

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## *Avaliação do Desempenho de Agentes Quelantes Potencialmente Biodegradáveis no Branqueamento da Pasta de Papel*

### Tese de Mestrado

de

Isabel Soares Silva Pinto

Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação

realizada na

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Orientador: Doutora Helena Maria Vieira Monteiro Soares



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

**FEUP**

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2010



## Agradecimentos

Terminado este projecto resta-me agradecer a todos aqueles que foram importantes para a sua realização e conclusão:

À Doutora Helena Soares, pela confiança depositada, motivação, por todos os conhecimentos transmitidos e pela disponibilidade demonstrada durante o decorrer do projecto;

Ao Engenheiro Carlos Van Zeller, Engenheiro Vítor Lucas e Doutora Marta Lopes pelos esclarecimentos relativos ao processo industrial do branqueamento da pasta de papel;

Um agradecimento especial, à Professora Doutora Maria Teresa Barros do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia Nova de Lisboa e ao Professor Christopher Maycock da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa pela síntese dos ligandos;

Ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, REQUIMTE, pelas facilidades em termos de equipamento e financiamento;

À Arminda Lopes pela assistência pronta sempre que solicitada;

À Cristina, Gina, João, Manuela e Steven por serem sempre uma ajuda valiosa no laboratório, além de uma agradável companhia;

Aos meus Pais e à minha irmã por todo o apoio, paciência e encorajamento.

---

## Resumo

A utilização de agentes quelantes não biodegradáveis como parte do branqueamento da pasta de papel, por acção do peróxido de hidrogénio, constitui uma preocupação ambiental actual. O objectivo do presente trabalho é o estudo de agentes quelantes potencialmente biodegradáveis como alternativas neste processo.

A avaliação do desempenho dos compostos envolveu uma primeira etapa de simulação teórica, com a finalidade de se concluir quais os ligandos mais promissores, tendo por base a análise da capacidade de complexação com os principais metais intervenientes no processo: o ferro, o manganês e o cobre, por terem um papel activo na degradação do peróxido de hidrogénio; o magnésio, por ser benéfico na prevenção da degradação do agente branqueador; o cálcio, porque a sua presença origina a formação de precipitados que afectam o funcionamento dos equipamentos. As hipóteses escolhidas foram testadas experimentalmente com amostras de pasta de papel recolhidas, numa empresa do sector, antes da etapa de quelatação e as concentrações de metais determinadas por espectroscopia de absorção atómica. Simulou-se experimentalmente o restante branqueamento e determinou-se o número kappa das amostras resultantes das etapas com peróxido de hidrogénio, de modo a ser verificada a eficácia da descoloração.

Do grupo de agentes quelantes potencialmente biodegradáveis considerados inicialmente, três foram avaliados experimentalmente e comparados com o EDTA e DTPA. Todos eles removem o manganês de forma praticamente completa, enquanto o MGDA é o que remove mais magnésio, nas condições estudadas. O cálcio é eliminado da pasta de forma eficiente pelo composto L2, numa taxa um pouco menor pelo MGDA e em quantidade reduzida pelo composto L1.

Os dados obtidos para a remoção dos metais, assim como os valores do número kappa, permitem concluir que o composto L2 poderá ser a hipótese mais atractiva, entre os três ligandos estudados, como substituto dos agentes quelantes utilizados actualmente na indústria da pasta de papel.

**Palavras-chave:** Agentes quelantes biodegradáveis; branqueamento; pasta de papel; peróxido de hidrogénio.

---

## Abstract

Nowadays, the use of non-biodegradable chelating agents in the pulp bleaching process with hydrogen peroxide as the bleaching agent is an environmental concern. The aim of this work is the study of potentially biodegradable chelating agents as alternatives to this process.

The study of the compounds performance involved a first step of theoretical simulation, with the purpose of concluding which ligands are more promising, based on the analysis of the complexation with the main metals of the process: iron, manganese and copper, for having an active role in the degradation of hydrogen peroxide; magnesium, for being beneficial in preventing the degradation of the bleaching agent; and the calcium, because its presence causes scale formation that affects the equipment. The chosen chelating agents were tested experimentally with pulp samples collected before the chelation step and the metals concentration was determined by atomic absorption spectroscopy. The other bleaching stages were experimentally simulated and the kappa number of the samples from the peroxide stages was determined, so the effectiveness of the bleaching could be verified.

From the group of chelating agents considered, three were tested experimentally and compared to EDTA and DTPA. All of them remove most of the manganese, while MGDA removes more magnesium in the studied conditions. Calcium is efficiently removed from pulp by chelant L2, in a lower rate by MGDA and in a small amount by L1.

The results for the metal removal, as well as the kappa number values, suggest that compound L2 may be the most attractive solution, among the three studied ligands, to replace the chelating agents used in the pulp bleaching industry.

**Keywords:** Biodegradable chelating agents; bleaching; paper pulp; hydrogen peroxide.

---

## Índice

Índice .....	i
Notação e Glossário .....	ii
Índice de Tabelas.....	iv
Índice de Figuras .....	v
1 Introdução .....	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.2 Contributos do Trabalho.....	1
1.3 Organização da Tese .....	2
2 Estado da Arte.....	3
2.1 Branqueamento da pasta de papel.....	3
2.2 Agentes quelantes.....	7
2.3 Revisão de Patentes.....	10
3 Avaliação de Agentes Quelantes Alternativos .....	13
3.1 Materiais e métodos.....	13
3.2 Resultados e discussão.....	17
4 Caracterização da Pasta de Papel .....	25
4.1 Materiais e métodos.....	25
4.2 Resultados e discussão.....	27
5 Estudo da Remoção de Metais da Pasta por Quelatação .....	29
5.1 Materiais e métodos.....	29
5.2 Resultados e discussão.....	30
6 Branqueamento da Pasta de Papel .....	39
6.1 Materiais e Métodos .....	39
6.2 Resultados e Discussão .....	42
7 Conclusões .....	45
8 Avaliação do trabalho Realizado.....	47
8.1 Objectivos Realizados .....	47
8.2 Outros Trabalhos Realizados.....	47
8.3 Limitações e Trabalho Futuro .....	47
Referências.....	49
ANEXO I - Constantes de protonação e estabilidade .....	53

## Notação e Glossário

$a$	Volume de permanganato consumido no ensaio teste	ml
$b$	Volume de permanganato consumido no ensaio branco	ml
$f$	Factor de correcção	
$I_0$	Intensidade de corrente da lâmpada	mA
$K$	Número kappa	
$[L]$	Concentração de ligando	mol.dm <sup>-3</sup>
$[M]$	Concentração de metal	mol.dm <sup>-3</sup>
$m$	Massa	g
$N$	Normalidade	N
$p$	Volume de permanganato realmente consumido	ml
$T$	Temperatura	°C
$t$	Tempo	

### *Letras gregas*

$\beta$	Constante cumulativa de estabilidade de um complexo	
$\lambda$	Comprimento de onda	nm

*Lista de Siglas*

AAS-AC	Espectroscopia por absorção atômica com atomização por chama
CDTA	Ácido ciclohexanodiaminotetracético
DFOB	Desferrioxamina B
DTPA	Ácido dietilenotriaminopentacético
DTPMP	Ácido dietilenotriaminopentametilenofosfónico
ECF	Livre de cloro elementar
EDDG	Ácido etilenodiaminodiglutâmico
EDDS	Ácido etilenodiaminodissucínico
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
GLDA	Ácido dicarboximetilglutâmico
IDS	Ácido iminodissucínico
L	Ligando
M	Metal
MA	Ácido mugineico
MGDA	Ácido metilglicinodiacético
NA	Nicotianamina
NIST	National Institute of Standards and Technology
NTA	Ácido nitrilotriacético
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
P	Peróxido de hidrogénio
PAA	Ácido peracético
Q	Agente quelante
TCF	Totalmente livre de cloro
tps	Tonelada de pasta seca
TTHA	Ácido trietilenotetraminohexacético

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Concentrações típicas dos componentes presentes na pasta de papel.....	14
Tabela 2 - Constante de protonação da água e constantes globais para as espécies $M_x(OH)_y$ solúveis e insolúveis, a 25,0 °C. ....	16
Tabela 3 - Parâmetros experimentais utilizadas na AAS-AC. ....	26
Tabela 4 - Concentração de metais na pasta de papel analisada. ....	27
Tabela 5 - Valores de concentrações consideradas no estudo da capacidade de quelatação da mistura L2 + MGDA. ....	34
Tabela 6 - Remoção de metais de papel na etapa de quelatação. ....	36
Tabela 7 - Número kappa da pasta após as etapas P.....	42

## Índice de Figuras

Figura 1 - Estrutura do EDTA. ....	7
Figura 2 - Variação da percentagem de manganês complexado com os ligandos em estudo relativamente ao manganês total considerado, com o pH. ....	18
Figura 3 - Variação da percentagem de ferro complexado com os ligandos em estudo relativamente ao ferro total considerado, com o pH. ....	19
Figura 4 - Variação da percentagem de cobre complexado com os ligandos em estudo relativamente ao cobre total considerado, com o pH. ....	20
Figura 5 - Variação da percentagem de magnésio complexado com os ligandos em estudo relativamente ao magnésio total considerado, com o pH. ....	21
Figura 6 - Variação da percentagem de cálcio complexado com os ligandos em estudo relativamente ao cálcio total considerado, com o pH. ....	22
Figura 7 - Variação da percentagem de metal complexado com o EDTA relativamente ao metal total, com o pH. ....	30
Figura 8 - Variação da percentagem de metal complexado com o DTPA relativamente ao metal total, com o pH. ....	31
Figura 9 - Variação da percentagem de metal complexado com composto L1 relativamente ao metal total, com o pH. ....	32
Figura 10 - Variação da percentagem de metal complexado com o ligando L2 relativamente ao metal total, com o pH. ....	33
Figura 11 - Variação da percentagem de metal complexado com o MGDA relativamente ao metal total, com o pH. ....	33
Figura 12 - Variação da percentagem de metal complexado com o composto L2 + metal complexado com o MGDA relativamente ao metal total, com o pH. ....	35
Figura 13 - Representação esquemática do procedimento para o branqueamento da pasta de papel. ....	40
Figura 14 - Aspecto da pasta de papel ao longo do processo de branqueamento ....	43

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

Nas últimas décadas, a indústria da pasta de papel tem efectuado mudanças profundas no processo de branqueamento da pasta, de modo a diminuir o impacto ambiental por ele causado. Alguns dos processos actuais são livres da utilização de cloro, dando preferência aos oxidantes à base de oxigénio, como o peróxido de hidrogénio, ozono, oxigénio molecular e perácidos. Contudo, a utilização de peróxido de hidrogénio como agente branqueador implica a remoção prévia de metais de transição da pasta, nomeadamente manganês, ferro e cobre. Para tal, são geralmente utilizados agentes quelantes que se provou serem não biodegradáveis e com consequências negativas para os meios aquáticos onde acabam por desaguar.

O presente projecto tem como principal objectivo a avaliação do desempenho de agentes quelantes potencialmente biodegradáveis, visando a sua utilização no pré-tratamento do branqueamento da pasta de papel. Pretende-se avaliar tanto a capacidade de remoção dos metais em questão, como a eficiência do branqueamento da pasta que se submeteu ao tratamento por quelatação.

## 1.2 Contributos do Trabalho

A presença de agentes quelantes não biodegradáveis nos meios aquáticos tem consequências ambientais adversas e o processo de branqueamento da pasta de papel contribui significativamente para o agravamento da situação. Os compostos mais frequentemente utilizados nesta aplicação não obedecem aos critérios de biodegradabilidade da OCDE e já existem algumas restrições à sua comercialização para a indústria da pasta de papel. O estudo de agentes quelantes, que tenham uma eficácia comparável aos utilizados, sejam biodegradáveis e com um preço de mercado competitivo, é uma necessidade actual que este projecto visa desenvolver.

### **1.3 Organização da Tese**

A tese encontra-se organizada em 8 capítulos. A apresentação do projecto é realizada no primeiro capítulo. O segundo capítulo descreve os princípios teóricos, estudos científicos e patentes, referentes à área em estudo. Os capítulos 3 a 6 documentam a actividade realizada no decorrer do projecto. O capítulo 7 refere as principais conclusões obtidas e a avaliação do trabalho realizado é efectuada no capítulo 8.

## 2 Estado da Arte

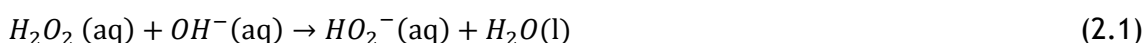
### 2.1 Branqueamento da pasta de papel

O branqueamento da pasta de papel tem como objectivo central aumentar a brancura (*brightness*) do produto final, definida pela medição da reflectância para um comprimento de onda de 457 nm (Kirk e Otmer, 2007). De uma forma geral, todos os compostos químicos com propriedades oxidantes e redutoras podem ser utilizados como agentes branqueadores. Porém, na realidade industrial, apenas um grupo restrito é aplicado.

No passado, o agente branqueador mais comum era o cloro elementar, contudo, o impacto ambiental negativo da sua utilização, devido à toxicidade e limitada biodegradabilidade dos compostos orgânicos à base de cloro descarregados pelas fábricas, tornou este processo praticamente extinto (Kirk e Otmer, 2007). Os métodos livres de cloro elementar (ECF) utilizam agentes branqueadores como o dióxido de cloro e hipocloritos. Os métodos totalmente livres de cloro (TCF) caracterizam-se pela utilização de químicos à base de oxigénio, destacando-se o oxigénio molecular, peróxido de hidrogénio, ozono e perácidos.

O peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ) é largamente usado como agente branqueador, principalmente nas indústrias têxtil e de papel. Existem várias sequências de branqueamento de pasta de papel que envolvem a utilização do peróxido: algumas incluem etapas de deslenhificação prévia por acção de oxigénio molecular ou ozono, outros procedimentos envolvem uma etapa com ácido peracético entre duas etapas de branqueamento por peróxido de hidrogénio e existem alguns que combinam etapas de dióxido de cloro e peróxido de hidrogénio.

