaquescida antes da mesma, com outra solução com as mesmas características preparada no dia da análise sem reaquescimento.

3.4 Dissolução da Celulose em NMMO

Como referido anteriormente, antes da etapa de dissolução, procede-se ao *swelling* da celulose à temperatura ambiente ou superior. Depois deste passo, a dissolução é levada a cabo num evaporador rotativo Rotavapor R-210, a vácuo através da Vacuum Pump V-700 e com um banho de óleo a 120 °C a partir do Heating Bath B-491, todos estes equipamentos da BUCHI. O vácuo é aplicado de modo a que seja possível retirar a quantidade de água necessária para que ocorra a dissolução (de acordo com o diagrama de fases ternário da figura 6). O vácuo necessita de ser controlado para que a evaporação não seja violenta. Assim, no início da dissolução, as pressões praticadas são ligeiramente superiores, sendo que, à medida que a dissolução prossegue, a pressão terá de diminuir progressivamente, uma vez que é cada vez mais difícil remover a água da solução, tanto porque a quantidade de água é cada vez menor, como porque esta se liga mais fortemente à celulose.

A dissolução estará completa quando se verificar uma solução límpida acastanhada.

3.5 Ensaios Preliminares de Fiação

O equipamento para proceder à fiação, ver figuras 9 e 10, consiste numa bomba Schneider Electric SD3 28, cujas temperatura e velocidade são controláveis, um reservatório de 500 ml para a *dope*, que pode ser pressurizado de modo a garantir a alimentação contínua à bomba, a fieira, cujos diâmetros dos orifícios, D , disponíveis são de 150, 200 e 300 μm , todas elas com 30 orifícios e uma razão comprimento, L , por D igual a 3, o banho para onde os filamentos são extrudidos e um equipamento auxiliar composto por rolos onde os filamentos são estirados, estes dois últimos equipamentos fornecidos pela DIENES.

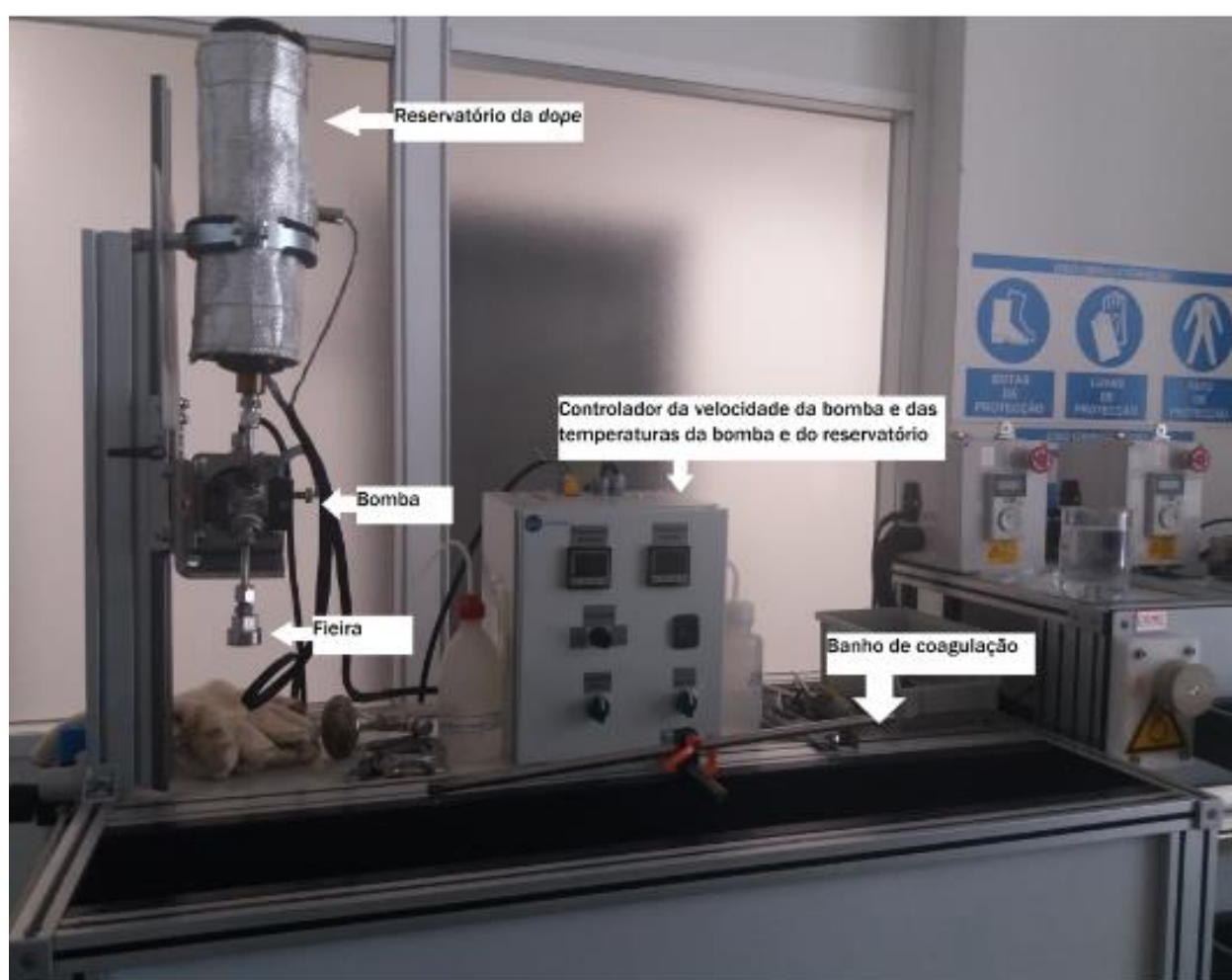


Figura 9. Equipamento utilizado para proceder à extrusão

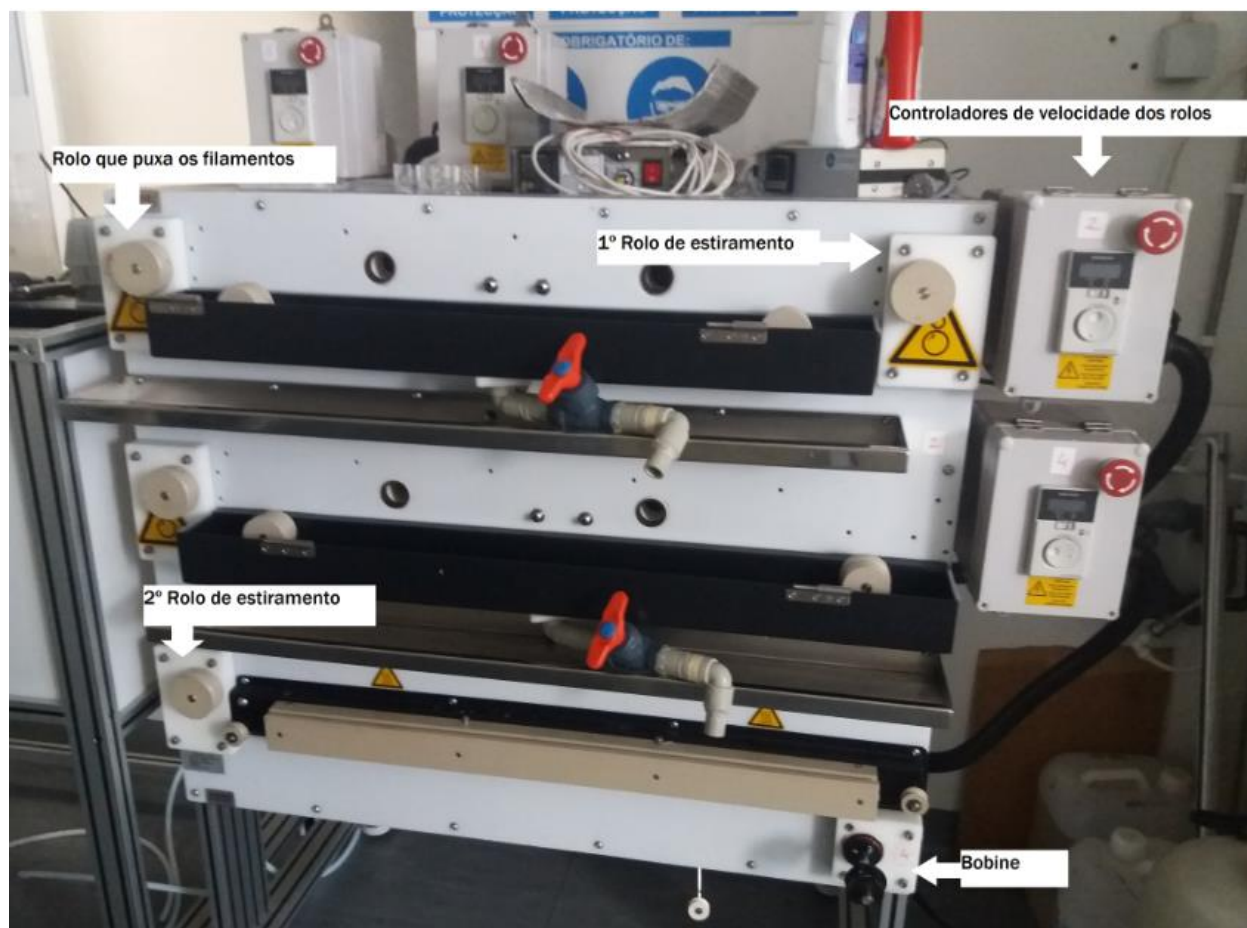


Figura 10. Anexo adjacente ao banho de coagulação utilizado para estirar os filamentos após a etapa de extrusão

As soluções de celulose são extrudidas para o *air gap* e, subsequentemente, para um banho de água (*dry-jet wet-spinning*). Foi utilizada a fieira de 150 μm para todos os ensaios e utilizada a pressurização do reservatório da *dope* a 1,5 bar. O *air gap* praticado pode ser ajustado elevando e baixando a estrutura do reservatório da *dope* construída pela Paralab.

Sabe-se que a bomba debita $0,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{rev}^{-1}$, e tendo o diâmetro dos orifícios da fieira e definindo a velocidade da bomba, v_b , é possível calcular a velocidade nos orifícios, v_o , da fieira pela equação 1.

$$v_o = \frac{v_b \times 0,05}{\pi \times \frac{D^2}{4}} \quad \text{Equação 1}$$

Sabendo também a velocidade do rolo que puxa os filamentos do banho de coagulação, através do motor que o regula, da Oriental motor, é possível determinar a razão entre a velocidade

deste e a velocidade nos orifícios da fieira, sendo esta razão aceitável para valores entre 4 e 8 [29].

O banho de coagulação é água à temperatura ambiente, sendo que não há recirculação ou renovação da mesma, o que implica que a concentração de NMMO no banho aumente com o decorrer de cada ensaio.

3.6 Reometria Capilar

Normalmente, o reômetro capilar é utilizado para medir a viscosidade dinâmica e a elasticidade de materiais viscosos a elevadas taxas de corte, similares às praticadas durante o processo de extrusão, por exemplo. Assim, os valores obtidos através deste método são importantes de modo a se antever o comportamento do material durante o seu processamento.