A etapa correspondente ao branqueamento por acção do peróxido de hidrogénio ocorre em meio alcalino, pelo que a principal espécie reactiva é o anião hidroperóxido ( $HO_2^-$ ), formado devido à adição do agente alcalino, de acordo com a Equação (2.1) (Wuorimaa et al., 2006).

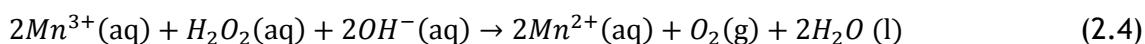
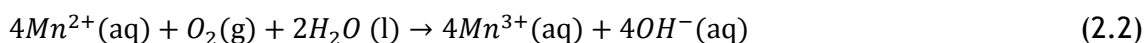


O anião hidroperóxido é um dos principais intervenientes no branqueamento, na medida em que ataca as ligações duplas de carbono, assim como os grupos carbonilos, da lenhina residual.

Porém a existência de metais de transição, como o manganês, ferro e cobre, afectam a eficiência do agente oxidante, uma vez que catalisam a degradação do peróxido de hidrogénio. Estes metais surgem no processo como impurezas dos químicos utilizados no branqueamento, águas de lavagem e da própria madeira, sendo o controlo da sua presença na forma iónica muito importante para maximizar a quantidade disponível de peróxido de hidrogénio (Wuorimaa et al., 2006). Foi estimado que cerca de 30% do peróxido inicial era perdido devido a reacções secundárias com metais (Abbot e Brown, 1990).

### Manganês

O manganês é o metal de transição que mais afecta a decomposição do peróxido de hidrogénio, tanto na forma  $Mn^{2+}$  como  $Mn^{3+}$ . No processo de branqueamento da pasta, o manganês encontra-se na forma  $Mn^{2+}$ . O processo proposto para a degradação do  $H_2O_2$  pela acção do manganês é composto por um ciclo redox (Wekesa e Ni, 2003).



O  $Mn^{2+}$  pode ser oxidado tanto pelo peróxido como pelo oxigénio e o  $Mn^{3+}$  é reduzido pelo  $H_2O_2$ .

## Ferro

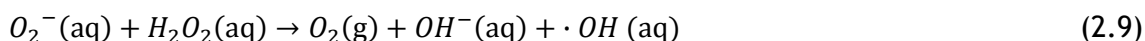
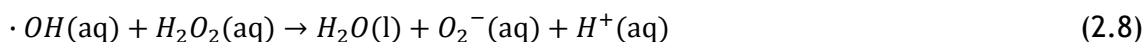
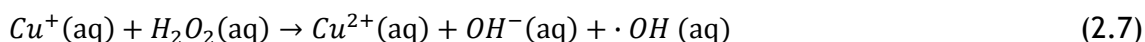
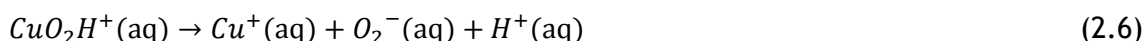
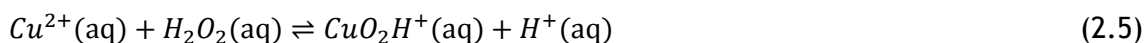
No processo de tratamento da pasta de papel o ferro encontra-se na forma  $Fe^{3+}$ . O mecanismo de decomposição do peróxido de hidrogénio pelo ferro tem sido largamente estudado para meios ácidos e os passos da reacção são descritos por Barb et al. (1951).

A acção do  $Fe^{3+}$  como catalisador da degradação do peróxido é mais eficaz quando os valores de pH são menores, pois a solubilidade dos iões é maior. Com o aumento de pH o ferro é oxidado pelo oxigénio atmosférico e precipita (Ramo et al., 2000). No entanto existem publicações sobre a actividade catalítica de complexos de ferro formados a partir dos óxidos, na decomposição do  $H_2O_2$  (Lysova e tal., 2003).

## Cobre

O cobre, existente no processo na forma  $Cu^{2+}$ , é o metal menos problemático devido à sua menor concentração (Jones e Williams, 2001). No entanto, a formação de radicais livres é mais abundante que no caso do ferro ou do manganês e a decomposição do peróxido de hidrogénio na presença de cobre aumenta com o pH (Colodette et al., 1988).

O mecanismo seguinte foi proposto por Perez-Benito (2004), para baixos valores de concentração de cobre.



Os iões metálicos, nomeadamente o cobre e o manganês, interagem com a matriz lenhino-celulósica da pasta. A madeira contém grupos carboxílicos carregados negativamente, que se ligam aos catiões metálicos. A carga negativa dos grupos carboxílicos aumenta com o aumento do pH, aumentando também a força da ligação aos iões de metal. Deste modo, a partir de pH=7, o manganês e o cobre estão quase na totalidade ligados às fibras, o que dificulta a sua remoção (Chandraghatgi, 2003).

## Magnésio

O magnésio não catalisa a decomposição do peróxido de hidrogénio, sendo utilizado, pelo contrário, para a estabilização dos metais que têm esse efeito. Colodette et al. (1989) e Abbot e Brown (1990) realizaram estudos que revelaram a desactivação dos efeitos catalíticos do cobre e ferro na decomposição do  $H_2O_2$  por parte do magnésio. Tal acontece devido ao facto do metal sequestrar os aniões superóxido ( $O_2^-$ ), o que provoca a interrupção das reacções de decomposição em cadeia dos radicais livres, ocorrendo então a formação do óxido de magnésio. Porém, a pH elevado o magnésio precipita na forma de hidróxido, inactivo como estabilizador, pelo que é aconselhável a adição de magnésio antes da etapa de branqueamento com peróxido de hidrogénio (Wuorimaa et al., 2006).

## Cálcio

O cálcio surge em grande quantidade no processo devido às elevadas concentrações deste metal na água e na madeira. No entanto não causa qualquer efeito na catálise da decomposição do  $H_2O_2$ .

Apesar de autores como Jones e Williams (2001) e Hyvonen et al. (2006) considerarem a remoção de cálcio um aspecto negativo, devido ao desperdício do agente de remoção, a existência de cálcio na etapa de branqueamento por peróxido de hidrogénio pode originar precipitados que se depositam e acumulam nos equipamentos. Deste modo, a remoção de cálcio é também um ponto importante, embora não relacionado com a degradação do peróxido, pois a formação de precipitados pode afectar a eficiência de equipamentos e causar o bloqueio de tubagens (Ouderkirk, 2009).

Os principais precipitados formados no processo de branqueamento da pasta de papel são o oxalato de cálcio ( $CaC_2O_4$ ) e o carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ).

## 2.2 Agentes quelantes

Os iões metálicos aceitam pares de electrões de ligandos doadores de electrões. Quando um ligando se liga ao metal através de mais que um átomo designa-se por ligando multidentado ou agente quelante (Harris, 1999).

A capacidade de quelatação com metais constitui uma mais-valia em diversas aplicações industriais como a indústria têxtil, pasta de papel, cosméticos, alimentar, produtos de limpeza e higiene. São igualmente utilizados na agricultura, medicina e em aplicações laboratoriais.

O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é o agente quelante mais utilizado, muito devido à sua elevada capacidade de complexação com a maior parte dos metais. Este ligando apresenta a estrutura representada na Figura 1 (Clark, 2003).

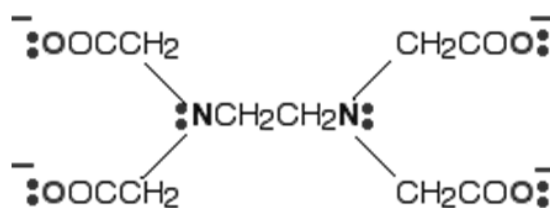


Figura 1 - Estrutura do EDTA.

Na Figura 1, a molécula de EDTA encontra-se totalmente desprotonada e verifica-se que tem seis locais potenciais para a ligação com o ião metálico, cada um deles com dois pares de electrões livres: quatro grupos carboxílicos e dois grupos amino. Devido aos problemas causados pela presença dos metais no processo de branqueamento da pasta de papel com peróxido de hidrogénio, o EDTA apresenta-se como uma solução amplamente empregada no universo industrial. Também o ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) é bastante utilizado com o mesmo fim.

O agente quelante é adicionado à pasta antes da etapa de peróxido, numa fase designada por etapa de quelatação (Q). Os metais são removidos juntamente com a água, na fase de secagem (KirK e Othmer, 2007). A etapa de quelatação ocorre em condições ligeiramente ácidas, geralmente entre pH 5-6, de modo a maximizar a remoção de ferro, cobre e manganês e minimizar a complexação com o magnésio, que actua como agente estabilizante.

Apesar de o EDTA apresentar os resultados desejáveis no processo de branqueamento da pasta de papel e ser um composto com uma boa relação qualidade/preço, a sua utilização começa a ser posta em causa por razões ambientais. O EDTA não obedece aos critérios de biodegradabilidade da OCDE (OECD, 1996) pelo que a pressão para o substituir por agentes quelantes biodegradáveis é elevada.

Após a remoção da água da pasta de papel, através de prensas, a água é enviada para estações de tratamento de águas residuais e, juntamente com os restantes compostos provenientes da lavagem da pasta, segue o EDTA e respectivos complexos metálicos. A biodegradação do EDTA é praticamente nula e, apesar de existirem trabalhos que demonstram a biodegradabilidade deste composto sob determinadas condições, continua a ser legalmente considerado como um composto não biodegradável. Deste modo, o tratamento das águas é efectuado sem que o EDTA seja degradado, quer por métodos biológicos quer por processos físico-químicos (Bucheli-Witschel e Egli, 2001).

A presença de agentes quelantes nos sistemas aquáticos é problemática em diversos aspectos. O EDTA, não é considerado tóxico para o homem e mamíferos aquáticos, uma vez que se encontra em concentrações moderadas, bastante inferiores ao limite mínimo de toxicidade (Bucheli-Witschel e Egli, 2001). O principal problema surge devido à perturbação da especiação natural dos metais, por parte dos agentes quelantes. A remoção dos iões metálicos existentes nos sedimentos aquáticos torna-os solúveis, o que significa que poderão ser transportados para sistemas de abastecimento de água, sem que sejam detectados nas etapas de tratamento, aumentando a exposição dos humanos a metais, através do consumo de água (Nowack, 2003). Os metais capturados pelo agente quelante podem incluir iões radioactivos, pelo que a sua mobilidade no ambiente aumenta, com todos os perigos que daí advêm (Oviedo e Rodriguez, 2003). Outra consequência é a possível contribuição para a eutrofização dos meios aquáticos devido à presença de átomos de azoto nas moléculas de EDTA (Sillanpaa et al. 1995). Tem também um efeito indirecto na libertação de fósforo, pois dissolve os fosfatos de cálcio e ferro, contribuindo para um aumento do crescimento de microrganismos na água (Oviedo e Rodriguez, 2003).

A necessidade da utilização de agentes quelantes combinada com o incumprimento dos critérios de biodegradabilidade por parte do EDTA originou uma procura intensiva por alternativas biodegradáveis.

Segundo a opinião de Hyvonen et al. (2006), os agentes quelantes alternativos devem obedecer aos seguintes critérios, para que possam ser considerados uma hipótese viável na indústria da pasta de papel:

- Capacidade de formar complexos, comparável à do EDTA;
- Capacidade de remover o ferro e o manganês igual ou superior à do EDTA;
- Formação de complexos com o magnésio não é desejável;
- O teor de azoto dos ligandos deve ser o mais baixo possível;
- Degradação, pelo menos parcial, na natureza.

Um critério adicional, fundamental no mundo industrial, é ter um preço competitivo no mercado e que torne a sua utilização viável de um ponto de vista económico.

Os possíveis agentes quelantes substitutos do EDTA mais estudados até ao momento são o ácido S,S-etilenodiaminodissucínico ([S,S]-EDDS) e o ácido iminodissucínico (IDS).

O EDDS possui dois carbonos quirais o que significa que tem três estereoisómeros: [R,R], [R,S]/[S,R] e [S,S] (Schowanek et al., 1997). Testes efectuados por Schowanek et al., relativamente aos isómeros isolados e misturas de isómeros demonstraram que a forma [S,S] é a mais biodegradável, respeitando os critérios da OCDE para uma substância prontamente biodegradável. Os estudos sobre a sua capacidade de complexação com os metais que mais influenciam o branqueamento da pasta de papel demonstraram que é uma alternativa a considerar pois, apesar de a estabilidade dos complexos metálicos de ferro e manganês não ser tão elevada como a dos complexos de EDTA, o [S,S]-EDDS tem uma quelatação com o cálcio muito inferior, o que evita gastos desnecessários de ligando quando não se pretende complexar este metal (Jones e Williams, 2001).

O IDS é classificado como prontamente biodegradável segundo os critérios da OCDE. A sua capacidade de complexação com os metais de transição é bastante inferior ao EDTA e EDDS, especialmente com o ferro, pelo que a sua utilização no branqueamento da pasta de papel se encontra bastante condicionada pelo pH de operação (Hyvonen et al., 2003, Jones e Williams, 2002).

## 2.3 Revisão de Patentes

Existem patentes relativas a processos de branqueamento de pasta de papel que utilizam agentes quelantes biodegradáveis na etapa de pré-tratamento da pasta, todas publicadas nos últimos 15 anos, o que revela a actualidade do problema.

A patente WO 9730209 reivindica o pré-tratamento da pasta de papel, num processo de branqueamento de elevado rendimento com peróxido de hidrogénio, que utiliza como agente quelante o EDDS ou o IDS ou qualquer um dos respectivos sais, num pH preferencialmente entre 6,5 e 7,5 (Renvall, 1997).

A patente WO 99027178 reivindica o pré-tratamento da pasta de papel, num processo de branqueamento com peróxido de hidrogénio, que utiliza como agente quelante ácidos poliaminodissucínicos, preferencialmente o EDDS, a um pH superior a 9,5 (Willems e Askela, 1999).