No reômetro capilar RH2000 da Bohlin Instruments, o polímero que se quer estudar é introduzido no reservatório, que é aquecido até uma temperatura desejável. O pistão, posicionado no topo do reservatório, é depois empurrado para baixo, fazendo com que o polímero fluído escoe através de um tubo capilar de raio R e comprimento H através de diferentes estágios de velocidade, que submetem o material a taxas de corte que aumentam progressivamente de estágio para estágio. A queda de pressão e o caudal através do tubo capilar são utilizados para determinar a viscosidade.

Na derivação da relação de viscosidade assume-se que: o fluxo é laminar, isotérmico, estável e completamente desenvolvido; a velocidade, v , é nula na direção radial e na direção de fluxo junto à parede; o fluído é incompressível, com a viscosidade independente da pressão, p . Com estes pressupostos, a equação de movimento na direção de fluxo, z , em coordenadas cilíndricas, sendo r a coordenada da direção radial, fica reduzida à equação 2:

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \times \frac{\partial(r\tau_{rz})}{\partial r} \quad \text{Equação 2}$$

Como $\frac{\partial p}{\partial z}$ deve ser constante para um fluxo incompressível completamente desenvolvido e $\frac{\partial v_z}{\partial z}$ é zero, é possível integrar de modo a obter a distribuição da tensão de corte, τ_{rz} , equação 3.

$$\tau_{rz} = \frac{r \times \Delta p}{2 \times H} \quad \text{Equação 3}$$

O caudal volumétrico, Q , de fluído a sair do capilar está relacionado com o perfil de velocidades $v_z(r)$ pela equação 4, em que v_z é a velocidade na direção de fluxo.

$$Q = 2 \times \pi \int_0^R r \times v_z(r) \times dr = -\pi \int_0^R r^2 \times \frac{dv_z}{dr} \times dr \quad \text{Equação 4}$$

Sendo a taxa de corte, $\dot{\gamma}$, definida pela equação 5 e a taxa de corte aparente, ou newtoniana, $\dot{\gamma}_{app}$, definida pela equação 6, então, a taxa de corte na parede, $\dot{\gamma}_w$, é dada pela equação 7. A taxa de corte aparente é utilizada pois o fluído pode não ser newtoniano, permitindo esta a correção da taxa de corte (correção de Rabinowitsch) [30][31][32].

$$\dot{\gamma} = -\frac{dv_z}{dr} \quad \text{Equação 5}$$

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4 \times Q}{\pi \times R^3} \quad \text{Equação 6}$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\dot{\gamma}_{app}}{4} \left[3 + \frac{d(\ln Q)}{d(\ln \Delta p)} \right] \quad \text{Equação 7}$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Equação 8}$$

Por último, a viscosidade do fluído, η , vem da definição representada pela equação 8.

4 Resultados e Discussão

4.1 *Swelling* da Celulose

No processo de dissolução da celulose, o NMMO quebra ligações de hidrogénio intra e intermoleculares, reduzindo assim, a cristalinidade da mesma. Segundo a literatura, o *swelling* reduz a cristalinidade da pasta e, quanto maior a temperatura a que é realizada, maior a percentagem de cristalinidade reduzida, pois a mobilidade do NMMO e da água é intensificada com o aumento da temperatura, o que permite que o NMMO penetre na região cristalina da celulose. A dissolução da pasta que já sofreu *swelling*, sendo, portanto, menos cristalina, será um processo que consome menor quantidade de energia, mantendo a qualidade da solução [33].

Assim foi realizado o *swelling* a duas temperaturas diferentes e respetiva dissolução da celulose. Observou-se, pela tabela 3, um aumento do tempo de dissolução para a mistura que realizou o *swelling* à temperatura ambiente. Ao analisar estes valores há que ter em consideração alguns fatores. Desde logo o controlo da pressão do processo de solubilização, que é um parâmetro que influencia muito a velocidade de evaporação da água, e a velocidade de solubilização da celulose. Como foi explicado em cima, o processo de evaporação foi feito com recurso a um evaporador rotativo. O controlo da evaporação neste equipamento teve que ser feito por controlo da pressão: não se podia ter a pressão tão baixa quanto se pretendia, porque numa fase inicial pressões muito baixas provocavam evaporações muito violentas, potenciando perdas de material, projetado para o condensador do equipamento. Por outro lado, há que ter em conta o tempo total do processo, e não apenas o tempo de dissolução. A amostra com *swelling* a 70 °C teve, no total, um tempo de aquecimento de 90 minutos, enquanto que a amostra com *swelling* à temperatura ambiente necessitou de 120 minutos, o que faz com que a diferença entre os dois processos se esbata. Por todos estes fatores, e para as quantidades preparadas em laboratório, conclui-se que pode não se justificar a diferença entre o tempo de dissolução a mais que se verifica e o tempo despendido a realizar o *swelling* a uma temperatura superior. Para os ensaios seguintes definiu-se então que se iria utilizar o *swelling* à temperatura ambiente. Industrialmente e com o equipamento adequado é possível que realizar o *swelling* a temperaturas superiores à ambiente traga mais vantagens no que se refere ao tempo de dissolução e energia consumida.

Tabela 3. Características de amostras de solução de celulose e respectivas condições de operação para a sua dissolução

Ensaio	<i>Swelling</i> $T_{ambiente}$	<i>Swelling</i> $T_{banho} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$
Pasta de celulose, g	$2,6 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$
Volume de solvente, ml	$100 \pm 0,5$	$100 \pm 0,5$
% celulose em relação ao NMMO	$5,2 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,2$
Intervalo de pressões, mbar	250 - 100	250 - 125
Tempo de dissolução, h	2,0	1,0

4.2 Estabilidade da *Dope*

Soluções de celulose em NMMO/ água cristalizam à temperatura ambiente. A cristalização da solução não se deve à celulose, que permanece num estado amorfo, mas sim ao NMMO. O conteúdo de água na solução afeta significativamente a velocidade de cristalização da mesma, sendo que, quanto maior o conteúdo de água, menor será a velocidade de cristalização. Isto deve-se ao facto de que, quanto maior o conteúdo de água, maior é o fator de diluição de NMMO/ água [34].

Verificou-se, então, que a solução preparada para investigar a estabilidade da *dope* cristalizou durante a noite enquanto que, outras soluções cujas dissoluções não tinham sido completamente atingidas, e de menor concentração de celulose com maior conteúdo de água, demoraram dias a cristalizar. Com a solução de 10 % cristalizada e após o seu aquecimento em banho de óleo, verificou-se que esta retornou ao aspeto obtido logo após a dissolução, numa *dope* límpida de cor acastanhada. Com isto, averigua-se que é possível realizar a dissolução e a etapa de fiação em dias distintos, resultado importante, uma vez que o processo de dissolução é moroso, requerendo várias horas para a preparação da solução.

De modo a corroborar este resultado foram preparadas duas *dopes* similares em dias consecutivos, e analisadas no segundo dia. A primeira *dope* foi reaquescida antes da análise e a segunda foi analisada imediatamente depois de ser preparada. As condições de preparação das soluções encontram-se no apêndice B e as restantes condições operacionais dos ensaios no reómetro foram mantidas constantes para ambos os testes, sendo a temperatura a que se realizou o mesmo de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a fieira utilizada de diâmetro 0,5 mm e comprimento 4 mm.

Pela análise dos resultados representados na figura 11, em escala logarítmica, que mostra a viscosidade em função da taxa de corte, verifica-se que as curvas obtidas para os dois ensaios são equivalentes. Isto mostra que a *dope* pode ser preparada no dia anterior e aquecida antes

dos ensaios de fiação, não havendo diferença significativa em termos de propriedades da solução de um dia para o outro.

A viscosidade aqui descrita, que é a viscosidade dinâmica, é um coeficiente que caracteriza as propriedades de um fluido e está relacionado com a absorção de energia devido à presença de gradientes de velocidade no mesmo. Isto significa que camadas adjacentes se movimentam a diferentes velocidades, e como resultado existe uma força de atrito que provoca a dissipação de energia [35].

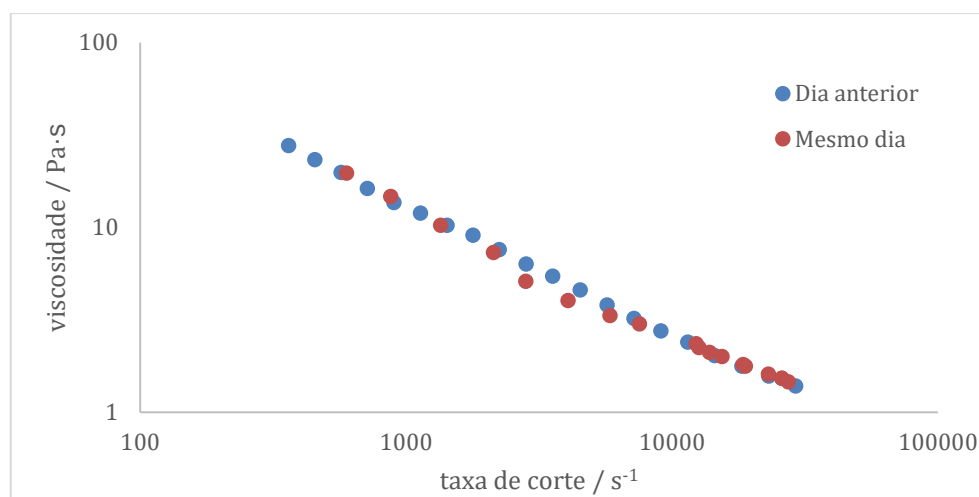


Figura 11. Representação da viscosidade em função da taxa de corte obtidas através do réometro capilar para análise da estabilidade da dope

4.3 Dissolução da Celulose em NMMO

O tempo de dissolução da celulose deve ser maior quanto mais elevada for a sua percentagem na solução. Isto acontece porque, quanto maior a quantidade de celulose, maior é o número de pontes de hidrogénio entre esta e a água, o que torna mais difícil a remoção desta última pois é necessária mais energia.

Pela tabela 4 verifica-se que, para o segundo ensaio, a pressão mínima atingida não foi tão baixa como para o primeiro, assim como o tempo de dissolução foi superior ao do terceiro ensaio, o que contraria a teoria já que, quanto maior a concentração da solução, mais energia é requerida para remover a água e, portanto, uma pressão mais baixa teria de ser exercida para a sua remoção em relação ao primeiro ensaio e um menor tempo de dissolução verificar-se-ia em relação ao terceiro ensaio. Isto deve-se ao facto de que a quantidade preparada neste ensaio é superior, o que faz com que o balão esteja mais cheio com a solução e não seja necessário exercer uma pressão tão baixa para o mesmo efeito, já que a quantidade de água é

superior, e seja necessário mais tempo de dissolução devido à maior quantidade de solução preparada.

Tabela 4. Características das soluções preparadas e condições de operação para a dissolução

Ensaio	1	2	3
Pasta de celulose, g	20,2 ± 0,1	50,2 ± 0,1	30,1 ± 0,1
Volume de solvente, ml	800 ± 3,5	1000 ± 3,5	500 ± 2,5
% celulose em relação ao NMMO	5,1 ± 0,1	10,1 ± 0,1	12,1 ± 0,1
<i>Swelling</i>	Temperatura ambiente	Temperatura ambiente	Banho a 70 °C
Intervalo de pressões, mbar	250 - 100	250 - 150	250 - 70
Tempo de dissolução, h	3,5	9,0	6,5

Foi ainda necessário tentar perceber qual a quantidade de água retirada da solução inicial até que se atingisse a dissolução. Numa primeira fase tentou-se medir o volume de água evaporada e posteriormente condensada através de uma proveta, mas percebeu-se que uma parte significativa desta ficava retida no condensador ou era perdida através de vapor, o que não permite saber a quantidade exata de água evaporada da solução.