A patente WO 9939045 aborda o EDDS como um agente quelante bastante específico na presença de cálcio, apresentando diversas aplicações em que esta característica é uma vantagem. Uma das aplicações é o branqueamento da pasta de papel, nomeadamente o branqueamento redutor à base de sulfito (Simpson et al., 1999).

A patente WO 2007085579 reivindica o pré-tratamento da pasta de papel mecânica, num processo de branqueamento com peróxido de hidrogénio. O pH inicial mínimo na etapa de pré-tratamento é 8 e o agente quelante pode ser o EDDS ou o IDS ou qualquer um dos seus isómeros e/ou respectivos sais (Seccombe, 2007).

A patente WO 2008101952 reivindica o pré-tratamento da pasta de papel, num processo de branqueamento com peróxido de hidrogénio, com pelo menos um ácido aminopolicarboxílico, respectivos sais ou misturas, de modo a reduzir principalmente o manganês presente na suspensão. O ácido aminopolicarboxílico é escolhido do grupo EDTA, DTPA, ácido trietilenotetraminohexacético (TTHA), Ácido

ciclohexanodiaminotetracético (CDTA), ácido metilglicinodiacético (MGDA) e ácido nitrilotriacético (NTA) , respectivos sais ou misturas (Seccombe, 2008).

A patente WO 2009056893 reivindica o pré-tratamento da pasta de papel, num processo de branqueamento com peróxido de hidrogénio, que é caracterizado pela adição de dois agentes quelantes: o primeiro escolhido do grupo EDDS, MGDA, ácido dicarboximetilglutâmico (GLDA) e IDS, respectivos aniões e misturas; o segundo seleccionado do grupo: EDTA e DTPA e ácido dietilenotriaminopentametileno-fosfónico (DTPMP), respectivos iões e misturas. A razão entre o(s) componentes do primeiro grupo e o(s) componentes do segundo grupo deve ser, preferencialmente entre 12:1 e 2:1 (Giles e Dixon, 2009).



### 3 Avaliação de Agentes Quelantes Alternativos

Nesta tese, a capacidade de complexação de alguns quelantes potencialmente biodegradáveis com os principais metais intervenientes no processo de branqueamento da pasta de papel, foi inicialmente avaliada, por simulação teórica, com o objectivo de estudar possíveis alternativas ao EDTA e DTPA, no processo de branqueamento por peróxido de hidrogénio.

Os ligandos considerados inicialmente foram os seguintes:

- Ácido etilenodiaminodiglutâmico (EDDG)
- Ácido Mugineico (MA)
- Desferrioxamina B (DFOB)
- GLDA
- Composto L1
- Composto L2
- MGDA
- Nicotianamina (NA)
- Rizoferrina

A simulação foi igualmente efectuada para o EDTA, [S,S]-EDDS e IDS, utilizados como termo de comparação.

#### 3.1 Materiais e métodos

Efectuou-se a especiação de cada um dos ligandos através de simulações computacionais, de modo a ser possível visualizar facilmente as espécies formadas entre os ligandos e metais ao longo do pH. As simulações foram executadas utilizando o programa *MINEQL+ Version 4.5*, um sistema de modelação de equilíbrio químico, que utiliza o método de Newton-Raphson para a resolução das equações algébricas (Schecher e McAvoy, 2003).

A base de concentrações utilizada para as simulações foi estabelecida tendo em conta as concentrações dos componentes existentes na pasta, num processo típico de processamento da pasta de papel, e encontra-se na Tabela 1 (Jones e Williams, 2001).

A concentração de agente quelante usada na simulação foi de  $6,8 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ .

*Tabela 1 - Concentrações típicas dos componentes presentes na pasta de papel.*

Componente	Concentração ( $\text{mol.dm}^{-3}$ )
Ba	$9,3 \times 10^{-6}$
Ca	$3,5 \times 10^{-3}$
Cu	$6,3 \times 10^{-6}$
Fe	$2,3 \times 10^{-5}$
Mg	$1,1 \times 10^{-3}$
Mn	$6,5 \times 10^{-5}$
Zn	$8,0 \times 10^{-6}$
$\text{SO}_4^{2-}$	$1,7 \times 10^{-3}$

Para se efectuar a especiação de um componente é necessário conhecer as constantes de protonação do ligando e de estabilidade dos complexos metálicos formados, que podem estar descritas na literatura ou ser determinadas experimentalmente.

Por exemplo, o EDTA é considerado neutro quando se encontra na sua forma tetraprótica, ou seja  $H_4L$ , onde o  $H$  representa um protão e  $L$  uma molécula de ligando (Harris, 1999). A formação de um complexo metálico,  $ML$ , ocorre entre a forma desprotonada do EDTA ( $L^{4-}$ ) e um catião metálico ( $M^{n+}$ ), de acordo com a reacção:



A constante de estabilidade do complexo  $ML^{n-4}$  é calculada através da Equação (3.2).

$$\beta = \frac{[ML^{n-4}]}{[M^{n+}][L^{4-}]} \quad (3.2)$$

De forma semelhante é calculada a constante de formação de qualquer outro complexo metálico.

A título exemplificativo, as constantes de protonação e de estabilidade, compiladas a partir da literatura, para o EDTA, EDDS e IDS apresentam-se no Anexo I. Foram ainda considerados os hidroxocomplexos formados, assim como os precipitados  $M_x(OH)_y$ , de acordo com os dados compilados da base de dados do National Institute of Standards and Technology (NIST) e apresentados na Tabela 2 (Martell e Smith, 2004).

Tabela 2 - Constante de protonação da água e constantes globais para as espécies  $M_x(OH)_y$  solúveis e insolúveis, a 25,0 °C.

	Equilíbrio	log $\beta$	$\mu$ (M)
<b>Água</b>	$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l)$	13,78	0,1
<b>Bário</b>	$Ba^{2+}(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons BaOH(aq)$	0,4	0,1
	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + 8H_2O(l)$	-3,6	0,0
<b>Cálcio</b>	$Ca^{2+}(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons CaOH(aq)$	0,96	0,1
	$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$	-5,29	0,0
<b>Cobre</b>	$Cu^{2+}(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons CuOH(aq)$	6,1	0,1
	$Cu^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Cu(OH)_2(aq)$	11,9	0,1
	$Cu(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$	-18,9	1,0
<b>Ferro</b>	$Fe^{3+}(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons FeOH(aq)$	10,96	0,1
	$Fe^{3+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Fe(OH)_2(aq)$	21,5	0,0
	$Fe^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \rightleftharpoons Fe(OH)_3(aq)$	30,2	0,0
	$Fe^{3+}(aq) + 4OH^-(aq) \rightleftharpoons Fe(OH)_4(aq)$	34,4	0,0
	$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3OH^-(aq)$	-38,4	1,0
<b>Magnésio</b>	$Mg^{2+}(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons MgOH(aq)$	1,87	0,1
	$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$	-9,2	0,0
<b>Manganês</b>	$Mn^{2+}(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons MnOH(aq)$	2,7	0,1
	$Mn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$	-12,8	0,0
<b>Zinco</b>	$Zn^{2+}(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons ZnOH(aq)$	4,6	0,1
	$Zn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Zn(OH)_2(aq)$	11,1	0,0
	$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$	-15,5	0,0

## 3.2 Resultados e discussão

Pela observação da base de concentrações utilizada, verifica-se que o cobre tem uma concentração cerca de dez vezes menor que a do ferro e a do manganês, comprovando o facto de ser considerado menos problemático pela sua menor quantidade.

Os resultados da especiação dos ligandos encontram-se na forma gráfica, nas Figuras 2 a 6. De modo a concluir-se quais as alternativas mais eficientes para cada um dos metais, os resultados foram agrupados tendo em conta os metais, e não os compostos quelantes. Foi considerado um intervalo de pH entre 5 e 12, porque é nesta gama que ocorrem as etapas de quelatação e branqueamento da pasta de papel. Em cada uma das figuras apenas se encontram representados os ligandos que têm dados para o respectivo metal.

O ácido mugineico, GLDA e rizoferrina não foram considerados nas simulações pois não foram encontrados dados para as constantes de estabilidade do metal mais problemático, o manganês, pelo que a sua capacidade de substituir o EDTA no pré-tratamento do branqueamento da pasta de papel não pode ser avaliada.

No caso de EDDG, a constante de estabilidade do manganês é significativamente inferior à do EDTA ou EDDS, conseqüentemente esta possibilidade também não foi considerada como alternativa viável.

## Manganês

Pela observação da Figura 2, verifica-se que os compostos que melhor complexam com o manganês são o EDDS, num intervalo de pH entre 6 e 11,5, o composto L1 para um pH entre 6 e 10 e a nicotianamina a partir de pH 7,5. A DFOB tem uma elevada complexação com o manganês mas num intervalo de pH reduzido (9-11), assim como o IDS, que é eficaz entre pH 8 e 10. O MGDA apresenta um comportamento semelhante ao EDTA para pH superior a 6, o que indicia que também poderá remover o manganês de forma eficaz. Dos ligandos considerados o composto L2 é o que menos complexa com o manganês, tendo em conta a base de concentrações utilizada. No entanto, tal situação deve-se ao facto de o composto L2 formar, não só complexos  $ML$ , como também complexos  $ML_2$ , o que significa que para complexar um ião metálico são necessárias duas moléculas de ligando. Assim, para ser eficaz na remoção dos metais, o ligando deve estar largamente em excesso.

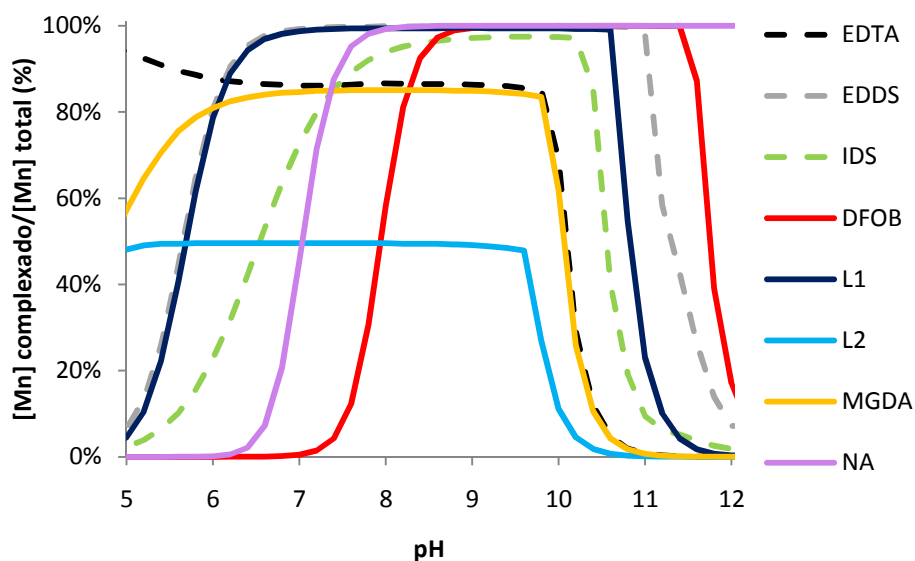


Figura 2 - Variação da percentagem de manganês complexado com os ligandos em estudo relativamente ao manganês total considerado, com o pH.

## Ferro

A Figura 3 evidencia a capacidade de complexação dos ligandos com os íões de ferro(III) ao longo do pH.

Observa-se que a Desferrioxamina B poderá ser um bom quelante, enquanto o EDDS tem uma performance semelhante à do EDTA. O composto L2 e o MGDA têm uma taxa de complexação reduzida, na gama de pH e concentrações consideradas. Apesar do facto, para valores de pH inferiores, poderão ser bons quelantes. A nicotianamina e o IDS praticamente não quelatam com o ferro.

A dificuldade em encontrar um bom quelante de ferro(III) relaciona-se com a formação de hidróxido de ferro sólido, um precipitado muito insolúvel, com o qual os ligandos só conseguem competir se formarem complexos muito estáveis com o ferro. As únicas alternativas que parecem viáveis, pela observação da Figura 3, são a DFOB e o EDDS, para uma gama de pH mais alargada, e os ligandos L2 e MGDA para valores de pH mais baixo e/ou razões de concentração total de ligando relativamente à concentração total de metal ( $[L_T]/[M_T]$ ) superiores.

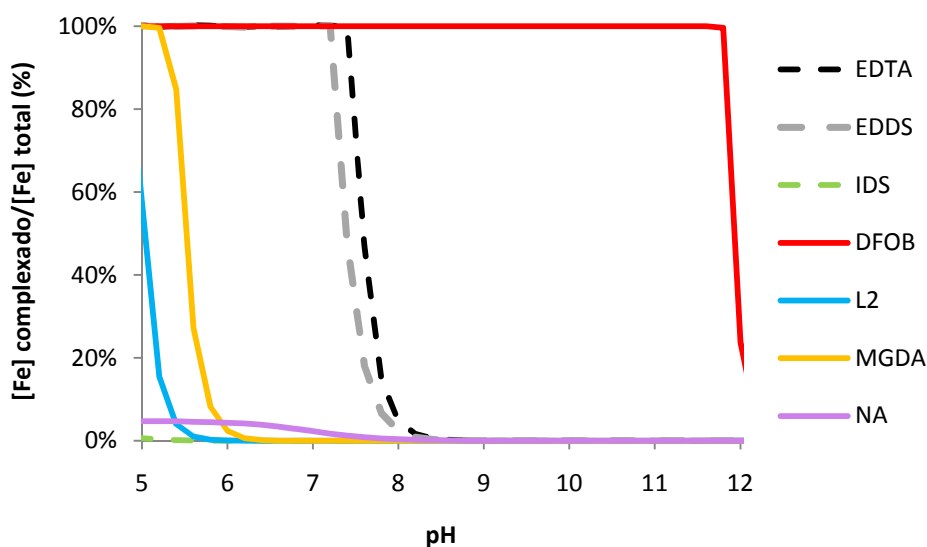


Figura 3 - Variação da percentagem de ferro complexado com os ligandos em estudo relativamente ao ferro total considerado, com o pH.

## Cobre

O cobre é o metal em estudo que melhor complexa com os ligandos avaliados, além de ser aquele que se encontra em menor quantidade na pasta.

Segundo a Figura 4, qualquer um dos compostos poderá ser um bom quelante para o cobre na gama de pH considerada. Mesmo os ligandos que cedem à competição dos hidróxidos de cobre a valores de pH mais altos, como é o caso do composto L2, são suficientes para remover o metal na etapa de quelatação, cujo pH não deverá ser superior a 7, devido à competição dos grupos carboxílicos da pasta de papel, referida anteriormente.

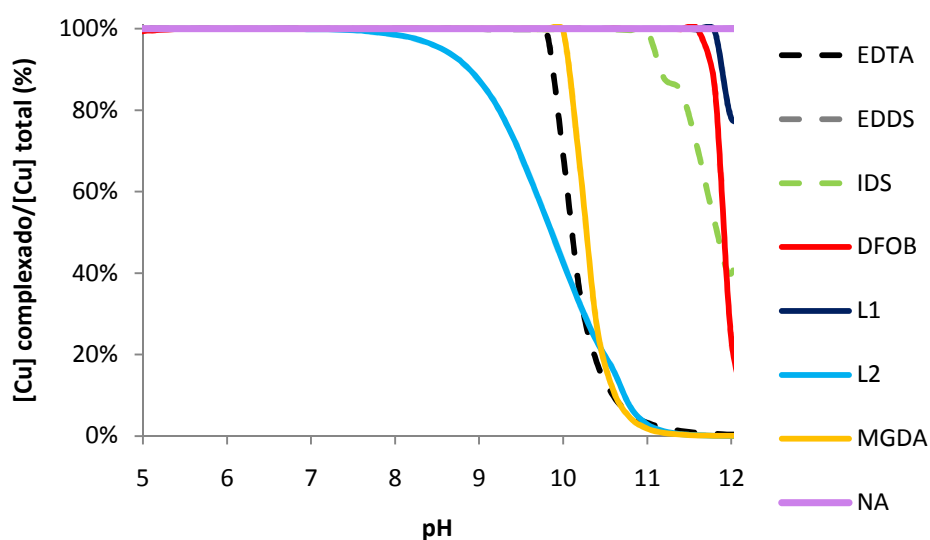


Figura 4 - Variação da percentagem de cobre complexado com os ligandos em estudo relativamente ao cobre total considerado, com o pH.

## Magnésio

Ao contrário dos metais anteriores, pretende-se que os compostos quelantes não removam o magnésio da pasta, devido aos seus efeitos benéficos na etapa de branqueamento. Como a concentração de magnésio considerada é quase duas vezes superior à do agente quelante, este metal nunca será totalmente complexado, nas condições testadas.

Contudo é possível observar que o EDDS e o IDS são os que melhor quelatam o magnésio, para os valores de concentração simulados.

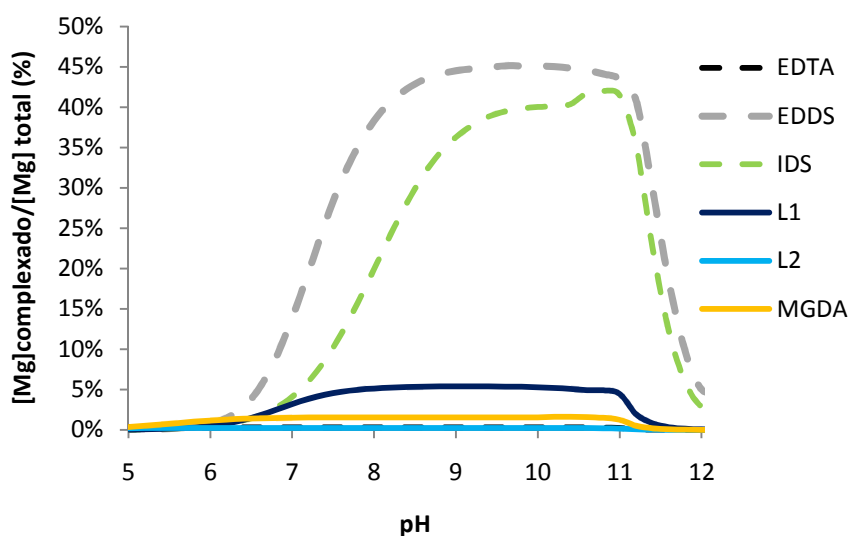


Figura 5 - Variação da porcentagem de magnésio complexado com os ligandos em estudo relativamente ao magnésio total considerado, com o pH.

## Cálcio

Uma vez que, na base considerada, a concentração de cálcio é cerca de 5 vezes superior à de ligando, a percentagem máxima de metal que pode ser complexado, nas condições testadas, será aproximadamente 20 %.

Como se pretende evitar possíveis precipitados de cálcio em etapas posteriores ao branqueamento, o composto deverá formar complexos de cálcio estáveis.

Através da análise da Figura 6, conclui-se que o composto L2 complexa eficazmente com o cálcio. O MGDA também poderá ser um bom quelante, para valores de pH superiores a 6,5, enquanto o composto L1 complexa com este metal apenas para valores de pH mais elevados. Tanto o EDDS como o IDS são maus quelantes de cálcio, o que pode ser vantajoso em diversas aplicações em que seja necessária selectividade relativamente ao metal (Simpson et al., 1999).

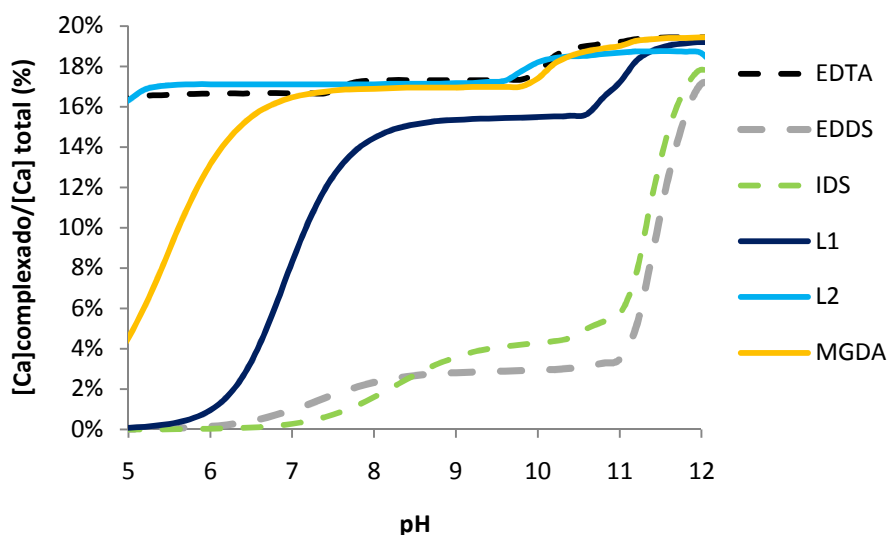


Figura 6 - Variação da percentagem de cálcio complexado com os ligandos em estudo relativamente ao cálcio total considerado, com o pH.

Após esta primeira abordagem, os ligandos que se assumem como os mais promissores para estudar experimentalmente, são o L1, L2 e MGDA.

No caso do composto L1, apesar de não existirem dados sobre a estabilidade dos seus complexos com o ferro, evidencia ser um bom quelante para o manganês e cobre, numa gama de pH alargada, assim como um fraco complexante do magnésio. Como desvantagem tem o facto da complexação com o cálcio ser mais forte apenas a partir de pH 7, o que o torna ineficaz no combate às incrustações.

O composto L2 demonstra complexar o ferro em condições de pH inferior a 5 e o cobre numa gama de pH alargada. Apesar de apenas metade do manganês se encontrar complexado, para a razão  $[L_T]/[M_T]$  estudada, é espectável que, para uma razão superior, a quelatação do manganês seja praticamente completa. A ligação com o magnésio, na base de concentrações utilizada, é inexistente e a complexação com o cálcio é comparável à do EDTA.

O MGDA forma complexos estáveis com o cobre em toda a gama de pH considerada, com o ferro até pH igual 6 e com o manganês a partir deste valor, o que dificulta a escolha de condições para maximizar a remoção de metais. Sendo o manganês o metal mais problemático para o branqueamento da pasta, é a ele que deve ser dada a prioridade de remoção. Além disso, em condições de arejamento, o ferro é totalmente oxidado a ferro(III) e, na ausência de agentes complexantes fortes, encontra-se totalmente precipitado para valores de pH superiores a 4 (Martell e Smith, 2004). O magnésio não é removido, com esta base de concentrações e o cálcio complexa de forma mais eficaz a partir de pH=6,5-7.



## 4 Caracterização da Pasta de Papel

A realização de simulações computacionais, com uma base de concentrações descrita na literatura, permitiu obter uma ideia geral de quais os ligandos que poderão ser potenciais alternativas à utilização do EDTA, no processo de branqueamento de pasta de papel.

De modo a efectuar um estudo mais pormenorizado, foram analisadas amostras cedidas por uma empresa que efectua este processo.

### 4.1 Materiais e métodos

#### Determinação da percentagem de fibra na pasta de papel

A massa seca de pasta de papel foi determinada através da secagem de amostras recolhidas antes da etapa de remoção dos metais, que geralmente contém cerca de 40% de fibra. Foram pesados, rigorosamente, cadinhos de porcelana, previamente secos até peso constante numa estufa a 105°C. Em seguida, as amostras de pasta foram colocadas nos cadinhos, pesadas e colocadas na estufa a 105°C, até peso constante. No final, pesaram-se novamente as amostras, após arrefecimento no exsiccador.

#### Determinação da concentração total de metais na pasta de papel

A preparação das amostras iniciou-se com a pesagem de cerca de 10 gramas de pasta de papel para frascos com tampa de 250 ml. Para remover a máxima quantidade de metais das amostras, de modo a ser efectuada a respectiva determinação, utilizou-se água-régia, uma mistura de ácido clorídrico a 37% e ácido nítrico a 65%, numa razão de 3:1. Esta mistura garante um valor de pH inferior a 1, possibilitando a remoção dos metais na totalidade. As amostras foram cobertas com água-régia, mantidas sob aquecimento durante cerca de 2 horas num banho termoestático a 80°C com agitação orbital de 110 rpm. Em seguida, as amostras foram filtradas através de um filtro com 0,45 µm de porosidade, da marca *PALL Corporation*, e o volume ajustado a 50 ml em balão volumétrico. A proporção de massa/volume da solução foi definida tendo em conta as concentrações descritas na literatura para os metais presentes na pasta,

assim como os limites de detecção do espectrofotómetro para cada metal, permitindo a quantificação rigorosa dos metais nas amostras.

A determinação da concentração de metais na pasta de papel foi realizada através de espectroscopia por absorção atómica com atomização por chama (AAS-AC) através do espectrofotómetro *AAAnalyst 400* da marca *Perkin Elmer instruments*.

Os parâmetros experimentais utilizados para a determinação dos metais encontram-se na Tabela 3.

*Tabela 3 - Parâmetros experimentais utilizadas na AAS-AC.*

<b>Metal</b>	<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	<b><math>I_o</math> (mA)</b>	<b>Abertura da fenda (mm)</b>
<b>Mn</b>	279,48	20	1,8
<b>Fe</b>	248,33	12	1,8
<b>Cu</b>	324,75	15	2,7
<b>Mg</b>	285,21	12	2,7
<b>Ca</b>	422,67	12	2,7

Como gases de combustão escolheu-se a mistura ar-acetileno, a mais apropriada para os metais em análise, cujos caudais foram otimizados para a leitura de cada um dos metais. O caudal de aspiração das amostras é cerca de 7,5 ml/minuto.

A aquisição de dados foi efectuada através do programa *Perkin Elmer WINLAB32 for AA*. A relação entre a absorvância e a concentração das amostras foi estabelecida tendo em conta a curva de calibração executada com padrões de concentrações rigorosas do metal a analisar. O branco foi realizado com água desionizada.

## 4.2 Resultados e discussão

### Determinação da percentagem de fibra na pasta de papel

A percentagem de fibra é calculada pela Equação 4.2, onde a variável  $m_1$  corresponde à massa do cadinho de porcelana vazio,  $m_2$  é a massa do cadinho com a pasta húmida e  $m_3$  equivale à massa do cadinho com a pasta seca.

$$Fibra (\%) = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (4.2)$$

Os resultados, obtidos a partir de quatro ensaios independentes, permitiram concluir que a percentagem de fibra na pasta recolhida é  $33,65 \pm 0,06 \%$ .

### Determinação da concentração total de metais na pasta de papel

Para cada uma das amostras efectuou-se a leitura dos cinco metais em causa e a partir da massa inicial de pasta e da concentração dos metais na solução, calculou-se a concentração molar na solução e a quantidade de cada um dos metais por quilograma de pasta húmida. Na tabela 4, apresentam-se as médias dos resultados e respectivos desvios padrão, obtidos a partir de três ensaios independentes.

*Tabela 4 - Concentração de metais na pasta de papel analisada.*

	[M] (mol <sub>metal</sub> ·dm <sup>-3</sup> <sub>filtrado</sub> )	[M] (mg <sub>metal</sub> ·kg <sup>-1</sup> <sub>pasta</sub> )
Mn	$(1,62 \pm 0,06) \times 10^{-5}$	$4,8 \pm 0,2$
Fe	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$6,2 \pm 0,7$
Cu	$\approx 1,6 \times 10^{-6}$	$\approx 0,5$
Mg	$(2,60 \pm 0,09) \times 10^{-4}$	$34 \pm 1$
Ca	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$260 \pm 20$

Verifica-se que as concentrações dos metais obtidas são da mesma ordem de grandeza das presentes na base utilizada (Tabela 1), excepto para o magnésio que é cerca de 10 vezes inferior. A concentração do manganês é menor que a do ferro, ao contrário da situação considerada inicialmente. As quantidades de metais na pasta de

papel estão muito dependentes do tipo de madeira usada, da água e do próprio processo de cozimento e lavagem da pasta. A reduzida concentração do cobre não permite uma leitura de absorvância acima do limite de detecção, portanto os valores apresentados são considerados uma aproximação.