Tentou-se, então, quantificar a quantidade de água de cada *dope* através de amostras que se retiravam das soluções preparadas que eram depois colocadas em estufa a 120 °C de forma a que a água que ainda ficava em solução evaporasse totalmente, sendo assim possível, através das diferenças de massa antes e após um determinado período em estufa, a determinação do conteúdo de água. Porém verificou-se, após as amostras terem permanecido durante a noite na estufa, que havia degradação do NMMO, o que não permite o cálculo da quantidade de água na solução.

Apesar de ser um dado importante para perceber o ponto de dissolução das soluções preparadas, a quantidade de água nas mesmas não foi possível calcular com os equipamentos disponíveis. Assim, sabe-se apenas pelo aspeto visual da *dope* que as dissoluções foram atingidas.

4.4 Ensaios Preliminares

As soluções utilizadas para estes ensaios foram as diferentes *dopes* preparadas para o estudo da dissolução de celulose indicadas na tabela 4.

- **Ensaio 1**

Para este primeiro ensaio, verificou-se que, da fieira, não saíam filamentos individualizados, mas sim um único fio contínuo, resultado da junção da solução logo à saída dos orifícios. De modo a evitar este fenómeno, fez-se variar a velocidade da bomba, o que não resultou. Assim, deduziu-se que, possivelmente, a *dope* era demasiado fluída devido à baixa concentração em celulose.

Não se conseguindo uma extrusão bem-sucedida, todo o processo após a mesma não se pode considerar válido.

- **Ensaio 2**

Tendo em conta o que se observou no primeiro ensaio realizado, aumentou-se, então, a concentração de celulose da *dope*. O resultado deste aumento foi que, da fieira, saíram filamentos individualizados num efeito em chuveiro como se pretendia. Assim, infere-se que uma solução a 5 % contém uma percentagem de celulose demasiado baixa e, portanto, sem viscosidade suficiente para que seja possível extrudir.

Apesar da extrusão ter sido bem-sucedida, verificou-se que o fio que chegava à bobine ainda não tinha regenerado completamente, apresentando uma cor ligeiramente âmbar. Deste modo, foi diminuído o *air gap* para que os filamentos entrassem no banho de coagulação ainda separados, o que não acontecia com o *air gap* maior, de modo a facilitar a difusão do NMMO para o banho, regenerando a celulose de forma mais eficiente. Com este ajuste verificou-se uma melhoria em termos de regeneração, já que o fio chegava à bobine com menos cor, porém ainda não transparente, o que evidencia que este não é o único fator necessário otimizar de modo a se obter um fio completamente regenerado ao chegar à bobine.

Verificou-se também que, a dada altura do ensaio, a extrusão tornou-se mais instável, mas ainda com a geração de filamentos resistentes a chegar à bobine. Supõe-se, então, que a temperatura da bomba seja demasiado elevada e que a mesma poderá ser reduzida para ensaios posteriores.

As condições operacionais destes ensaios preliminares encontram-se especificadas na tabela 5.

- **Ensaio 3**

Realizou-se, ainda, um ensaio com uma solução de 12 % de celulose de modo a perceber como se comportava o equipamento com uma *dope* mais viscosa.

Sendo, portanto, uma solução bastante viscosa, foi necessário aquecer exteriormente os tubos por onde esta passa até chegar à fieira de forma a que a solução não arrefecesse e não cristalizasse dentro dos mesmos.

Verificou-se que os filamentos obtidos à saída da fieira eram mais finos, o que permitiu uma melhor regeneração, ainda que não completa, e a obtenção de um fio significativamente mais resistente.

Apesar das melhorias, o processo de extrusão foi instável ao longo do ensaio e os filamentos eram irregulares. Não se sabe ao certo o porquê, podendo tal ter sido causado pela elevada viscosidade.

Tabela 5. Condições de operação utilizadas, para os vários ensaios preliminares realizados, na etapa de fiação

Ensaio	1	2	3
Pasta de celulose, %	5,1 ± 0,1	10,1 ± 0,1	12,1 ± 0,1
Diâmetro, µm	150	150	150
Velocidade da bomba, rev·min ⁻¹	60 ± 1	60 ± 1	80 ± 1
Velocidade no rolo que puxa os filamentos, m·min ⁻¹	n.a.	10,00 ± 0,01	10,00 ± 0,01
Velocidade 1º rolo, m·min ⁻¹	n.a.	12,50 ± 0,01	10,50 ± 0,01
Velocidade 2º rolo, m·min ⁻¹	n.a.	15,00 ± 0,01	11,00 ± 0,01
Velocidade bobine, m·min ⁻¹	n.a.	16,50 ± 0,01	12,00 ± 0,01
Temperatura no reservatório, °C	70 ± 1	70 ± 1	70 ± 1
Temperatura da bomba, °C	100,0 ± 0,1	90,0 ± 0,1	70,0 ± 0,1

4.5 Reometria Capilar

Várias soluções de diferentes tipos de pastas de celulose foram preparadas de modo a se estudar o comportamento reológico das mesmas numa fieira. Para se poderem comparar diretamente,

todas as soluções continham 10 % de pasta de celulose (ver apêndice C) e foram analisadas sobre as mesmas condições, ou seja, a uma temperatura de 80 °C e com uma fieira de 0,5 mm de diâmetro e 4 mm de comprimento. A fieira escolhida para os vários ensaios, tal como a temperatura, teve em conta o comportamento de uma solução de teste com pasta *dissolving* a 10 %. Em primeiro lugar, foi testada uma fieira com maior comprimento (32 mm) e mesmo diâmetro e o que se verificou foi que esta entupia com o decorrer do ensaio. Foi também experimentada uma fieira com 8 mm de comprimento e 1 mm de diâmetro, mas observou-se que este último era demasiado largo para analisar se a *dope* era capaz de formar fios como o pretendido na extrusão. Tendo em conta os tamanhos disponíveis escolheu-se a fieira já referida cujas taxas de corte possíveis para a mesma são só a partir dos 200 s⁻¹. Já para a temperatura, inicialmente foram testados os 90 °C, mas verificou-se que a solução ficava demasiado fluída, o que não é o ideal para a produção de fios. Apurando que, baixando 10 °C, a solução permanecia estável na fieira formando fios finos e resistentes, assinalou-se a temperatura de 80 °C como a padrão para todos os ensaios.

No primeiro ensaio realizado, e o de maior interesse por ser estudada a *dope* preparada com pasta *dissolving*, própria para a obtenção de soluções com o objetivo de produção de fibras, foi praticado um intervalo alargado de taxas de corte de modo a se perceber o comportamento reológico da *dope*. Por reometria capilar foi possível obter a figura 12, que demonstra um comportamento não newtoniano da solução e que permite deduzir que o fluído é pseudoplástico, já que a viscosidade diminui com o aumento da taxa de corte. Para taxas de corte acima dos 30000 s⁻¹ a viscosidade permanece praticamente constante. Já abaixo dos 200 s⁻¹ não foi possível analisar o comportamento do fluído, pois a fieira escolhida para o teste não permitia taxas de corte abaixo deste valor. Todos os valores obtidos através do reómetro encontram-se tabulados no anexo D.

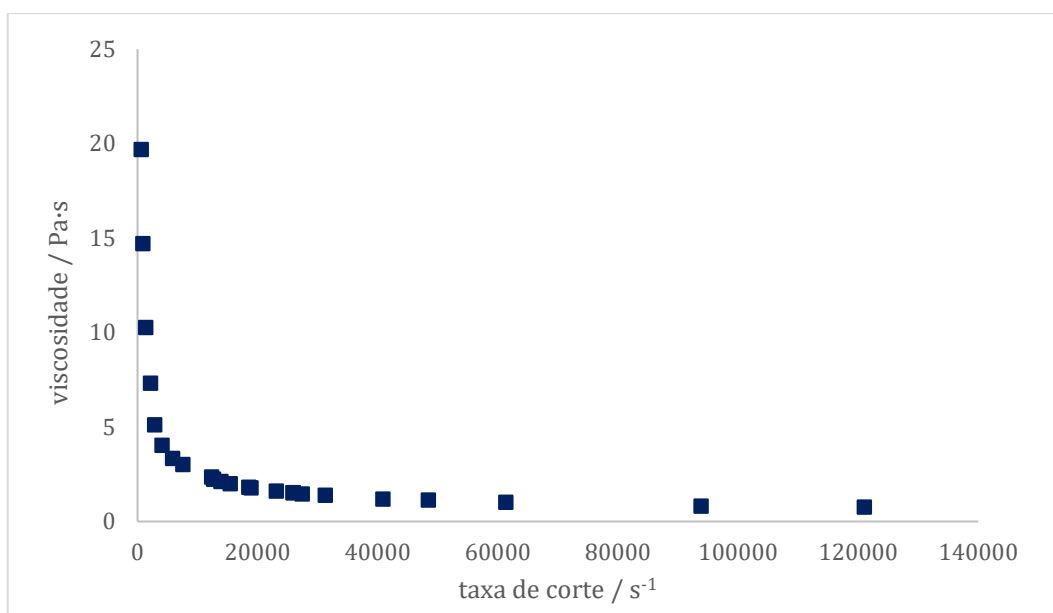


Figura 12. Representação da viscosidade em função da taxa de corte para a dope preparada com pasta dissolving

Foram, então, analisadas as restantes pastas cujos resultados se encontram na figura 13 em escala logarítmica.

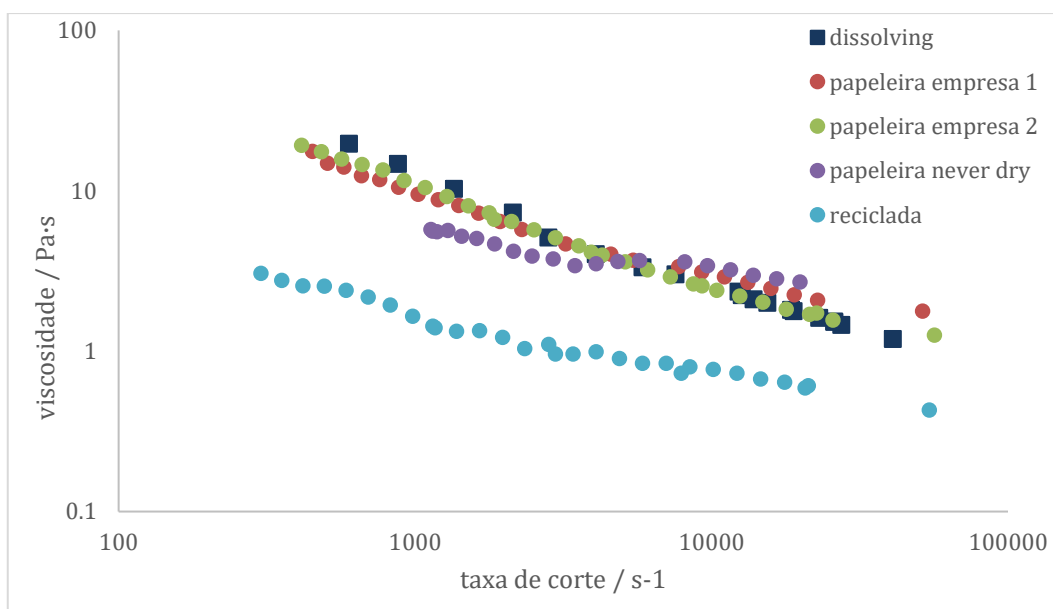


Figura 13. Representação da viscosidade em função da taxa de corte para as várias pastas utilizadas

Verifica-se que, à exceção da celulose reciclada, todas as soluções apresentam comportamentos semelhantes. A razão para que a *dope* de celulose reciclada apresente uma

viscosidade tão baixa deve-se ao facto do seu baixo DP, ou seja, as cadeias de celulose são mais pequenas quando comparadas com as restantes, permitindo maior mobilidade das mesmas, o que diminui a viscosidade.