## 5 Estudo da Remoção de Metais da Pasta por Quelatação

### 5.1 Materiais e métodos

#### Simulação teórica

A caracterização da pasta permitiu obter as concentrações de metais específicas para a pasta de papel usada, evitando-se o uso de uma base teórica para os estudos experimentais de quelatação. Com base nos resultados obtidos experimentalmente, efectuaram-se novas simulações computacionais no MINEQL+, com o objectivo de avaliar a capacidade de quelatação dos ligandos que demonstraram ser mais promissores na primeira fase do estudo, na situação concreta das amostras disponíveis. A simulação permite analisar se a concentração de ligando considerada é suficiente e quais as condições de pH mais adequadas para cada um dos agentes quelantes, de modo a garantir a máxima eficácia. Salienta-se que nenhuma das simulações efectuadas no MINEQL+ tem em conta as interacções entre os metais e as fibras da pasta, ou com qualquer outro composto que exista na pasta de papel.

#### Avaliação experimental

As soluções de ligandos foram preparadas com água destilada e desionizada. Todo o material em contacto com as amostras foi descontaminado com ácido nítrico 20 %, durante pelo menos 12h.

Pesaram-se rigorosamente cerca de 10 gramas de pasta, em frascos com tampa de 250 ml, adicionaram-se 50 ml da solução de agente quelante com a concentração a testar e acertou-se o pH para o valor pretendido, utilizando um medidor de pH *Crison GLP22* e um eléctrodo combinado *Crison 52-02* previamente calibrado. Colocaram-se os frascos num banho termoestático, a 80°C com agitação a 110 rpm, durante 90 minutos. Após esse tempo, as amostras foram filtradas com um filtro de 0,45 µm de porosidade e acertou-se o volume em balões volumétricos de 50 ml. As concentrações de metais foram determinadas através de AAS-AC. Para cada condição foram preparadas, no mínimo, três amostras diferentes, de modo verificar a concordância dos resultados.

## 5.2 Resultados e discussão

### Simulação teórica

EDTA e DTPA: Como termo de comparação de potenciais novos ligando para a indústria de papel, considerou-se o EDTA e o DTPA, na medida em que são os mais utilizados actualmente. Como base, utilizou-se um valor de concentração de ligando de 2 kg/tps (Hyvonen et al. 2006). Considerando o uso de 50 ml de solução de EDTA dissódico, para cerca de 10 gramas de pasta húmida, com a percentagem de fibra determinada no Capítulo 4, a solução de ligando deverá ter uma concentração de aproximadamente  $4,4 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ .

Para comparar a eficácia de remoção de cálcio aumentou-se este valor, de modo à concentração de ligando exceder a de cálcio, com uma margem segura.

Segundo a Figura 7, o ferro, o manganês e o cobre são totalmente quelatados pelo EDTA para valores de pH entre 4 e 7, mesmo nas condições em que a concentração de ligando é inferior. No caso da concentração de EDTA de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ , a simulação prevê que o cálcio seja removido na totalidade a partir de pH=5 e o magnésio para pH superior a 6. Estes resultados indicam que a etapa de quelatação deve decorrer entre estes valores de pH, de modo a maximizar a complexação do cálcio e minimizar a do magnésio.

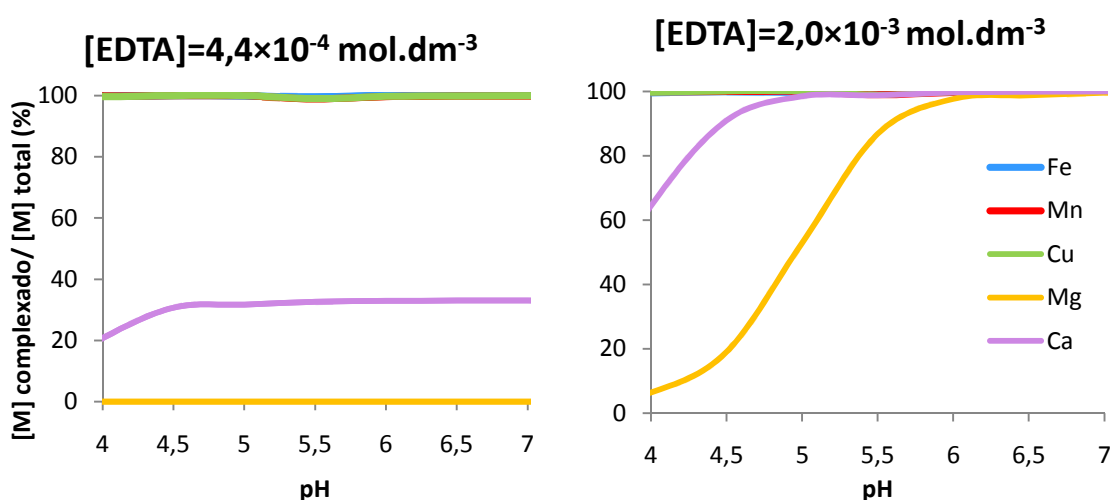


Figura 7 - Variação da percentagem de metal complexado com o EDTA relativamente ao metal total, com o pH.

A observação da Figura 8, aponta o DTPA como um quelante eficaz do ferro, manganês e cobre, para ambas as situações. Para efeitos de remoção do cálcio, o ligando não é plenamente adequado para valores de pH menores que 7.

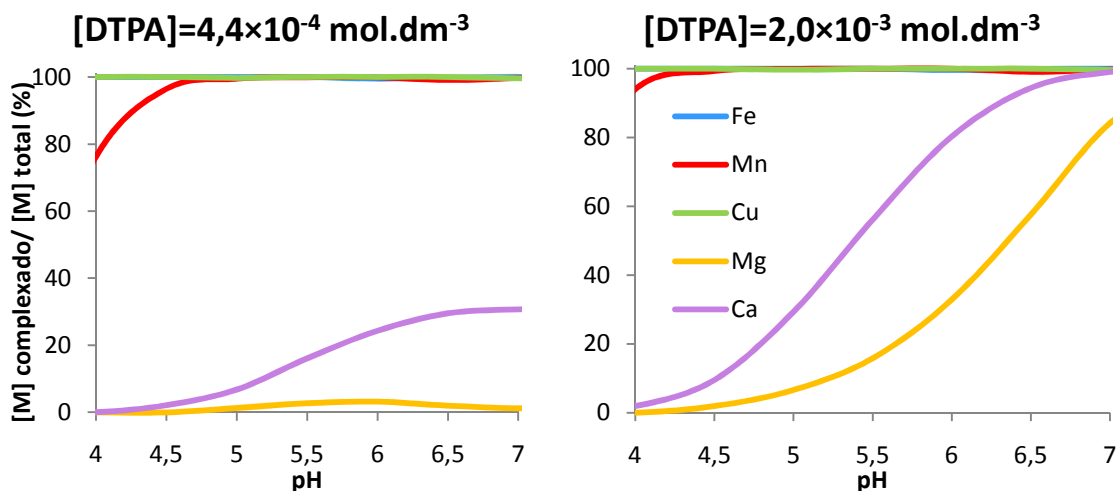


Figura 8 - Variação da percentagem de metal complexado com o DTPA relativamente ao metal total, com o pH.

**Composto L1:** A eficiência de remoção de metais com o composto L1 foi simulada utilizando uma concentração de ligando de  $4,4 \times 10^{-4}$  mol.dm<sup>-3</sup> (Figura 9). Seguidamente verificou-se se essa eficiência seria superior para uma concentração de ligando superior. O facto de o valor considerado ser  $1,0 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup>, ao contrário das situações avaliadas para o EDTA e DTPA, deve-se à limitada solubilidade do composto, que não permite o estudo experimental de soluções de concentração superior. A análise da Figura 9 permite antecipar que as diferenças relativamente à concentração mais baixa não deverão ser significativas.

Pode-se ainda notar que a complexação do manganês, por exemplo na situação de menor concentração, é cerca de 100% entre pH 6,5 e 9, evidenciando que, sem considerar os efeitos competitivos da pasta, condições de pH superior a 7 devem trazer benefício na remoção do metal.

A etapa de quelatação deve acontecer em condições de pH entre 6,5 e 7, para garantir a remoção de manganês.

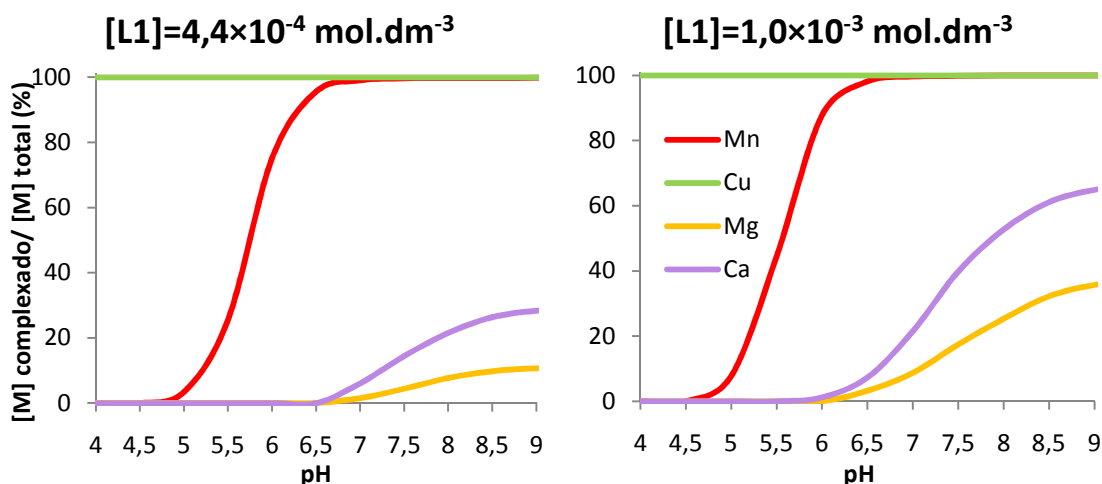


Figura 9 - Variação da percentagem de metal complexado com composto L1 relativamente ao metal total, com o pH.

Composto L2: Este ligando foi testado com uma concentração de  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ , de modo a garantir a remoção de cálcio e manganês pois, conforme se verificou no capítulo 3, é necessário o ligando encontrar-se em excesso relativamente aos metais. Efectuou-se também a especiação para uma concentração de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$  de modo a verificar-se se a remoção seria igualmente completa para quantidades inferiores de ligando (Figura 10). A simulação prevê que a remoção do manganês, cobre e cálcio por complexação seja praticamente completa em ambas as situações, enquanto a remoção de magnésio é inferior para uma concentração menor, o que poderá constituir uma vantagem. A partir de pH aproximadamente igual a 5,5, o composto L2 deixa de ser um complexante eficiente para o ferro.

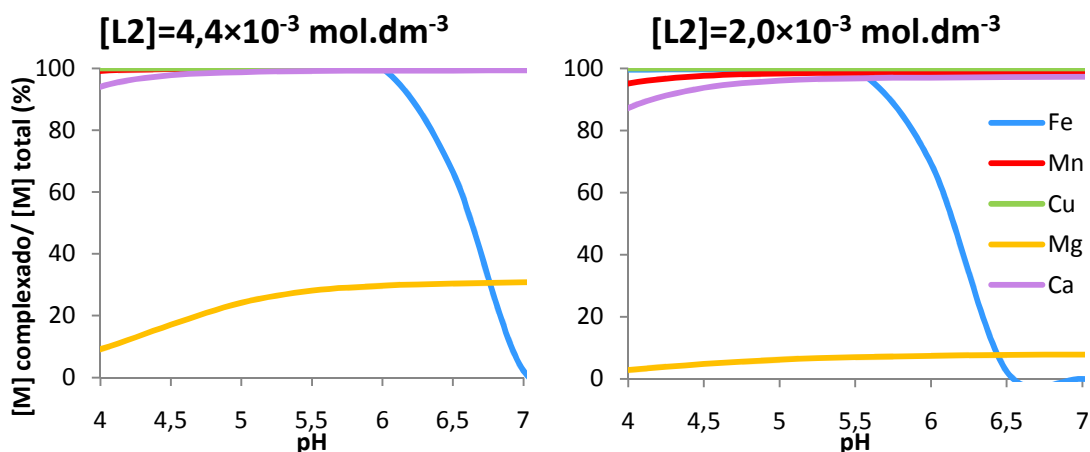


Figura 10 - Variação da percentagem de metal complexado com o ligando L2 relativamente ao metal total, com o pH.

MGDA: Para o MGDA estabeleceu-se uma concentração de  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$  para garantir a remoção de cálcio, observando-se que esta nunca é completa para valores de pH inferiores a 7. Para garantir máxima quelatação com o cálcio e manganês, a etapa deve decorrer para um valor de pH próximo de 7, o que não é compatível com a remoção do ferro. Quando se diminui a concentração verifica-se que a complexação com cálcio é afectada, pelo que deixa de ser uma situação vantajosa no combate às deposições sólidas. No entanto, o facto da complexação com o magnésio ser inferior poderá ser benéfico para o branqueamento.

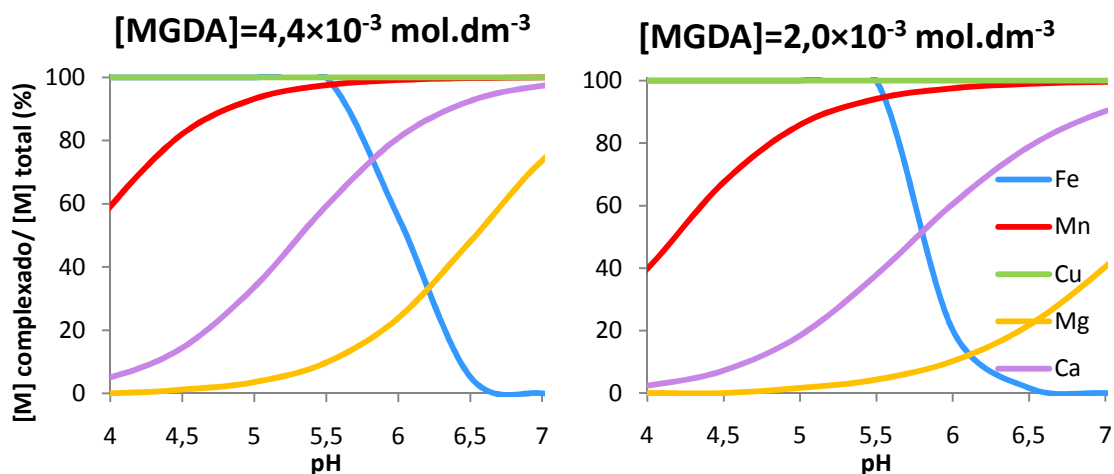


Figura 11 - Variação da percentagem de metal complexado com o MGDA relativamente ao metal total, com o pH.

Composto L2 + MGDA: A mistura destes dois ligandos foi considerada de modo a verificar se resultava em algum benefício relativamente à utilização isolada de cada um deles. Apesar de o quelante L2 demonstrar mais vantagens que o MGDA, este último é comercializado industrialmente, pelo que a sua utilização está actualmente associada a um menor custo.

Estabeleceu-se  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$  como concentração total de ligando, variando-se a concentração dos compostos em análise segundo a Tabela 5.

*Tabela 5 - Valores de concentrações consideradas no estudo da capacidade de quelatação da mistura L2 + MGDA.*

<b>Situação 1</b>	$[L2]=2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$	$[MGDA]=0 \text{ mol.dm}^{-3}$
<b>Situação 2</b>	$[L2]=1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$	$[MGDA]=0,5 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$
<b>Situação 3</b>	$[L2]=1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$	$[MGDA]=1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$
<b>Situação 4</b>	$[L2]=0,5 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$	$[MGDA]=1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$
<b>Situação 5</b>	$[L2]=0 \text{ mol.dm}^{-3}$	$[MGDA]=2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$

Os resultados da Figura 12 são apresentados separadamente para o manganês, magnésio e cálcio. Prevê-se que, para valores de pH inferiores a 5,5, a remoção de manganês é afectada pela adição de MGDA. Além disso, as misturas com MGDA removem significativamente mais magnésio a partir de pH=6 e afectam a remoção de cálcio para pH inferior a 7.

Perante estes resultados, conclui-se que, relativamente à eficiência de remoção de metais, a mistura do composto L2 com o MGDA não é vantajosa quando comparada com a aplicação do ligando L2 isolado.

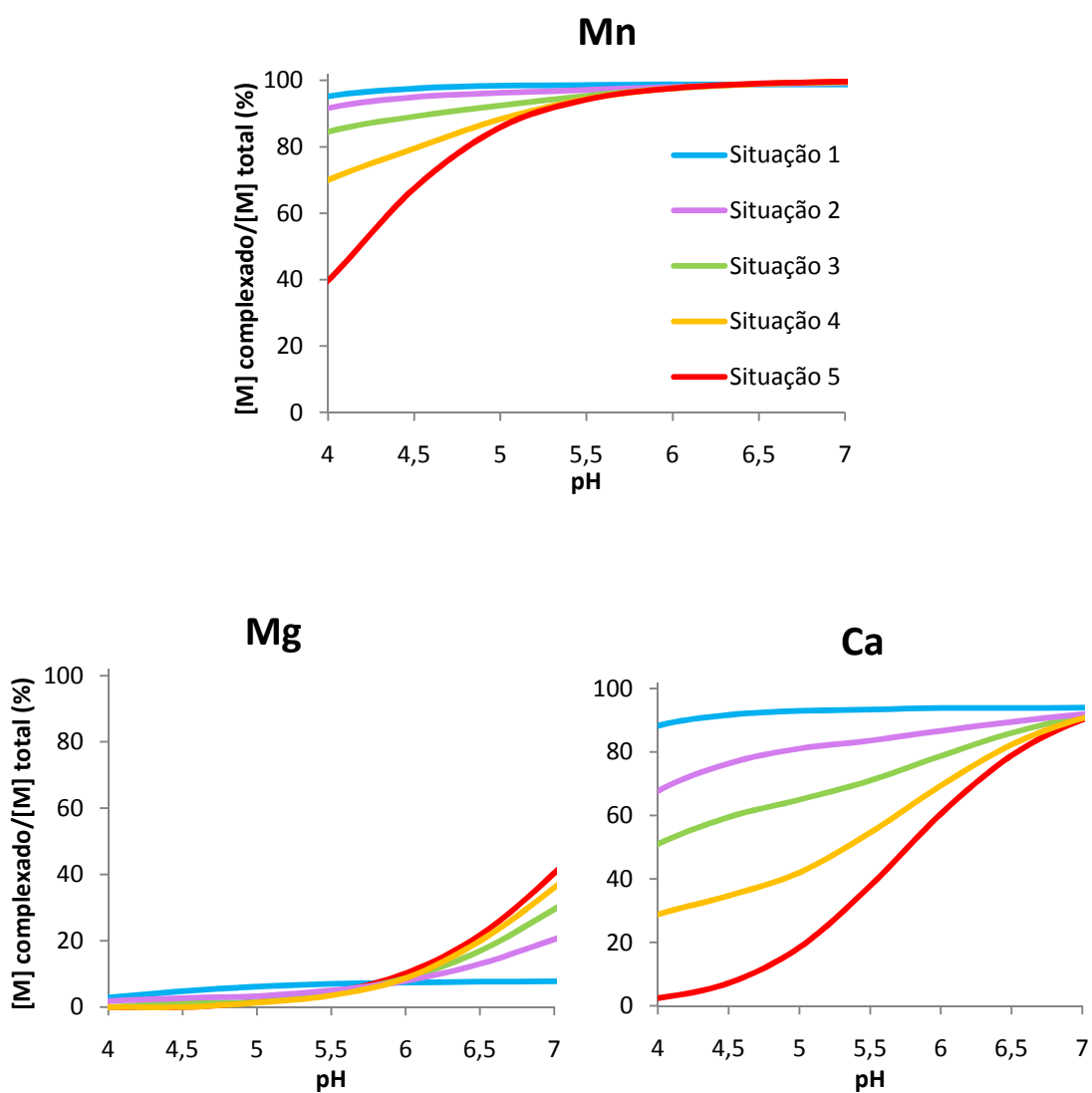


Figura 12 - Variação da percentagem de metal complexado com o composto L2 + metal complexado com o MGDA relativamente ao metal total, com o pH. (Situações 1 a 5 descritas na Tabela 5)

### Avaliação experimental

Os resultados são apresentados na Tabela 6, na forma de percentagem de remoção dos metais na pasta, tendo em conta os valores das concentrações obtidos para as amostras tratadas com agentes quelantes relativamente às amostras lixiviadas com água-régia (Tabela 4). Os resultados correspondem à média de três ensaios e respectivo desvio padrão.

Nesta fase foi apenas possível avaliar a remoção de manganês, magnésio e cálcio uma vez que as concentrações de cobre e ferro nas amostras encontravam-se abaixo do limite de detecção. No caso do ferro, apenas se pode concluir, com base no valor de absorvância no limite de detecção e nos valores da Tabela 4, que a remoção foi inferior a 70% em todas as amostras analisadas.

*Tabela 6 - Remoção de metais de papel na etapa de quelatação.*

	Ligando	[L] (mol.dm <sup>-3</sup> )	Gama de pH	Quantidade de Metal removida da pasta (%)		
				Mn	Mg	Ca
1.	EDTA	4,50 × 10 <sup>-4</sup>	5,5-6,0	109 ± 3	42 ± 2	43 ± 1
2.	EDTA	1,95 × 10 <sup>-3</sup>	5,5-6,0	105 ± 2	67 ± 5	99 ± 2
3.	DTPA	4,41 × 10 <sup>-4</sup>	5,5-6,0	104 ± 2	50 ± 3	41 ± 2
4.	DTPA	2,00 × 10 <sup>-3</sup>	5,5-6,0	109 ± 3	67 ± 6	58 ± 3
5.	L1	4,54 × 10 <sup>-4</sup>	6,5-7,0	86 ± 7	36 ± 2	20 ± 2
6.	L1	1,10 × 10 <sup>-3</sup>	6,5-7,0	83 ± 3	33 ± 1	19 ± 1
7.	L1	4,41 × 10 <sup>-4</sup>	8,0-8,5	56 ± 3	23 ± 1	8 ± 1
8.	L2	4,42 × 10 <sup>-3</sup>	5,0-5,5	104 ± 2	35 ± 3	86 ± 2
9.	L2	2,06 × 10 <sup>-3</sup>	5,0-5,5	103 ± 1	38 ± 3	92 ± 2
10.	MGDA	4,35 × 10 <sup>-3</sup>	6,5-7,0	107 ± 3	70 ± 7	69 ± 2

Observa-se que todos os ligandos estudados removem o manganês com eficiência, embora o composto L1 o faça numa taxa ligeiramente menor. Estes resultados estão de acordo com as simulações teóricas efectuadas (Figuras 7 a 11).

O magnésio é removido em maior quantidade quando se utiliza MGDA a  $4,4 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup>, o EDTA a  $2,0 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup> e o DTPA a  $2,0 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup> (taxas de remoção na ordem dos 70%). Para os dois primeiros casos os resultados estão de acordo com as simulações prévias (Figuras 11 e 7, respectivamente). Verifica-se, contudo, que a taxa de remoção de magnésio para as restantes condições é superior à esperada e encontra-se maioritariamente na ordem dos 35-40%, o que pode dever-se à dissolução de parte do magnésio associado à pasta.

O EDTA é o ligando que remove cálcio de forma mais eficiente, quando se encontra numa razão  $[L_T]/[M_T]>1$ , seguido do composto L2, que se deve encontrar em condições  $[L_T]/[M_T]>1,5$ . O MGDA tem uma taxa de remoção de cálcio menor, uma vez que na gama de pH utilizada os complexos ainda não são completamente estáveis. Contudo, segundo a simulação teórica, os valores deveriam encontrar-se entre 85 e 90%, para as condições de pH utilizadas. Devido ao efeito de competição da pasta relativamente aos iões manganês, o aumento do pH para melhorar a complexação do MGDA com o cálcio não é possível. O composto L1, tal como antevisto pelas simulações teóricas, não remove o cálcio de forma eficaz.

A experiência 7 comprovou o facto de, para valores de pH superiores a 7, a eficácia de remoção de manganês pelo composto L1 diminuir, apesar de as simulações teóricas evidenciarem o contrário. Esta ocorrência relaciona-se com o facto de o efeito de competição dos grupos funcionais da pasta não terem sido considerados na simulação e evidencia que a remoção de metais da pasta tem de ser realizada até um valor de pH próximo de 7.

Na próxima fase, estudo de branqueamento da pasta, serão analisadas as condições utilizadas nas experiências 1, 3, 5, 9 e 10.

No caso do EDTA e DTPA optou-se pelo desenvolvimento das experiências de branqueamento com a concentração de valor mais baixo, uma vez que é a referência utilizada pela indústria, sendo que a principal diferença em relação às experiências 2 e 4 é o aumento da remoção do cálcio e magnésio. A remoção do magnésio é sempre indesejada e a presença do cálcio não afecta a eficiência do branqueamento.

Quanto ao composto L1, será dada preferência à concentração mais baixa, a pH 6,7-7,0, pois conclui-se que o aumento de concentração do ligando não acarreta qualquer vantagem, sendo a diferença entre as percentagens de remoção dos metais em ambos os casos pouco significativa. A mesma conclusão é aplicada ao composto L2 para a concentração de  $2,0 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup>.

Para o MGDA, foi testada apenas uma concentração. A diminuição deste valor iria diminuir a remoção do cálcio, pelo que não foi uma hipótese considerada nesta fase, e o aumento da concentração aumentaria a quelatação do magnésio.

## 6 Branqueamento da Pasta de Papel

A remoção do ferro, manganês e cobre, assim como a presença do magnésio, tem como principal objectivo o branqueamento eficaz da pasta de papel. Para verificar se a remoção dos metais por parte dos agentes quelantes potencialmente biodegradáveis foi, de facto, suficiente para este fim, realizaram-se as etapas subsequentes do branqueamento da pasta de papel. Neste caso optou-se por uma sequência com uma etapa de branqueamento por ácido peracético entre duas etapas de peróxido de hidrogénio, adaptando o procedimento descrito em Hyvonen et al. (2006).

### 6.1 Materiais e Métodos

O procedimento utilizado encontra-se esquematizado na Figura 13. A etapa Q consiste na quelatação dos metais com o agente quelante a estudar; as etapas P1 e P2 estão relacionadas com o branqueamento por acção do peróxido de hidrogénio em meio alcalino; a etapa PAA inclui o branqueamento por acção do ácido peracético e também quelatação, de forma a remover alguns metais que ainda existam na pasta antes do branqueamento final. Todas as etapas foram realizadas com cerca de 10g de pasta de papel húmida, pesada antes da etapa Q, e 50 ml de volume total líquido, em banho termoestático à respectiva temperatura, com uma rotação de 110 rpm. As lavagens de pasta foram praticadas sobre vácuo com água desionizada.