Pela justificação anterior, o que se deveria verificar quando comparando os restantes ensaios, era uma viscosidade superior para as soluções de pasta papelreira, o que apenas acontece para elevadas taxas de corte e de forma pouco significativa. Segundo a literatura, a diferença na viscosidade verificada para diferentes DP apenas é significativa para taxas de corte inferiores a 100 s^{-1} e à medida que estas aumentam a diferença vai sendo cada vez menos notória. Assim, o comportamento verificado enquadra-se no esperado [36].

Na etapa de extrusão, pretende-se um comportamento estável da viscosidade das soluções. Observando as figuras 17 a 20 do anexo E, verifica-se que a viscosidade para todas as *dopes* é praticamente constante acima dos 15000 s^{-1} e, portanto, é acima desta taxa de corte que se pretende trabalhar quando se passar para a produção de fios. Tendo isto em conta, é necessário calcular qual a velocidade mínima da bomba para as 3 fieiras disponíveis através da equação 6. Sabendo a taxa de corte pretendida e o raio da fieira a utilizar, obtém-se o caudal. Uma vez que a bomba debita $0,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{rev}^{-1}$ é possível saber qual a velocidade apropriada para a mesma dividindo o caudal pelo valor referido. Deste modo, e para uma taxa de corte mínima de 15000 s^{-1} , para as fieiras de 150, 200 e 300 μm as velocidades mínimas que se deverão verificar na bomba são de 6, 14 e 48 $\text{rev} \cdot \text{min}^{-1}$. Quanto maior a velocidade da bomba maior será a taxa de corte, o que permite um melhor controlo da viscosidade.

Apesar dos testes reológicos indicarem viscosidade dinâmica semelhante para taxas de corte mais elevadas, a partir de um determinado valor, as soluções de pasta papelreira são um pouco mais viscosas do que a *dope* preparada com pasta *dissolving* e, por isso, é de esperar que na extrusão sejam necessárias taxas de corte mais elevadas para as soluções com pasta papelreira, já que o pretendido é trabalhar a elevados valores da mesma e, portanto, uma velocidade da bomba superior para que seja possível realizar uma extrusão bem-sucedida e produzir melhores fibras.

Tendo as pastas papelreira um comportamento similar à da pasta *dissolving*, validou-se então a passagem para o passo seguinte, a produção de fios, com exceção da solução de celulose reciclada.

Para esta última, foi ainda realizado um ensaio com uma solução a 20 % de celulose onde se observou, pela figura 14, um comportamento mais próximo da solução com a pasta *dissolving* a 10 %. Porém, no decorrer do ensaio, verificou-se que o fio que saía da fieira era pouco resistente, tal como durante a lavagem do material utilizado se verificou que, após a regeneração da celulose, os filmes formados sofriam rotura facilmente não apresentando, como já verificado, qualquer resistência, ao contrário do que acontecia com todas as restantes *dopes*

estudadas. Assim, decidiu-se que não seria viável realizar o ensaio de fiação para a celulose reciclada.

Pensando numa perspectiva de economia circular e tendo em conta que não é viável a produção de fibras com celulose reciclada a 100 %, experimentou-se uma mistura entre celulose reciclada e pasta *dissolving* para verificar se seria possível a produção de fibras.

Foi preparada uma solução com 10 % de celulose reciclada e 10 % de pasta *dissolving* e o que se verificou durante a etapa de dissolução foi que, obtendo-se uma solução com maior viscosidade, como se observa pela figura 14, é complicado, com o equipamento disponível, obter uma solução homogênea, uma vez que a agitação da *dope* não é a ideal.

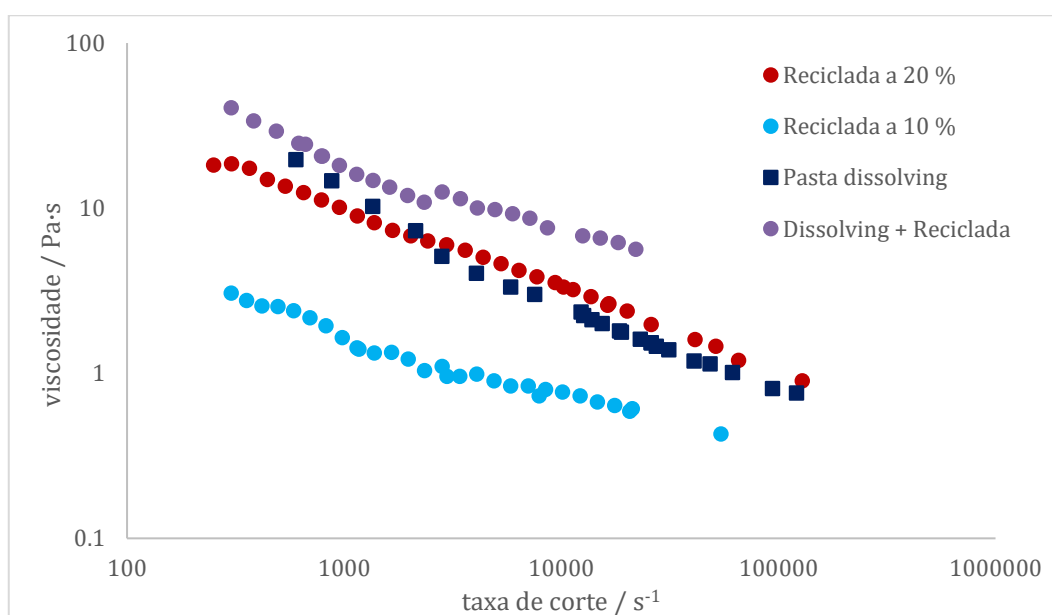


Figura 14. Representação da viscosidade em função da taxa de corte para a *dope* preparada com pasta *dissolving* e para as *dopes* preparadas com celulose reciclada

Foi realizado, ainda, um ensaio para uma *dope* preparada com pasta *dissolving* a 12 %, observando-se um comportamento similar aos verificados com as pastas papaleira. Sendo a concentração desta solução superior à estudada anteriormente com a mesma pasta, a viscosidade também será maior aproximando-se das viscosidades das *dopes* das pastas papaleira, o que justifica a semelhança encontrada na análise feita e evidenciada na figura 15. Verificou-se ainda que, para esta pasta, os valores obtidos para taxas de corte inferiores a 1000 s⁻¹ não se enquadravam no comportamento esperado (obtenção de valores negativos para ensaios repetidos nesta gama, valores estes que não são viáveis), o que leva a crer que para baixos valores desta variável a *dope* não é estável devido à sua elevada viscosidade.

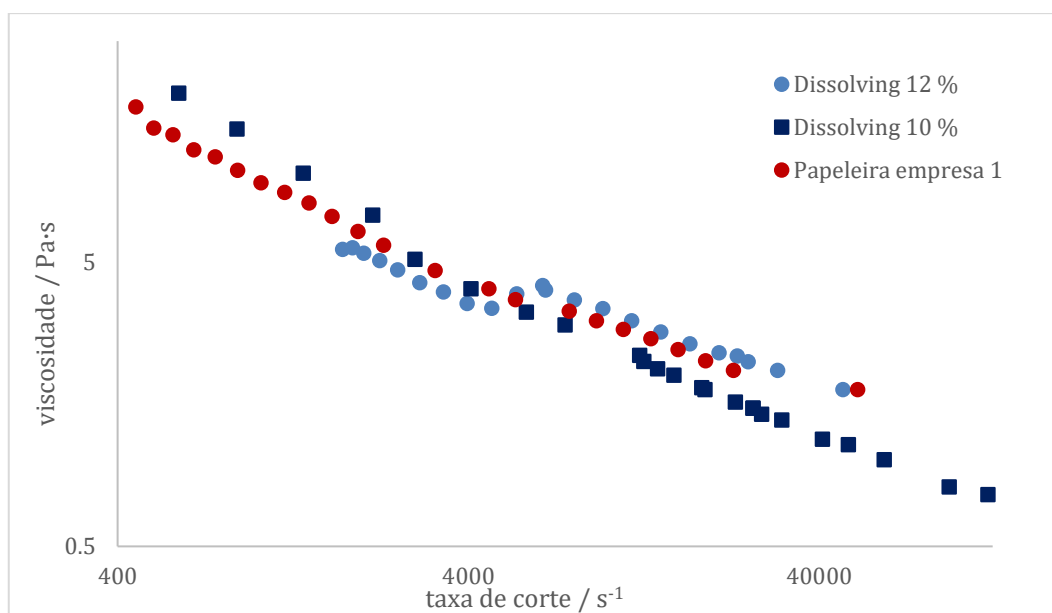


Figura 15. Representação da viscosidade em função da taxa de corte para comparação das *dopes* de pasta dissolving a 10 e 12 % e de uma pasta papeleira

4.6 Ensaios de Fiação

Após a realização dos testes reológicos, quis-se testar o comportamento das várias *dopes* no equipamento de fiação de modo perceber qual a que dava origem a melhores fios com uma extrusão mais estável. Os valores das condições operacionais mais favoráveis a cada ensaio encontram-se no apêndice D.

- **Pasta *Never Dry***

Para este tipo de pasta, e como verificado através da reologia, para que fosse possível extrudir corretamente, foram necessárias velocidades da bomba entre as 200 e 500 $\text{rev}\cdot\text{min}^{-1}$.

Verificou-se, também, grande dificuldade no estiramento, pois não é possível atingir velocidade suficiente nos rolos para se conseguir uma razão de velocidades razoável.

Assim, apesar de ainda ter sido possível a produção de fios, ficou claro que, com esta pasta, não é possível produzir fios com qualidade semelhante aos produzidos com a pasta *dissolving* dos ensaios preliminares.

- **Pasta Papeleira Empresa 1**

Para o ensaio de fiação da *dope* referente a esta pasta, foi, inicialmente, utilizada a fieira de 150 μm . O que se verificou foi uma instabilidade à saída da mesma com filamentos que, a dada

altura, não eram extrudidos com o efeito de chuveiro, mas sim num único monofilamento. Assim, optou-se por experimentar as fieiras de 200 e 300 μm observando-se que, ainda que não de forma completamente estável, a fieira com o diâmetro de orifícios superior foi a que mostrou uma melhor extrusão.

Quanto maior o diâmetro dos orifícios, para uma dada velocidade da bomba, menor será a velocidade verificada nos mesmos, o que faz com que a taxa de corte seja menor e a viscosidade maior, como verificado pela reologia. Uma menor velocidade contribui também para uma melhor razão entre a velocidade nos orifícios e a velocidade do rolo que puxa os filamentos, uma vez que este não ultrapassa os $12,50 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$.

A velocidade mais adequada para a bomba, neste ensaio, foi à volta das $100 \text{ rev}\cdot\text{min}^{-1}$, superior à velocidade indicada para os ensaios preliminares da pasta *dissolving* com uma fieira de menor diâmetro de orifícios, mas inferior ao ensaio da pasta *never dry* anteriormente testada.

Esta pasta, uma vez produzida na fábrica adaptada para a produção de pasta *dissolving*, terá características mais próximas a esta última do que as restantes pastas, inclusive uma percentagem de α -celulose próxima dos 93 % da pasta *dissolving*. Porém, o que se verificou durante a fiação, foi que, apesar de ser possível extrudir a solução e formar fios, esta não é a pasta indicada para tal, como aconteceu para o ensaio com a pasta *never dry*.

Estes ensaios provam a necessidade de se produzir uma pasta específica para que seja possível a obtenção de fibras com qualidade, pelo processo *lyocell*.

- **Pasta *Dissolving* a 10 %**

Verificado que com as pastas papeleira não era viável a produção de fibras, optou-se por fazer novo teste com a pasta *dissolving* usando, desta feita, uma fieira com dimensão de orifícios superior.

Com a fieira de 200 μm e uma velocidade da bomba entre as 100 e $130 \text{ rev}\cdot\text{min}^{-1}$, observou-se estabilidade no processo com os fios gerados apresentando relativa resistência, aguentando o estiramento imposto sem quebrarem.

Como verificado anteriormente para todos os ensaios realizados, as fibras não chegam à bobine completamente regeneradas sendo tal provocado, também, por limitações do equipamento, já que os filamentos não permanecem tempo suficiente imersos nos banhos de coagulação.

Com este ensaio, comprovou-se que se obtêm fibras com qualidade superior em relação às obtidas com as pastas papeleira e também se consegue atingir um processo de fiação mais estável.

- **Pasta *Dissolving* + Celulose Reciclada**

Mesmo com uma mistura que não era completamente homogênea, optou-se por prosseguir para a etapa de fiação. Aqui, verificou-se uma extrusão bastante instável, funcionando ligeiramente melhor quanto menor o diâmetro dos orifícios da fieira.

A velocidade da bomba, por ser uma *dope* com viscosidade elevada, foi alta, de modo a que se conseguisse, através de taxas de corte superiores, diminuir a viscosidade na extrusão.

Os filamentos formados apresentavam pouca resistência e a maioria destes não chegava sequer ao rolo que inicialmente os puxa. Devido à falta de resistência, foi impossível estirar os filamentos que chegavam aos restantes rolos, o que implica que estes sejam mais grossos quando chegam à bobine.

Verificou-se, também, que a regeneração era muito fraca pois os fios enrolados na bobine apresentavam uma cor muito escura, praticamente igual à cor da *dope*.

Para estas quantidades e equipamento disponível não é viável a produção de fibras de forma a realizar uma economia circular. É necessário, em primeiro lugar, otimizar todo o processo de produção de fibras com pasta *dissolving* de modo a se conhecer bem o processo para que seja possível, posteriormente, investigar esta alternativa.

- **Pasta *Dissolving* a 12 %**

Verificando-se que o ensaio com pasta *dissolving* a 10 % foi bem-sucedido, decidiu-se realizar um novo ensaio, mas desta feita a 12 % de pasta.

O que se averiguou foi que a fieira que permitiu obter filamentos mais resistentes foi a de 150 μm .

A extrusão ao longo do ensaio não foi totalmente estável. Uma vez que a *dope* não é filtrada antes de se proceder à extrusão e devido à sua viscosidade, que a esta concentração já é considerável, a solução pode não ser completamente homogênea e o que pode acontecer é que ainda se encontrem partes que não estão solúveis e que, ao passarem pela fieira, a entopem, tornando a extrusão instável.

Mesmo com esta ocorrência, é possível obter filamentos que são significativamente mais resistentes do que os produzidos a partir da *dope* a 10 %, tal como se observa uma melhor regeneração dos mesmos.

Este último ensaio realizado vem comprovar, por um lado a adequação da pasta *dissolving* para a produção de fibras processadas de celulose, e por outro a importância da concentração de celulose na *dope* para as propriedades das fibras obtidas. Este não é, de todo, um resultado

novo, principalmente tendo em consideração que este é um processo já implementado à escala industrial. Mas não deixa de ser um resultado com relevância, uma vez que representa o início da aquisição de conhecimentos neste processo da parte dos envolvidos no projeto desta tese. Este tipo de informação específica sobre processos industriais não é fácil de reunir, porque ou não está de todo disponível, ou é muito cara. A criação de *know-how* próprio é assim fundamental para se iniciar um processo de produção à escala piloto, deste tipo de fibras, processo este que é importante para o CeNTI, e que pode vir a ser importante mesmo a nível nacional, uma vez que, tanto quanto sabemos, não há muita investigação neste campo em Portugal.

5 Conclusões

Com a realização deste projeto foi possível estudar o processo de dissolução de celulose em NMMO com sucesso, cumprindo-se o objetivo inicial proposto.

No estudo do *swelling* da pasta de celulose, apesar de leves indicações de que será vantajoso, à escala industrial, realizar o mesmo a uma temperatura superior à ambiente, não ficou completamente claro a vantagem do mesmo com as quantidades produzidas em laboratório.

Quanto ao estudo da estabilidade da *dope*, foi obtida uma informação importante de que as soluções permanecem estáveis se forem reaquecidas, já que a etapa de dissolução requer horas até ser concluída e não é possível realizar a dissolução e a fiação no mesmo dia.

Relativamente ao estudo das diferentes pastas, confirmou-se que a pasta *dissolving* é a que dá origem a fibras de maior qualidade, apesar de ser possível a dissolução de todas as celulosas estudadas. Para além disso, verificou-se que o grau de polimerização da celulose é um parâmetro bastante importante. As experiências com a celulose reciclada produzida no CeNTI, com um valor muito baixo de DP, vieram mostrar que é preciso ter isto em consideração se se pretender incorporar celulose reciclada no processo produtivo de fibras processadas, numa abordagem de economia circular.

Concluiu-se, também, que a qualidade das fibras é maior quanto maior a concentração de celulose na *dope*, mas que esta tem de ser controlada, pois a viscosidade também aumenta, dificultando a sua manipulação.

As melhores fibras foram obtidas com a pasta *dissolving* a uma concentração de 12 %, em massa, relativamente ao NMMO, e com a fieira de 150 μm , sendo a velocidade da bomba por volta das 60 $\text{rev}\cdot\text{min}^{-1}$.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Sendo o principal objetivo do trabalho a ampliação do conhecimento acerca do processo *lyocell* para a produção de fibras, o mesmo foi realizado com sucesso, uma vez que se conseguiram concretizar todas as etapas deste método.

Foram realizados vários ensaios tanto para a dissolução como para a fiação, sendo possível obter conhecimento acerca das várias etapas do processo. O necessário, após se ganhar experiência, será otimizar o processo variando as diferentes condições operacionais subjacentes ao mesmo.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

As principais dificuldades encontradas no decorrer do trabalho estão relacionadas com a homogeneidade das *dopes* mais viscosas e percepção do seu ponto de dissolução e com a regeneração e estiramento das fibras. Todas estas dificuldades prendem-se, principalmente, ao equipamento disponível que pode não ser o mais adequado uma vez que, para a dissolução não se consegue uma agitação eficiente, na regeneração o banho de coagulação não permite que os filamentos permaneçam o tempo suficiente imersos e no estiramento seria necessária maior velocidade nos rolos para obter uma melhor proporção entre a velocidade destes e a velocidade na fieira.

Como trabalho futuro, e com equipamento mais apropriado, é necessário realizar um estudo mais aprofundado de todas as variáveis inerentes a todo o processo de modo a procurar as condições ótimas para a produção de fibras *lyocell*. Na dissolução, otimizar o tempo despendido para a mesma e a homogeneidade da solução, e na fiação, estudar mais a fundo a reologia da *dope* de forma a tornar a extrusão mais estável. Por fim, modificando as diferentes variáveis do processo, é necessário estudar o comportamento mecânico das fibras produzidas com vista a perceber que condições operacionais produzem fibras de melhor qualidade.

6.3 Apreciação Final

O trabalho levado a cabo no CeNTI, no âmbito da dissertação, permitiu a aquisição de conhecimento na área do processo de obtenção de fibras a partir de celulose pelo processo *lyocell*, mais concretamente na etapa de dissolução da mesma e de fiação.

Apesar de ainda ser necessário muita investigação com vista a otimizar o processo, foi possível obter fios através de uma solução de celulose.

Pessoalmente, penso que o estudo realizado é de extrema importância para adquirir conhecimento acerca do processo em causa de modo a implementar a produção deste tipo de fibras em Portugal.

7 Referências

- [1] G. Özçelik Kayseri and F. Bozdoğan, "PERFORMANCE PROPERTIES OF REGENERATED CELLULOSE FIBERS REJENERE SELÜLOZ LİFLERİNİN PERFORMANS ÖZELLİKLERİ," 2010.
- [2] F. M. Haemmerle, "THE CELLULOSE GAP (THE FUTURE OF CELLULOSE FIBRES)," 2011.
- [3] D. Rex, S. Okcabol, and S. Roos, *Possible sustainable fibers on the market and their technical properties the fiber bible part 1*. 2019.
- [4] L. Shen and M. Kumar Patel, "Life Cycle Assessment of man-made cellulose fibres," *Lenzinger Berichte*, vol. 88, pp. 1-59, 2010.
- [5] H. sixta and P. Kosma, "The Lyocell Process: Cellulose Solutions in N-Methylmorpholine-N-oxide (NMMO)-Degradation Processes and Stabilizers," 2002.
- [6] "CeNTI," 2020. [Online]. Available: <http://www.centi.pt>.
- [7] H. Krässig, S. Josef, S. Robert G., S. Karl, A. Wilhelm, M. Marc and S. Harald, "Cellulose," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 2004.
- [8] C. Olsson and G. Westm, "Direct Dissolution of Cellulose: Background, Means and Applications," in *Cellulose - Fundamental Aspects*, INTECH, Ed. 2013, pp. 143-178.
- [9] C. Chen, D. Chao, L. Jianguo, L. Yishan, M. Xiaojuan, Z. Linqiang, S. Jaroslav and N. Yonghao, "Cellulose (dissolving pulp) manufacturing processes and properties: A mini-review," *BioResources*, vol. 11, no. 2, pp. 5553-5564, May 2016, doi: 10.15376/biores.11.2.Chen.
- [10] L. Rhea, "Preferred Fiber & Materials Market Report," *Text. Exch.*, p. 88, 2018.
- [11] J. Chen, "Synthetic Textile Fibers: Regenerated Cellulose Fibers," in *Textiles and Fashion: Materials, Design and Technology*, Elsevier Inc., 2015, pp. 79-95.
- [12] S. Zhang, C. Chunxia, D. Chao, H. Huichao, L. Hailong, L. Jianguo, L. Yishan, M. Xiaojuan, S. Jaroslav and N. Yonghao, "Regenerated cellulose by the lyocell process, a brief review of the process and properties," *BioResources*, vol. 13, no. 2, pp. 1-16, 2018, doi: 10.15376/biores.13.2.Zhang.
- [13] "Adhoc: Lenzing and Duratex plan to build 450,000 t dissolving wood pulp plant in Brazil," 2018. [Online]. Available: <https://www.lenzing.com/id/newsroom/press-releases/press-release/adhoc-lenzing-und-duratex-planen-bau-eines-450000->.
- [14] "Lenzing lays the foundation stone for world's largest lyocell fibers plant," 2019. [Online]. Available: <https://www.lenzing.com/newsroom/press-releases/press-release/lenzing-lays-the-foundation-stone-for-worlds-larg>.
- [15] R. Kotek, *Handbook of Fiber Chemistry*, 3rd ed. INTERNATIONAL FIBER SCIENCE AND

TECHNOLOGY SERIES, 2001.