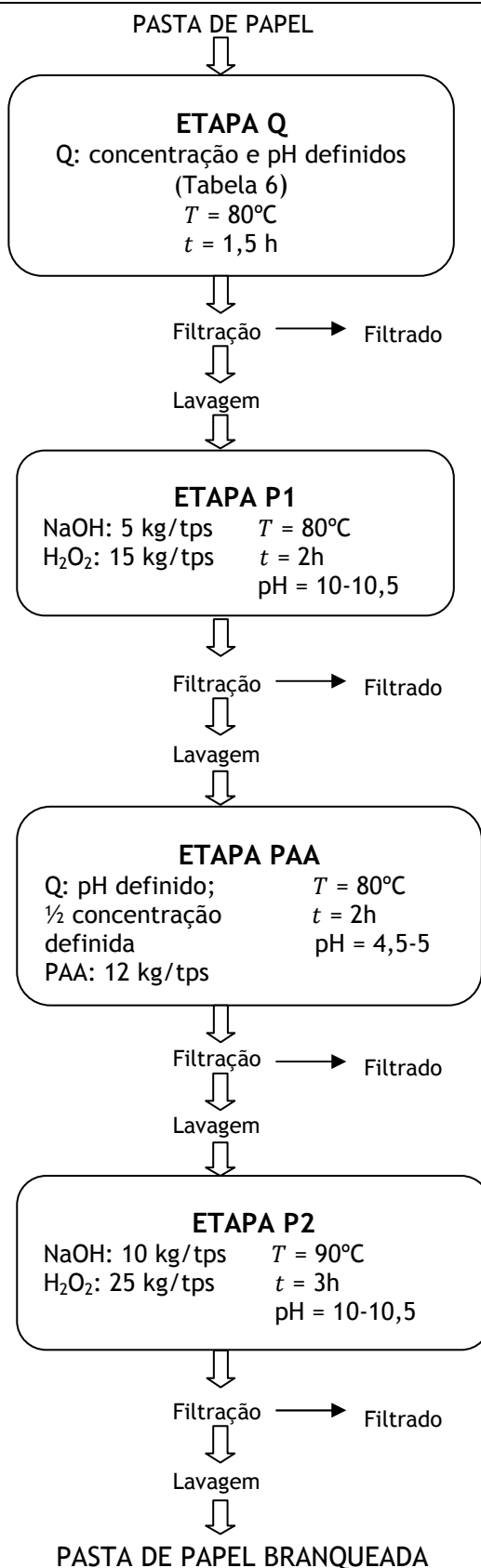


Figura 13 - Representação esquemática do procedimento para o branqueamento da pasta de papel.

As amostras de pasta antes de ser submetidas ao processo de branqueamento e decorrentes das etapas P1 e P2 foram utilizadas para determinar o número kappa da pasta, seguindo o procedimento descrito na norma TAPPI T236 cm-85 (1993). O número kappa traduz o grau de deslenhificação da pasta, pelo que quanto mais branqueada a pasta se encontra, menor o respectivo número kappa. A experiência consiste na reacção de um volume definido de uma solução padrão de permanganato de potássio com a lenhina ainda existente na pasta, durante 10 minutos, a 25°C, em meio ácido e sob agitação constante. Após esse período de tempo, o permanganato remanescente é reduzido pelo iodeto. O iodo formado é titulado com tiosulfato de sódio de normalidade rigorosamente conhecida. Para cada situação efectuaram-se três ensaios independentes.

O número kappa foi calculado segundo a equação (6.1):

$$K = \frac{p \times f}{m} \quad (6.1)$$

*K*: número kappa

*f*: factor de correcção dependente da percentagem de permanganato consumida

*m*: massa seca da amostra de pasta (g)

*p*: volume de permanganato realmente consumido (ml) calculado segundo a equação (6.2)

$$p = \frac{(b - a)N}{0,1} \quad (6.2)$$

*b*: volume de tiosulfato consumido pelo ensaio em branco (ml)

*a*: volume de tiosulfato consumido pelo ensaio teste (ml)

*N*: normalidade da solução de tiosulfato (ml)

## 6.2 Resultados e Discussão

O número kappa determinado experimentalmente para a pasta de papel, antes de ser submetida a qualquer tratamento de branqueamento, foi de  $15,2 \pm 0,1$ .

Na tabela 7 são apresentados os resultados relativos às determinações no número kappa após as duas etapas P, para as diferentes situações estudadas. Os valores correspondem à média dos resultados de três ensaios independentes e respectivo desvio padrão.

*Tabela 7 - Número kappa da pasta após as etapas P.*

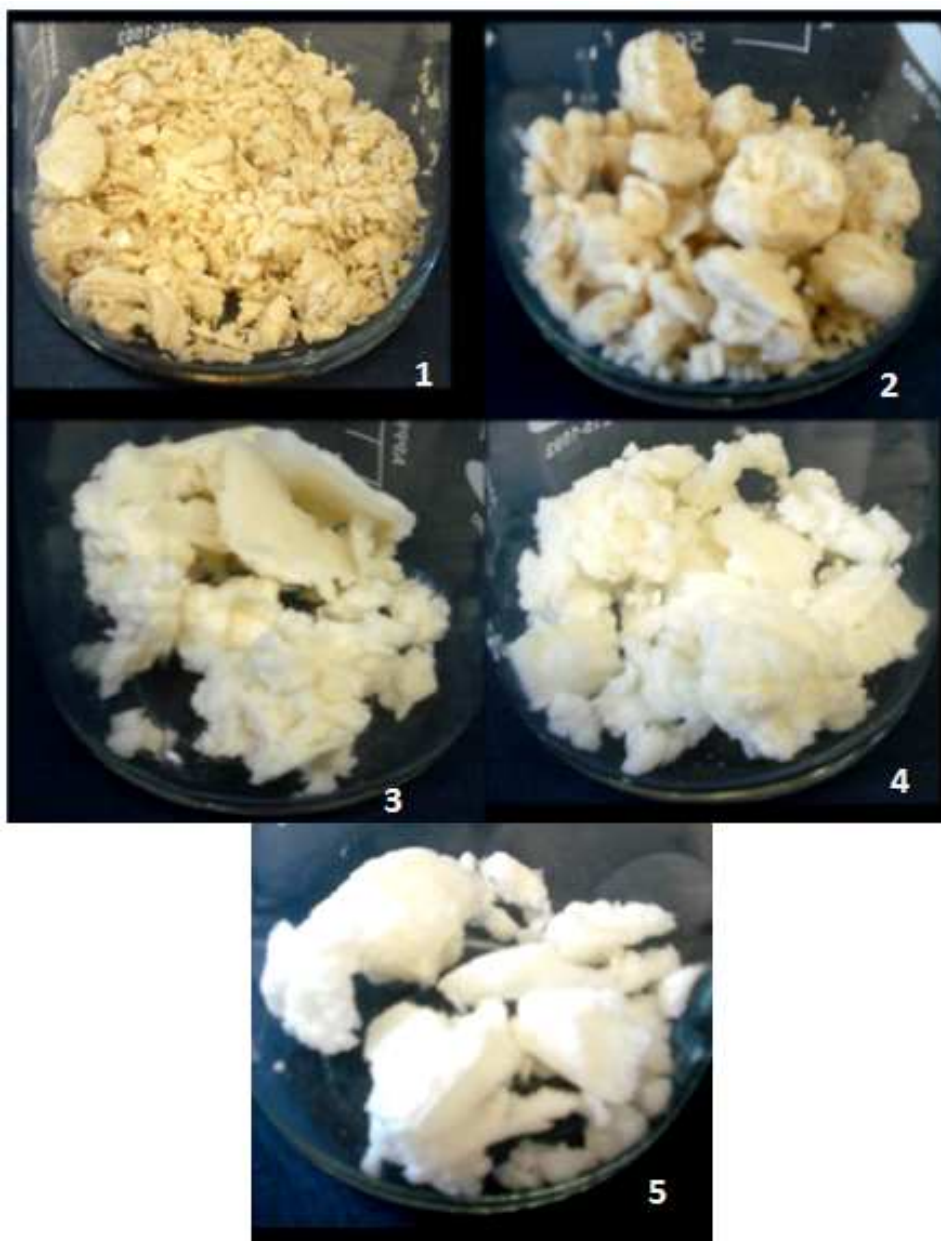
Ligando	Número kappa	
	Após P1	Após P2
<b>EDTA</b>	$11,0 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,2$
<b>DTPA</b>	$11,0 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,2$
<b>L1</b>	$11,1 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,1$
<b>L2</b>	$10,9 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$
<b>MGDA</b>	$12,1 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,1$

Os resultados apresentados correspondem à média de três determinações concordantes, para cada uma das amostras de pasta. Observa-se que, após a etapa P1, as diferenças entre o número kappa dos vários casos é muito pouco significativa, excepto para o MGDA em que o valor é um pouco superior. Esta desigualdade, apesar de não ser expressiva, pode ser explicada pela maior remoção de magnésio, que diminui o efeito de protecção da decomposição do peróxido por alguns metais de transição ainda existentes, nomeadamente o ferro. A adição de sulfato de magnésio nas etapas de branqueamento, uma prática comum no processo industrial, pode ser uma solução para este caso, embora não tenha sido comprovada experimentalmente, assim como a diminuição da concentração do ligando que, no entanto iria afectar a remoção do cálcio.

Após a etapa P2, a variabilidade de resultados para o número kappa é superior, verificando-se ser novamente o MGDA com o valor mais elevado. O ligando L2 é o que apresenta um valor mais baixo, o que poderá ser indicativo de um branqueamento

mais eficiente. Os resultados do teste efectuado encontram-se concordantes com o valor de número kappa esperado no final da sequência de branqueamento, independentemente do método utilizado. Por exemplo, Chandraghatgi (2003) utilizou uma sequência com base no branqueamento por dióxido de cloro e obteve um valor de  $K$  final de 4,5.

A evolução da cor da pasta foi visível ao longo das diferentes etapas. Na Figura 14 encontra-se o exemplo, com imagens da pasta tratada com o composto L2, após cada uma das etapas.



*Figura 14 - Aspecto da pasta de papel ao longo do processo de branqueamento  
1. Inicial; 2. Após etapa Q; 3. Após etapa P1; 4. Após etapa PAA; 5. Após etapa P2.*



## 7 Conclusões

A avaliação do desempenho de novos agentes quelantes potencialmente biodegradáveis como substitutos do EDTA e DTPA, na indústria da pasta de papel, iniciou-se com a análise da sua capacidade de quelatação com o ferro, manganês, cobre, magnésio e cálcio, os metais de maior importância no processo. As principais dificuldades relacionaram-se com a complexação do ferro e do manganês, conjugados com a quelatação do cálcio, pois a remoção destes metais deve ser efectuada preferencialmente em condições de pH entre 4 e 7. Verificou-se que, nesta fase, a maior parte das hipóteses consideradas não cumpria os objectivos de remoção dos principais metais, optando-se por desenvolver o restante trabalho com base na investigação de apenas três agentes quelantes, e compará-los com o desempenho do EDTA e DTPA.

O estudo teórico e experimental realizado para avaliar a capacidade de quelatação dos metais, permitiu concluir que o composto L1 é eficiente na remoção do manganês, apesar de o remover da pasta numa taxa ligeiramente inferior à do EDTA ou DTPA. Para efeito de prevenção de deposição de sólidos à base de cálcio, não é uma solução, mesmo perante um aumento de concentração de ligando. A determinação do número kappa revelou um branqueamento comparável às situações em que se utilizou EDTA e DTPA como agentes quelantes.

Por outro lado, o composto L2 apresentou-se como eficaz na eliminação do manganês e do cálcio da pasta, segundo os dados experimentais. A simulação computacional de equilíbrio químico inicial revela que poderá ainda ser utilizado como quelante do ferro, para valores de pH inferiores a 5,5. O valor do número kappa, semelhante ao obtido nos casos do EDTA e DTPA, após a etapa P1, e ligeiramente inferior a estes, para a pasta proveniente da etapa P2, indicia um branqueamento eficaz.

O MGDA é um bom agente quelante de manganês, contudo remove cerca de 70 % do magnésio, nas condições estudadas, o que se traduz numa desvantagem para a etapa de branqueamento. Poderá ser esta a explicação para os valores superiores do número kappa, comparativamente aos restantes casos estudados, para ambas as etapas de branqueamento por peróxido de hidrogénio. Como prevenção da formação de precipitados de cálcio, não se exhibe como solução indiscutível, pois ainda permanece cerca de 30% do cálcio inicial, na pasta. Quanto ao ferro, os dados

teóricos prevêem remoção abaixo de pH 5,5, o que significa que nas condições estudadas a quelatação deverá ter sido praticamente nula.

Conclui-se que o composto L2 é aquele que se apresenta como substituto mais promissor dos agentes quelantes não biodegradáveis, no tratamento da pasta de papel, na medida em que, além da sua utilização resultar num branqueamento eficaz, evidencia também ter capacidade de prevenir precipitados de cálcio.

## **8 Avaliação do trabalho Realizado**

### **8.1 Objectivos Realizados**

O objectivo de estudar o desempenho de agentes quelantes potencialmente biodegradáveis no processo de branqueamento da pasta de papel foi concluído. O estudo da capacidade de remoção de metais foi realizado tanto através de simulações computacionais como determinações experimentais.

### **8.2 Outros Trabalhos Realizados**

A avaliação dos agentes quelantes foi complementada com a realização das etapas de branqueamento posteriores à etapa de quelatação e determinação do grau de deslenhificação da pasta após as etapas com peróxido de hidrogénio.

### **8.3 Limitações e Trabalho Futuro**

A avaliação de novos agentes quelantes para aplicações industriais deve incluir uma avaliação económica extensiva que, no futuro, poderá ser realizada para os compostos com os resultados mais promissores.