- [16] J. W. Tierney, "Kinetics of Cellulose Dissolution in N-Methyl Morpholine-N-Oxide and Evaporative Processes of Similar Solutions," University of Tennessee, Knoxville, 2005.
- [17] C. Woodings and E. Textile Institute (Manchester, *Regenerated cellulose fibres*. CRC Press, 2001.
- [18] C. Duan, L. Jianguo, M. Xiaojuan, C. Chunxia, L. Yishan, S. Jaroslav and N. Yonghao, "Comparison of acid sulfite (AS)- and prehydrolysis kraft (PHK)-based dissolving pulps," *Cellulose*, vol. 22, no. 6, pp. 4017-4026, 2015, doi: 10.1007/s10570-015-0781-1.
- [19] M. Pradesh, P. Examiner, and D. M. Brunsman, "Process for the Preparation of a Cellulose Solution for Spinning of Fibres, Filaments or Films Therefrom," 2008.
- [20] K. Brederbeck and F. Hermanutz, "Man-made cellulose," *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, pp. 59-75, 2005, doi: 10.1111/j.14784408.2005.tb00160.x.
- [21] A. P. Periyasamy and Ms. Rina Khanum, "Effect of Fibrillation on Pilling Tendency of Lyocell Fiber," *Text. Today*, no. Technical Articles, pp. 2-6, 2015.
- [22] Buss-SMS-Canzler, "High Viscosity Technology," *werbeagentur-now .de*, 2012.
- [23] LIST Technology AG, "LIST." [Online]. Available: <https://www.list-technology.com/industries/fibers/>.
- [24] A. Diener and G. Raouzeos, "Continuous dissolution process of cellulose in NMMO," *Chem. Fibers Int.*, vol. 49, no. 1, pp. 40-42, 1999.
- [25] W. Z. Andreas Diener, "LIST Lyocell Dissolving System," 2004, vol. LI.
- [26] A. Diener and O. Tretzack, "Continuous masterbatch process for the cellulose fiber industry," *Chem. Fibers Int.*, vol. 61, no. 3, pp. 138-139, 2011.
- [27] "Unique Solutions for the Fiber Industry - the MasterConti dissolving concept," *K PORTAL - Trade fair Plastics and Rubber - K 2019*, 2013. [Online]. Available: https://www.k-online.com/en/News/Unique_Solutions_for_the_Fiber_Industry_-_the_MasterConti_dissolving_concept.
- [28] A. J. Sayyed, L. V. Mohite, N. A. Deshmukh, and D. V. Pinjari, "Intensification of lyocell dissolution process and dope characteristics using pre-swelled cellulosic pulp," *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 148, no. January, p. 107826, 2020, doi: 10.1016/j.cep.2020.107826.
- [29] Stephen R. Sharp, "Development of Regenerated Cellulose Fiber Research Machine and Operations at the College of Textiles," North Carolina State University, 2014.
- [30] Pedro Tiago Ferreira Alves, "Estudo sobre coextrusão de polímeros fundidos,"

Universidade do Minho, 2013.

- [31] C. D. Han, *Rheology and Processing of Polymeric Materials*. New York, 2007.
- [32] C. W. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. 1994.
- [33] A. J. Sayyed, L. V. Mohite, N. A. Deshmukh, and D. V. Pinjari, "Structural characterization of cellulose pulp in aqueous NMMO solution under the process conditions of lyocell slurry," *Carbohydr. Polym.*, vol. 206, no. July 2018, pp. 220-228, 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.11.004.
- [34] O. Biganska, P. Navard, and O. Bédué, "Crystallisation of cellulose/N-methylmorpholine-N-oxide hydrate solutions," *Polymer (Guildf)*., vol. 43, no. 23, pp. 6139-6145, 2002, doi: 10.1016/S0032-3861(02)00552-9.
- [35] "IGI Global - Publisher of Timely Knowledge," *what is Shear Viscosity*. [Online]. Available: <https://www.igi-global.com/dictionary/shear-viscosity/26810>.
- [36] S. Petrovan, J. R. Collier, and I. I. Negulescu, "Rheology of cellulosic N-methylmorpholine oxide monohydrate solutions of different degrees of polymerization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 79, no. 3, pp. 396-405, 2001, doi: 10.1002/1097-4628(20010118)79:3<396::AID-APP20>3.0.CO;2-E.
- [37] Lenzing Group, *Responsible Production*. Austria: Lenzing Aktiengesellschaft, 2019.

Anexo A - Processo de Produção da Lenzing para a Produção de Fibras *Lyocell*

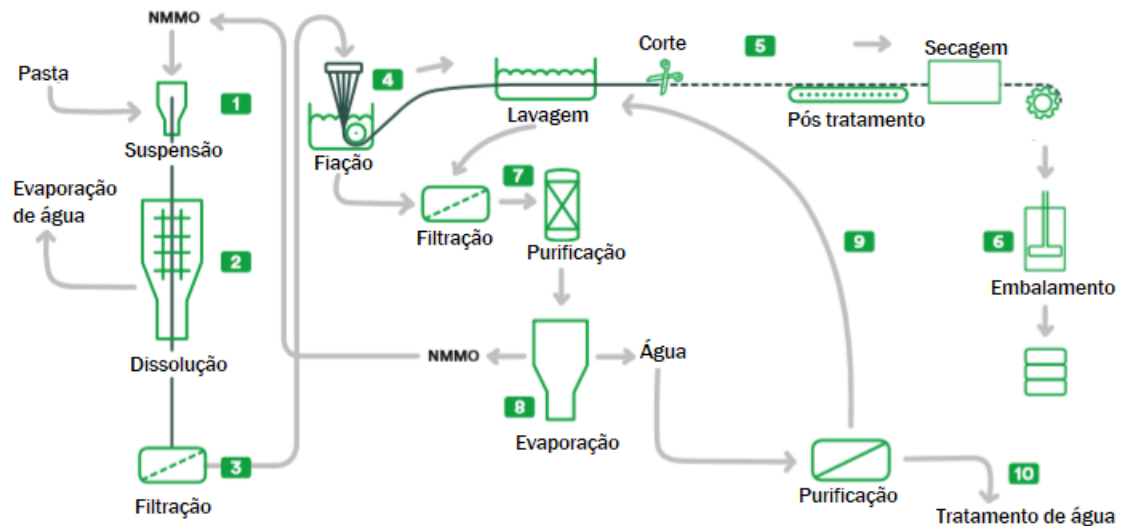


Figura 16. Esquema do processo de produção das fibras de lyocell na Lenzing [37]

Anexo B - Ficha Técnica da Pasta *Dissolving*

Tabela 6 - Características da pasta *dissolving*

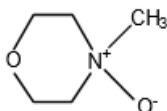
Espécie de Madeira		100 % Eucalyptus Globulus		
Parâmetro	Standard	Unidades	Valor	
Brilho ISO	ISO 3688/ ISSO 2470	% ISO	91,8	
Viscosidade	ISO 5351	ml·g ⁻¹	520	
α-celulose	TAPPI 203	%	93,0	
R10	ISO 692	%	90,6	
R18	ISO 692	%	95,3	
ASH	ISO 1762	%	0,07	
Cálcio	NP 4192	mg·kg ⁻¹	46	
Pentosanos	TAPPI 223	%	2,5	
Sujidade	Pulp Expert Standard	mm ² ·kg ⁻¹	4,2	
Conteúdo médio de humidade	Forté Standard	%	9,0	

Anexo C - Ficha Técnica da Solução de NMMO

Technical Bulletin

N-METHYLMORPHOLINE OXIDE

50% AQUEOUS SOLUTION



APPLICATIONS

N-methylmorpholine oxide (NMMO) can be used as is or admixed with water to form cellulose solutions from which cellulose films and fibers may be obtained^{1,2}. Cellulose articles have been formed by extrusion techniques³. The amount of water used has been reported to be critical.

SALES SPECIFICATIONS

Property	Specifications	Test Method*
Appearance	Clear amber liquid, substantially free of suspended matter	ST-30.1
Conductivity, $\mu\text{S}/\text{cm}$	200 max.	ST-4.79
Hydrogen peroxide, ppm	50 max.	ST-31.163
Light Absorbance, 450nm, 1cm	0.25 max.	ST-30.10
Nitrite, ppm	18 max.	ST-38.17
Nitrosomorpholine, ppb	50 max.	ST-38.27
NMM, wt. %	1.0 max.	ST-35.154
NMMO, wt. %	49 – 51	By difference
Total other amines, %	0.5 max.	ST-35.154

ADDITIONAL INFORMATION

Regulatory Information

DOT/TDG Classification	Not regulated
HMIS Code	0-0-0
WHMIS Classification	Not regulated

Chemical Control Laws

Australia, AICS	Listed
Canada, DSL	Listed
Europe, EINECS/ELINCS	Listed
Japan, METI	Not determined
United States, TSCA	Listed

Typical Physical Properties

Freezing point, °C (°F)	-20 (-4)
Specific gravity, 20/20°C	1
Vapor pressure, mm Hg, 20°C (68°F)	> 10
Viscosity, cP, 20°C (68°F)	7
Water solubility (%)	> 10

TOXICITY AND SAFETY

For additional information on the toxicity and safe handling of this product, consult the Material Safety Data Sheet (Safety Data Sheet in Europe) prior to use of this product.

HANDLING AND STORAGE

Stable at 70°C for at least six weeks.

AVAILABILITY

N-Methylmorpholine oxide is available in 55-gallon polyethylene-lined drums.

Anexo D - Valores Obtidos Através do Reômetro Capilar

Tabela 7. Valores obtidos da taxa de corte e viscosidade através do reômetro capilar para o estudo da reologia da dope de pasta dissolving a 10%

Taxa de corte, s^{-1}	Taxa de corte corrigida, s^{-1}	Viscosidade, Pa·s
200,00	597,58	19,69
355,66	875,51	14,70
632,46	1350,81	10,27
1112,11	2132,84	7,32
1974,16	2816,48	5,12
2987,77	4067,20	4,03
4468,50	5848,49	3,34
5008,06	7543,66	3,01
8530,37	12309,38	2,35
10035,01	12645,05	2,24
10035,25	13851,05	2,11
11281,94	15410,19	2,00
13280,01	18507,95	1,81
14181,50	18889,92	1,78
17061,69	23073,80	1,61
20070,02	25880,58	1,53
20071,21	25899,47	1,53
20693,25	27398,14	1,46
25099,12	31271,65	1,39
32232,18	40870,59	1,19
40162,27	48441,86	1,14
50197,28	61339,62	1,01
75296,15	93813,46	0,81
100335,75	121020,31	0,76

Tabela 8. Valores obtidos da taxa de corte e viscosidade através do reômetro capilar para o estudo da reologia da dope de pasta papeleira da empresa 1 a 10 %

Taxa de corte, s ⁻¹	Taxa de corte corrigida, s ⁻¹	Viscosidade, Pa·s
200,00	450,39	17,60
242,31	506,30	14,82
293,56	575,02	14,03
355,66	658,42	12,43
430,89	758,95	11,75
522,03	879,63	10,52
632,46	1024,18	9,51
766,24	1197,13	8,80
928,32	1403,94	8,08
1111,87	1635,16	7,24
1353,32	1935,39	6,42
1642,34	2290,10	5,74
2410,92	3215,34	4,67
3567,25	4574,74	4,03
4318,37	5443,61	3,69
6338,67	7743,81	3,36
7692,70	9263,74	3,11
9305,88	11057,95	2,90
11283,38	13238,07	2,69
13665,61	15842,19	2,46
16567,08	18988,18	2,25
20070,74	22757,48	2,08
50196,80	51497,66	1,78

Tabela 9. Valores obtidos da taxa de corte e viscosidade através do reômetro capilar para o estudo da reologia da dope de pasta papeleira da empresa 2 a 10 %

Taxa de corte, s^{-1}	Taxa de corte corrigida, s^{-1}	Viscosidade, Pa·s
200,00	414,08	19,21
242,31	482,81	17,5
293,56	564,63	15,79
355,66	662,05	14,61
430,89	778,09	13,49
522,03	916,38	11,61
632,46	1081,27	10,49
766,24	1277,96	9,19
928,32	1512,72	8,07
995,92	1775,23	7,30
1112,11	1847,05	6,64
1353,08	2114,74	6,44
1642,34	2516,78	5,71
1973,92	2971,82	5,09
2410,68	3563,81	4,53
2632,05	3930,33	4,13
2944,02	4277,76	3,98
3568,68	5104,19	3,61
4319,09	6086,08	3,21
5221,30	7254,17	2,91
6339,86	8687,53	2,62
7090,99	9270,29	2,55
7692,94	10404,12	2,40
9304,68	12429,40	2,21
11281,71	14890,88	2,02
13666,80	17834,00	1,83
16568,99	21384,38	1,73
18867,07	22582,73	1,70
20070,50	25632,33	1,56
50202,78	56379,88	1,26

Tabela 10. Valores obtidos da taxa de corte e viscosidade através do reômetro capilar para o estudo da reologia da dope de pasta papeleira never dry da empresa 2 a 10 %

Taxa de corte, s^{-1}	Taxa de corte corrigida, s^{-1}	Viscosidade, Pa·s
430,89	1144,06	5,61
522,03	1129,15	5,74
632,46	1184,53	5,56
766,24	1288,54	5,66
928,32	1435,23	5,21
1111,87	1612,47	5,05
1353,08	1852,54	4,66
1642,34	2144,29	4,20
1973,68	2479,66	3,92
2410,68	2921,27	3,75
2943,30	3456,96	3,42
3567,01	4080,29	3,50
4319,81	4827,33	3,63
5222,74	5716,73	3,67
7692,46	8121,08	3,61
9302,53	9671,69	3,42
11281,94	11564,43	3,21
13665,13	13827,56	2,97
16568,27	16566,21	2,82
20070,02	19848,58	2,70

Tabela 11. Valores obtidos da taxa de corte e viscosidade através do reômetro capilar para o estudo da reologia da dope de celulose reciclada a 10 %

Taxa de corte, s ⁻¹	Taxa de corte corrigida, s ⁻¹	Viscosidade, Pa·s
200,00	301,73	3,06
242,31	354,85	2,76
293,56	418,36	2,56
355,66	494,32	2,54
430,89	585,21	2,40
522,03	694,00	2,17
632,46	824,27	1,94
766,24	980,32	1,65
928,32	1145,57	1,43
995,92	1167,35	1,40
1112,11	1377,30	1,34
1353,08	1649,88	1,33
1642,34	1973,91	1,22
1973,92	2342,00	1,10
2410,68	2822,59	1,04
2631,57	2975,19	0,99
2943,54	3403,78	0,96
3566,77	4077,92	0,96
4320,53	4886,93	0,90
5221,54	5846,84	0,84
6339,39	7029,21	0,84
7091,47	7888,53	0,80
7693,42	8451,43	0,77
9303,25	10131,12	0,73
11281,23	12181,78	0,73
13666,57	14639,52	0,67
16566,36	17609,57	0,64
18866,59	20679,31	0,61
20069,78	21177,32	0,59
50203,49	54278,36	0,43

Tabela 12. Valores obtidos da taxa de corte e viscosidade através do reômetro capilar para o estudo da reologia da dope de celulose reciclada a 20 %

Taxa de corte, s ⁻¹	Taxa de corte corrigida, s ⁻¹	Viscosidade, Pa·s
200,00	250,33	18,59
242,31	302,82	18,23
293,56	366,31	17,50
355,66	443,12	14,94
430,89	536,04	13,59
522,03	648,45	12,44
632,46	784,43	11,21
766,24	948,95	10,14
928,32	1147,98	9,00
1111,87	1373,06	8,19
1353,08	1668,43	7,35
1642,10	2021,85	6,82
1973,92	2427,03	6,35
2411,16	2960,21	6,01
2943,30	3608,17	5,57
3567,01	4366,56	5,05
4319,09	5279,79	4,61
5222,50	6375,28	4,20
6338,43	7726,66	3,84
7693,42	9365,30	3,55
8015,67	10238,81	3,33
9304,68	11311,25	3,22
11282,42	13696,63	2,92
13666,80	16568,65	2,59
16568,03	20058,61	2,39
20070,98	25920,83	1,98
31739,48	41222,91	1,60
40162,27	51422,54	1,46
50198,00	65574,88	1,20
100385,48	128530,50	0,90

Tabela 13. Valores obtidos da taxa de corte e viscosidade através do reômetro capilar para o estudo da reologia da dope com mistura de celulose reciclada a 10 % e pasta dissolving a 10 %

Taxa de corte, s^{-1}	Taxa de corte corrigida, s^{-1}	Viscosidade, Pa·s
200,00	301,65	40,68
251,49	383,00	33,88
316,23	486,42	29,28
397,64	617,96	24,72
500,00	663,67	24,40
500,00	785,31	20,71
607,14	794,03	20,74
737,24	950,71	18,16
895,21	1139,12	16,07
1078,40	1355,60	14,72
1303,59	1619,40	13,45
1593,57	1956,12	11,93
1920,61	2332,71	10,88
2351,39	2824,76	12,54
2879,47	3423,06	11,42
3480,95	4099,37	10,03
4233,99	4940,02	9,83
5156,76	5962,88	9,27
6252,13	7168,85	8,69
7586,08	8627,98	7,61
11196,12	12538,74	6,82
13601,06	15121,42	6,59
16524,52	18242,94	6,19
20070,50	22008,12	5,65

Tabela 14. Valores obtidos da taxa de corte e viscosidade através do reômetro capilar para o estudo da reologia da dope de pasta dissolving a 12 %

Taxa de corte, s ⁻¹	Taxa de corte corrigida, s ⁻¹	Viscosidade, Pa·s
995,92	1750,58	5,54
1111,87	1869,90	5,62
1353,08	2010,90	5,38
1642,34	2233,32	5,07
1973,92	2515,60	4,70
2410,68	2905,18	4,24
2943,54	3391,12	3,93
3567,73	3965,39	3,58
4318,61	4657,71	3,44
5008,30	5490,18	3,87
5994,18	6631,15	3,99
6339,15	6514,55	4,14
7177,53	8016,88	3,68
8574,12	9672,69	3,43
10251,12	11687,02	3,11
12270,70	14146,70	2,84
14677,07	17120,93	2,58
17534,07	20707,45	2,40
20069,30	23349,56	2,34
20973,19	25096,78	2,23
25098,40	30455,98	2,08
40162,03	46726,38	1,78

Anexo E - Gráficos da Viscosidade em Função da Taxa de Corte

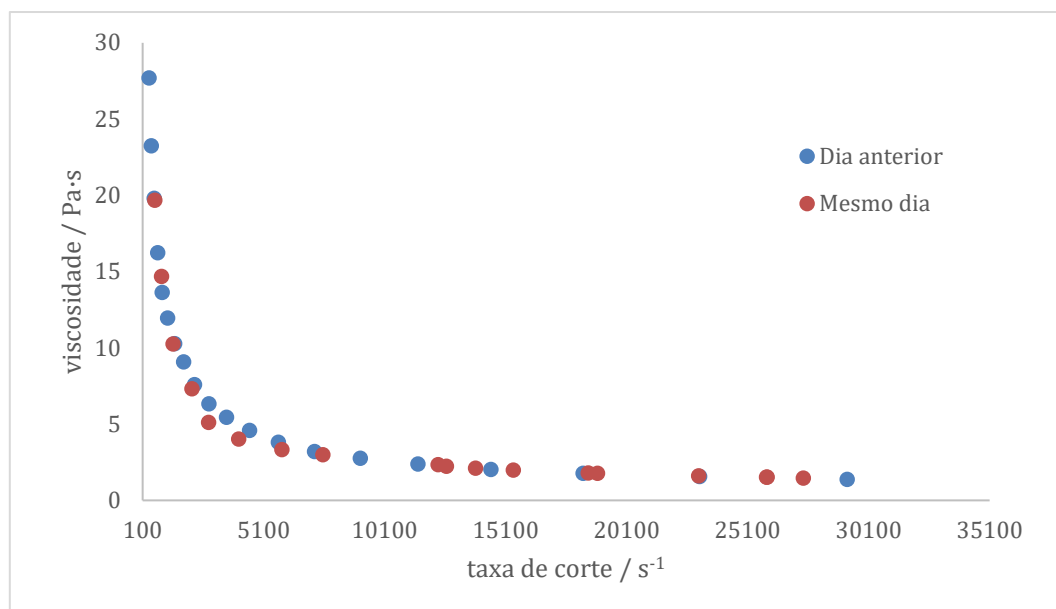


Figura 17. Representação da viscosidade em função da taxa de corte obtida através do reômetro capilar para os ensaios de estabilidade da dope