## Referências

- ABBOT, J. & BROWN, D. G. 1990. Stabilization of Iron-Catalyzed Hydrogen-Peroxide Decomposition by Magnesium. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 68, 1537-1543.
- BARB, W. G., BAXENDALE, J. H., GEORGE, P. & HARGRAVE, K. R. 1951. Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide - 2. The Ferric Ion Reaction. *Transactions of the Faraday Society*, 47, 591-616.
- BUCHELI-WITSCHERL, M. & EGLI, T. 2001. Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids. *FEMS Microbiology Reviews*, 25, 69-106.
- CHANDRAGHATGI, R. S. 2003. *Interaction of Manganese and Copper with Wood Pulp Fibers*. Thesis for Master of Applied Science. Department of Chemical and Biological Engineering, University of British Columbia, Vancouver, Canada.
- CLARK, J. 2003. *An Introduction to Complex Metal Ions*. [Online]. <http://www.chemguide.co.uk>. [Accessed 2010].
- COLODETTE, J. L., ROTHENBERG, S. & DENCE, C. W. 1988. Factors Affecting Hydrogen-Peroxide Stability in the Brightening of Mechanical and Chemimechanical Pulps .1. Hydrogen-Peroxide Stability in the Absence of Stabilizing Systems. *Journal of Pulp and Paper Science*, 14, J126-J132.
- COLODETTE, J. L., ROTHENBERG, S. & DENCE, C. W. 1989. Factors Affecting Hydrogen-Peroxide Stability in the Brightening of Mechanical and Chemimechanical Pulps .2. Hydrogen-Peroxide Stability in the Presence of Sodium-Silicate. *Journal of Pulp and Paper Science*, 15, J3-J10.
- GILES, M. R. & DIXON, N. J. 2009. *Process for Bleaching Pulp*. Patent number WO2009056893. PCT/GB2008/051027.
- HARRIS, D. C. 1999. *Quantitative chemical analysis*, 5<sup>th</sup> ed. New York, W. H Freeman and Company.
- HYVONEN, H., ORAMA, M., ARVELAC, R., HENRIKSSON, K., SAARINEN, H., AKSELA, R., PARENE, A., JAKARA, J. & RENVALL, I. 2006. Studies on three new environmentally friendly chelating ligands. *Appita Journal*, 59, 142-149.
- HYVONEN, H., ORAMA, M., SAARINEN, H. & AKSELA, R. 2003. Studies on biodegradable chelating ligands: complexation of iminodisuccinic acid (ISA) with Cu(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions in aqueous solution. *Green Chemistry*, 5, 410-414.
- JONES, P. W. & WILLIAMS, D. R. 2001. Speciation efficiency indices (SEI) and readily-biodegradable indices (RBI) for optimising ligand control of environmental and associated industrial processes. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 81, 73-88.
- JONES, P. W. & WILLIAMS, D. R. 2002. Chemical speciation simulation used to assess the efficiency of environment-friendly EDTA alternatives for use in the pulp and paper industry. *Inorganica Chimica Acta*, 339, 41-50.
- KIRK, R. E. & OTHMER, D. F. 2007. *Encyclopedia of Chemical Technology Kirk-Othmer*, 5<sup>th</sup> Ed. New York [etc.], John Wiley & Sons. Vol.21, 43-53

- LYSOVA, A. A., KUZ'MIN, A. O. & PARMON, V. N. 2003. Hydrogen peroxide decomposition in aqueous alkali suspensions of Fe(III) oxide: The nature of the active component. *Kinetics and Catalysis*, 44, 86-90.
- MARTELL, A. E. & SMITH, R. M. 2004. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes. *NIST Standard Reference Database 46 Version 8.0*. NIST (National Institute of Standards Technology).
- NOWACK, B. 2003. Chelating agents in the environment. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 226, U468-U468.
- OECD 1996. OECD Guidelines for Testing of Chemicals, Section 3: Degradation and accumulation. Paris.
- ORAMA, M., HYVONEN, H., SAARINEN, H. & AKSELA, R. 2002. Complexation of [S,S] and mixed stereoisomers of N,N'-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) with Fe(III), Cu(II), Zn(II) and Mn(II) ions in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 4644-4648.
- OUDERKIRK, E. 2009. Scale it Back. *Pulp & Paper International (PPI)*, April 2009, 39-41
- OVIEDO, C. & RODRIGUEZ, J. 2003. EDTA: The chelating agent under environmental scrutiny. *Quimica Nova*, 26, 901-905.
- PEREZ-BENITO, J. F. 2004. Reaction pathways in the decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by copper(II). *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98, 430-438.
- RAMO, J., SILLANPAA, M., ORAMA, M., VICKACKAITE, V. & NIINISTO, L. 2000. Chelating ability and solubility of DTPA, EDTA and beta-ADA in alkaline hydrogen peroxide environment. *Journal of Pulp and Paper Science*, 26, 125-131.
- RENVALL, I. 1997. *Process for bleaching of a high yield pulp*. Patent number WO9730209. PCT/FI97/00107.
- SCHECHER, W. D. & MCAVOY, D. C. 2003. MINEQL+: A Chemical Equilibrium Modeling System, Version 4.5 for Windows, User's Manual. 2nd ed. Hallowell, Maine: Environmental Research Software.
- SCHOWANEK, D., FEIJTEL, T. C. J., PERKINS, C. M., HARTMAN, F. A., FEDERLE, T. W. & LARSON, R. J. 1997. Biodegradation of [S,S], [R,R] and mixed stereoisomers of ethylene diamine disuccinic acid (EDDS), a transition metal chelator. *Chemosphere*, 34, 2375-2391.
- SECCOMBE, R. 2007. *Process for the Bleaching of Mechanical Pulp*. Patent number WO2007085579. PCT/EP2007/0505078.
- SECCOMBE, R. 2008. *Process for the Bleaching of Paper Pulp*. Patent number WO2008101952. PCT/EP2008/052026.
- SILLANPAA, M., RAIMO, K. B. & SIHVONEN, M. L. 1995. Determination of EDTA and DTPA as Their Fe(III) Complexes in Pulp and Paper-Mill Process and Waste-Waters by Liquid-Chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 303, 187-192.
- SIMPSON, A. J., HEINZMAN, S. W. & INGRAM, B. T. 1999. *Aqueous Compositions Comprising Complexing Agents and Uses Thereof*. Patent number WO9939045. PCT/IB99/00122.
- TAPPI. 1993. TAPPI T-236 cm-85, *Kappa Number of Pulp*.

- WEKESA, M. & NI, Y. H. 2003. Further understanding of the chemistry of manganese-induced peroxide decomposition. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81, 968-972.
- WILLEMS, P. & ASKELA, R. 1999. *Improvements to the bleaching process for chemical pulp and intermediate pulp dispersions*. Patent number WO99027178, PCT/EP97/06696.
- WUORIMAA, A., JOKELA, R. & AKSELA, R. 2006. Recent developments in the stabilization of hydrogen peroxide bleaching of pulps: An overview. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 21, 435-443.



## **ANEXO I - Constantes de protonação e estabilidade**

- EDTA
- [S,S]-EDDS
- IDS

Constantes de protonação do EDTA e constantes de estabilidade globais para os complexos formados entre *M* e o EDTA, a 25,0 °C.

	Equilíbrio	log $\beta$	$\mu$ (M)	Ref.
<b>EDTA</b>	$H^+ + L \rightleftharpoons HL$	10,37	0,1	(Martell e Smith, 2004)
	$H^+ + HL \rightleftharpoons H_2L$	6,13	0,1	"
	$H^+ + H_2L \rightleftharpoons H_3L$	2,69	0,1	"
	$H^+ + H_3L \rightleftharpoons H_4L$	2,00	0,1	"
	$H^+ + H_4L \rightleftharpoons H_5L$	1,5	0,1	"
	$H^+ + H_5L \rightleftharpoons H_6L$	0,0	0,1	"
<b>Bário</b>	$Ba^{2+} + L \rightleftharpoons BaL$	7,88	0,1	"
<b>Cálcio</b>	$Ca^{2+} + L \rightleftharpoons CaL$	10,65	0,1	"
	$CaL + H^+ \rightleftharpoons CaHL$	3,1	0,1	"
<b>Cobre</b>	$Cu^{2+} + L \rightleftharpoons CuL$	18,78	0,1	"
	$CuL + H^+ \rightleftharpoons CuHL$	3,1	0,1	"
	$CuHL + H^+ \rightleftharpoons CuH_2L$	2,0	0,1	"
	$CuOHL + H^+ \rightleftharpoons CuL$	11,4	0,1	"
<b>Ferro</b>	$Fe^{3+} + L \rightleftharpoons FeL$	25,1	0,1	"
	$FeL + H^+ \rightleftharpoons FeHL$	1,3	0,1	"
	$FeOHL + H^+ \rightleftharpoons FeL$	7,39	0,1	"
	$2FeOHL \rightleftharpoons Fe_2(OH)_2L_2$	2,8	1,0	"
<b>Magnésio</b>	$Mg^{2+} + L \rightleftharpoons MgL$	8,79	0,1	"
	$MgL + H^+ \rightleftharpoons MgHL$	4,0	0,1	"
<b>Manganês</b>	$Mn^{2+} + L \rightleftharpoons MnL$	13,89	0,1	"
	$MnL + H^+ \rightleftharpoons MnHL$	3,1	0,1	"
<b>Zinco</b>	$Zn^{2+} + L \rightleftharpoons ZnL$	16,5	0,1	"
	$ZnL + H^+ \rightleftharpoons ZnHL$	3,0	0,1	"
	$ZnHL + H^+ \rightleftharpoons ZnH_2L$	1,2	1,0	"
	$ZnOHL + H^+ \rightleftharpoons ZnL$	11,6	0,1	"

Constantes de protonação do [S,S]-EDDS e constantes de estabilidade globais para os complexos formados entre *M* e o [S,S]-EDDS, a 25,0 °C.

	Equilíbrio	log $\beta$	$\mu$ (M)	Ref.
<b>EDDS</b>	$H^+ + L \rightleftharpoons HL$	10,1	0,1	(Orama et. al, 2002)
	$H^+ + HL \rightleftharpoons H_2L$	6,91	0,1	"
	$H^+ + H_2L \rightleftharpoons H_3L$	3,84	0,1	"
	$H^+ + H_3L \rightleftharpoons H_4L$	3,05	0,1	"
<b>Bário</b>	$Ba^{2+} + L \rightleftharpoons BaL$	3,0	0,1	(Martell e Smith, 2004)
	$Ba^{2+} + HL \rightleftharpoons BaHL$	1,0	0,1	"
<b>Cálcio</b>	$Ca^{2+} + L \rightleftharpoons CaL$	4,58	0,1	"
	$Ca^{2+} + HL \rightleftharpoons CaHL$	1,4	0,1	"
<b>Cobre</b>	$Cu^{2+} + L \rightleftharpoons CuL$	18,7	0,1	(Orama et. al, 2002)
	$CuL + H^+ \rightleftharpoons CuHL$	3,6	0,1	"
	$CuHL + H^+ \rightleftharpoons CuH_2L$	2,3	0,1	"
	$CuOHL + H^+ \rightleftharpoons CuL$	11,1	0,1	"
<b>Ferro</b>	$Fe^{3+} + L \rightleftharpoons FeL$	20,6	0,1	"
	$FeOHL + H^+ \rightleftharpoons FeL$	7,9	0,1	"
	$Fe(OH)_2L \rightleftharpoons FeOHL$	9,9	0,1	"
<b>Magnésio</b>	$Mg^{2+} + L \rightleftharpoons MgL$	6,01	0,1	(Martell e Smith, 2004)
	$Mg^{2+} + HL \rightleftharpoons MgHL$	1,8	0,1	"
<b>Manganês</b>	$Mn^{2+} + L \rightleftharpoons MnL$	8,97	0,1	(Orama et. al, 2002)
	$MnL + H^+ \rightleftharpoons MnHL$	4,7	0,1	"
	$MnHL + HL \rightleftharpoons Mn(HL)_2$	4,0	0,1	"
<b>Zinco</b>	$Zn^{2+} + L \rightleftharpoons ZnL$	13,4	0,1	(Martell e Smith, 2004)
	$Zn^{2+} + HL \rightleftharpoons ZnHL$	6,68	0,1	"
	$Zn^{2+} + H_2L \rightleftharpoons ZnH_2L$	2,48	0,1	"

Constantes de protonação do IDS e constantes de estabilidade globais para os complexos formados entre *M* e o IDS, a 25,0 °C.

	Equilíbrio	$\log \beta$	$\mu$ (M)	Ref.
<b>IDS</b>	$H^+ + L \rightleftharpoons HL$	10,52	0,1	(Hyvonen et al. 2003)
	$H^+ + HL \rightleftharpoons H_2L$	4,55	0,1	"
	$H^+ + H_2L \rightleftharpoons H_3L$	3,53	0,1	"
	$H^+ + H_3L \rightleftharpoons H_4L$	2,43	0,1	"
	$H^+ + H_4L \rightleftharpoons H_5L$	1,52	0,1	"
<b>Bário</b>	$Ba^{2+} + L \rightleftharpoons BaL$	2,06	0,1	(Martell e Smith, 2004)
<b>Cálcio</b>	$Ca^{2+} + L \rightleftharpoons CaL$	4,30	0,1	"
<b>Cobre</b>	$Cu^{2+} + L \rightleftharpoons CuL$	12,88	0,1	(Hyvonen et al. 2003)
	$CuL + H^+ \rightleftharpoons CuHL$	4,39	0,1	"
	$CuHL + H^+ \rightleftharpoons CuH_2L$	3,13	0,1	"
	$CuOHL + H^+ \rightleftharpoons CuL$	10,40	0,1	"
<b>Ferro</b>	$Fe^{3+} + L \rightleftharpoons FeL$	13,86	0,1	"
	$FeL + H^+ \rightleftharpoons FeHL$	3,89	0,1	"
	$FeOHL + H^+ \rightleftharpoons FeL$	5,30	0,1	"
<b>Magnésio</b>	$Mg^{2+} + L \rightleftharpoons MgL$	5,47	0,1	(Martell e Smith, 2004)
<b>Manganês</b>	$Mn^{2+} + L \rightleftharpoons MnL$	7,26	0,1	(Hyvonen et al. 2003)
	$MnOHL + H^+ \rightleftharpoons MnL$	11,26	0,1	"
<b>Zinco</b>	$Zn^{2+} + L \rightleftharpoons ZnL$	10,15	0,1	"
	$ZnL + H^+ \rightleftharpoons ZnHL$	4,41	0,1	"
	$ZnOHL + H^+ \rightleftharpoons ZnL$	11,26	0,1	"