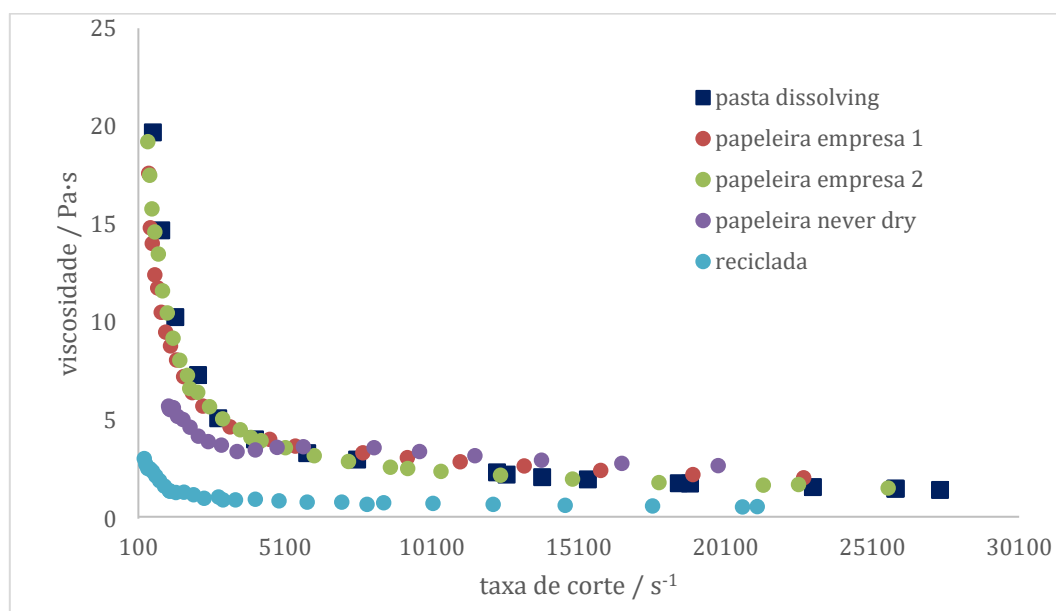


Figura 18. Representação da viscosidade em função da taxa de corte obtida através do reômetro capilar para todas as pastas de celulose estudadas

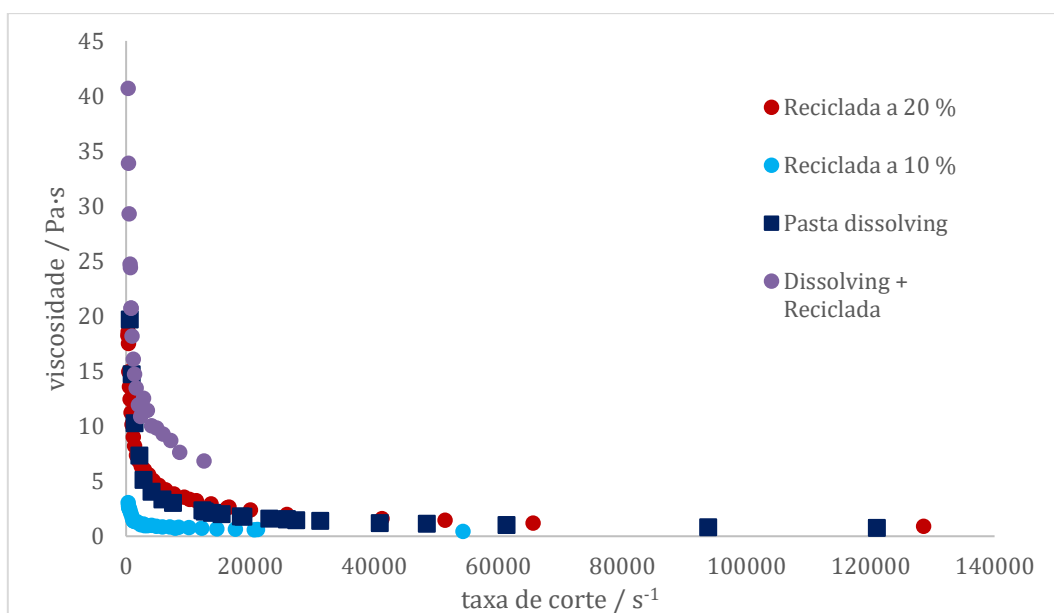


Figura 19. Representação da viscosidade em função da taxa de corte obtida através do reômetro capilar para comparação da celulose reciclada com a pasta dissolving

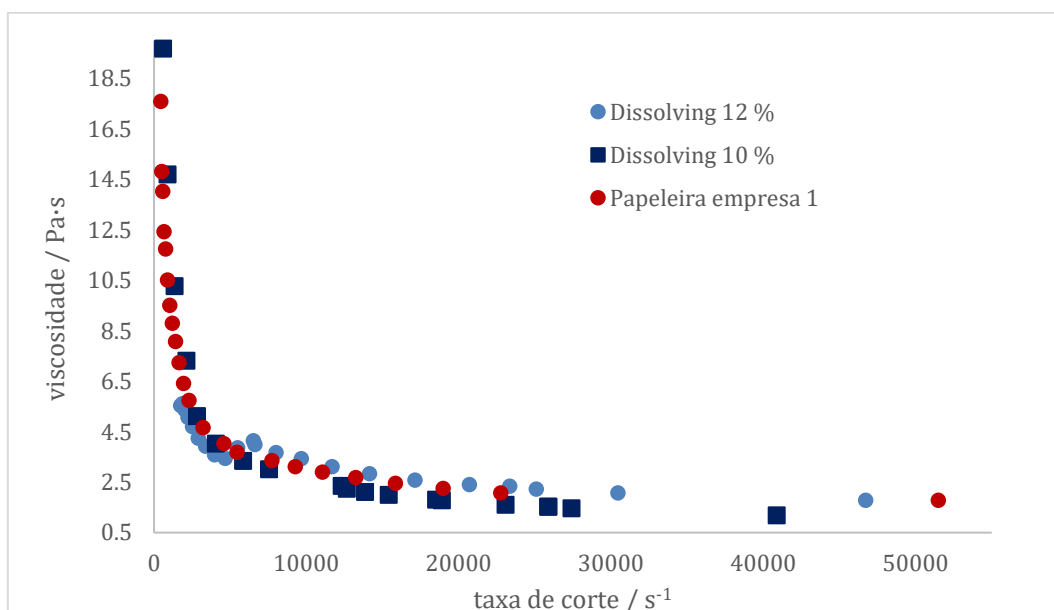


Figura 20. Representação da viscosidade em função da taxa de corte obtida através do reômetro capilar para comparação das soluções de pasta dissolving a diferentes concentrações

Apêndice A - Determinação do conteúdo de Água na Pasta *Never Dry*

De modo a determinar o conteúdo de água da pasta de celulose *never dry*, pesaram-se duas amostras da pasta, em que m é a massa, numa balança analítica XS205 DualRange da Mettler Toledo, e deixaram-se em estufa até o peso final ser constante, aproximadamente, durante um dia. A percentagem de água foi determinada pela equação 9 com os valores da tabela 15.

$$\% \text{ de água} = \frac{m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

Tabela 15. Valores utilizados no cálculo da percentagem de água na pasta *never dry*

	$m_{\text{inicial, g}}$	$m_{\text{final, g}}$	% de água
Amostra 1	$3,9626 \pm 0,0001$	$1,8061 \pm 0,0001$	$54,8 \pm 0,6$
Amostra 2	$4,5580 \pm 0,0001$	$2,0401 \pm 0,0001$	

Apêndice B - Condições de Dissolução das *Dopes* Preparadas para o Estudo de Estabilidade

Tabela 16. Condições de dissolução dos ensaios realizados para verificação da estabilidade da dope

Ensaio	Solução cristalizada e reaquecida	Reómetro dia anterior	Reómetro próprio dia
Pasta de celulose, g	$5,2 \pm 0,1$	$17,5 \pm 0,1$	$17,6 \pm 0,1$
Volume de solvente, ml	$100 \pm 0,5$	$350 \pm 2,5$	$350 \pm 2,5$
% celulose em relação ao NMMO	$10,4 \pm 0,2$	$10,0 \pm 0,1$	$10,1 \pm 0,1$
Intervalo de pressões, mbar	200 - 40	450 - 75	325 - 140
Tempo de dissolução, h	3,0	6,0	6,0

Apêndice C - Condições de Dissolução para as Soluções Analisadas no Reômetro

Tabela 17. Condições de dissolução dos ensaios realizados para análise no reômetro capilar

Ensaio	Pasta de celulose, g	Volume de solvente, ml	% celulose em relação ao NMMO	Intervalo de pressões, mbar	Tempo de dissolução, h
Pasta <i>dissolving</i> estabilidade	17,5 ± 0,1	350 ± 2,5	10,0 ± 0,1	450 - 75	6,0
Pasta <i>dissolving</i>	17,6 ± 0,1	350 ± 2,5	10,1 ± 0,1	325 - 140	6,0
Pasta papaleira empresa 1	10,1 ± 0,1	200 ± 0,7	10,1 ± 0,1	275 - 55	6,0
Pasta papaleira empresa 2	10,2 ± 0,1	200 ± 0,7	10,2 ± 0,1	300 - 50	5,0
Pasta <i>never dry</i>	54,8 ± 0,1	500 ± 2,5	9,9 ± 0,1	425 - 65	11,5
Celulose reciclada	10,0 ± 0,1	200 ± 0,7	10,0 ± 0,1	250 - 75	1,0
Celulose reciclada 20 %	20,0 ± 0,1	200 ± 0,7	20,1 ± 0,1	175 - 60	1,5
Pasta <i>dissolving</i> 10 % + Celulose reciclada 10 %	40,0 ± 0,1 40,4 ± 0,1	800 ± 3,5	20,2 ± 0,2	350 - 100	10,0
Pasta <i>dissolving</i> 12 %	48,3 ± 0,1	800 ± 3,5	12,1 ± 0,1	350 - 50	14,0

Apêndice D - Condições Operacionais dos Ensaios de Fiação

Tabela 18. Condições de operação dos ensaios de fiação para as diferentes pastas de celulose utilizadas que proporcionaram estabilidade

Pasta	Pasta <i>never dry</i>	Pasta papelreira empresa 1	Pasta <i>dissolving</i> 10 %	Pasta <i>dissolving</i> + celulose reciclada	Pasta <i>dissolving</i> 12 %
Pasta de celulose, g	54,8 ± 0,1	25,1 ± 0,1	25,4 ± 0,1	40,4 ± 0,1 40,0 ± 0,1	48,3 ± 0,1
NMMO 50 %, ml	500 ± 2,5	500 ± 2,5	500 ± 2,5	800 ± 3,5	800 ± 3,5
Pasta de celulose seca, %	9,9 ± 0,1	10,1 ± 0,1	10,2 ± 0,1	20,2 ± 0,2	12,1 ± 0,1
Pressões de dissolução, mbar	425 - 65	300 - 100	350 - 60	350 - 100	350 - 50
Diâmetro, µm	150	300	200	200	150
Velocidade da bomba, rev·min ⁻¹	200 - 500	95 - 105	100 - 130	300	60 - 80
Velocidade no rolo que puxa, m·min ⁻¹	12,50 ± 0,01	9,20 ± 0,01	10,00 ± 0,01	11,00 ± 0,01	10,00 ± 0,01
Velocidade 1º rolo estiramento, m·min ⁻¹	12,50 ± 0,01	11,50 ± 0,01	11,50 ± 0,01	11,00 ± 0,01	11,50 ± 0,01
Velocidade 2º rolo estiramento, m·min ⁻¹	15,00 ± 0,01	12,00 ± 0,01	12,50 ± 0,01	11,00 ± 0,01	12,00 ± 0,01
Velocidade bobine, m·min ⁻¹	16,20 ± 0,01	13,00 ± 0,01	13,00 ± 0,01	12,80 ± 0,01	12,50 ± 0,01
Temperatura no reservatório, °C	70 ± 1	70 ± 1	70 ± 1	80 ± 1	50 ± 1
Temperatura da bomba, °C	70,0 ± 0,1	70,0 ± 0,1	70,0 ± 0,1	60,0 ± 0,1	80,0 ± 0,1
<i>Air gap</i> , mm	30 ± 1	20 ± 1	20 ± 1	40 ± 1	20 ± 1

