

ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE TOMAR  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE CELULOSE E PAPEL

TÉCNICAS E NORMAS PARA A EXECUÇÃO DOS TRABALHOS PRÁTICOS  
DE  
LABORATÓRIO TECNOLÓGICO II

Ano Lectivo de 1992/93

Valentim M.B.Nunes

ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE TOMAR  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE CELULOSE E PAPEL  
LABORATÓRIO TECNOLÓGICO II  
Programa das Aulas Práticas (1992/93)

- 1 - Determinação da solubilidade das pastas em soluções de NaOH , de concentrações 10 e 18% (p/p).
- 2 - Doseamento da fracção das pastas insolúvel em soluções de NaOH , de concentrações 10 e 18% (p/p).
- 3 - Determinação da perda à soda ( NaOH ) a 7.2% (p/p).
- 4 - Determinação das alfa , beta e gama celulosas em pastas.
- 5 - Determinação do índice de cobre em pastas de papel.
- 6 - Determinação do índice de furfural em diversas pastas de papel.
- 7 - Análise de uma solução de cuproetilenodiamina.
- 8 - Determinação da viscosidade da celulose numa solução de cuproetilenodiamina.
- 9 - Observação microscópica e qualitativa de fibras.

## 1º TRABALHO

DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DAS PASTAS EM SOLUÇÕES DE NaOH ( segundo a norma NF T 12-021 de Maio de 1966 )

**Método Experimental**

Esta norma pode ser seguida quando se utilizar qualquer uma das soluções de NaOH , a 10% ou 18%

- Pesar na balança analítica aproximadamente 1.5 g de pasta seca na estufa.

- Fazer a determinação da humidade dessa pasta a partir de outra amostra.

- Pipetar 100 ml de solução de NaOH para um copo de 250 ml.

- Colocar este copo num banho termostático a  $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ .

- Juntar a pasta e deixar intumescer durante 2 min.

- Agitar o conteúdo do copo até completa desintegração da pasta , com a ajuda de um agitador apropriado.

- Retirar o agitador ( a perda de fibras que ficam nas hélices do agitador não é relevante )

- Manter a mistura no mesmo banho durante 60 min , contados a partir do momento em que a pasta contacta com a solução de NaOH.

- Agitar novamente com uma vareta de vidro.

- Filtrar sobre um cadinho filtrante , mantendo uma aspiração fraca.

- Rejeitar os primeiros 10 a 20 ml filtrados , e recolher os restantes no kitasato.
- Pipetar 10 ml deste filtrado para um erlenmeyer de 250 ml.
- Pipetar também para o erlenmeyer 10 ml de uma solução de dicromato de potássio ,  $K_2Cr_2O_7$  0.067 M.
- Em seguida juntar cuidadosamente 30 ml de  $H_2SO_4$  concentrado , agitando circularmente o erlenmeyer.
- Verificar se a temperatura está compreendida entre 125 e 130  $^{\circ}C$ . Manter a solução quente durante 10 min , mas abaixo dos 120  $^{\circ}C$ .
- Decorrido este tempo arrefecer o erlenmeyer à temperatura ambiente.
- Juntar 50 ml de água destilada à solução anterior. Arrefecer novamente.
- Juntar duas gotas de ferroína.
- Titular com uma solução de sulfato ferroso amoníacal ,  $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 \cdot 6 H_2O$  , recentemente aferida , até viragem para violeta.
- Fazer um ensaio a branco , substituindo o filtrado por 10 ml de solução de NaOH.

**Cálculos**

Considere-se:

$S_c$  - solubilidade na solução de NaOH escolhida , expressa em percentagem na amostra , e onde  $c$  é a concentração de NaOH escolhida.

Va - volume de solução de sulfato ferroso amoníacal consumido na titulação contendo a amostra, em ml.

Vb - volume da mesma solução consumido na titulação durante o ensaio a branco, em ml.

N - concentração da solução titulante , expressa em normalidade.

m - massa da amostra expressa em gramas de pasta seca.

Vo - volume de filtrado submetido à titulação , em ml

6.85 - factor empírico que expressa a quantidade em mg de celulose que correspondem a 1 meq de dicromato.

Então:

$$S_c = \frac{68.5 (V_b - V_a) N}{m V_o}$$

**Extraction**

Placer dans le tube de vidange de l'appareil Soxhlet un petit tampon de coton à usage médical ayant préalablement été traité par le solvant utilisé et introduire la prise d'essai dans l'extracteur. Rellier à l'extracteur un ballon qui a été chauffé à 103 °C ± 2 °C, refroidi puis pesé à 0,5 mg près. Mettre dans le ballon une quantité de dichlorométhane correspondant à une fois et demie la capacité de l'extracteur. Raccorder le condenseur et commencer l'extraction.

Extraire pendant au moins trois heures, en réglant l'ébullition de telle sorte que l'extracteur soit siphonné 8 fois par heure. Si le siphonnage est plus lent, extraire pendant un temps proportionnellement plus long. Le nombre total de cycles d'extraction doit être au moins de 24. A la fin de l'extraction, la solution extraite devra être claire et exempte de fibres. Chasser par distillation la presque totalité du solvant. Évaporer finalement sur un bain de vapeur et laisser séjourner le ballon dans l'étuve réglée à 103 °C ± 2 °C jusqu'à masse constante (\*) sans dépasser seize heures. Laisser refroidir le ballon dans un dessiccateur pendant quarante cinq minutes environ et peser à 0,5 mg près (voir remarques n° 3 et 4).

**EXPRESSION DES RÉSULTATS**

Solent :

$a$  : masse en grammes de l'extract au dichlorométhane.

$E$  : masse en grammes de la prise d'essai exprimée en pâte sèche.

$X$  : extract sec au dichlorométhane en pourcentage.

L'extract sec au dichlorométhane en pourcentage, se calcule comme suit :

$$X = \frac{a}{E} \times 100$$

Effectuer deux déterminations.

Donner le résultat avec une décimale arrondie au chiffre le plus proche.

**PROCÈS-VERBAL D'ESSAI**

Le procès-verbal d'essai doit indiquer, les résultats obtenus et mentionner, en outre, toutes les conditions de l'essai et tous les détails opératoires, facultatifs ou non, prévus dans la norme, ainsi que les incidents éventuels susceptibles d'avoir agi sur les résultats.

**REMARQUES**

**Remarque n° 1 :** L'extraction au dichlorométhane suivant la présente méthode permet d'évaluer le pourcentage de matières solubles contenues dans la pâte. La composition de l'extract n'est pas connue avec exactitude et varie considérablement suivant la nature de la pâte. En dehors des acides résiniques, des matières telles que les graisses, acides gras, stérols, terpènes et cires ainsi que des produits d'oxydation et de chloruration peuvent se trouver inclus. Le dichlorométhane dissout ces constituants de la résine pendant l'extraction répétée.

**Remarque n° 2 :** D'autres solvants tels que l'éthanol, l'éther, etc., possèdent la propriété d'extraire les matières et produits énumérés ci-dessus. Il convient toutefois de noter que l'éthanol peut également dissoudre les produits d'oxydation de la résine, une certaine quantité de lignine et ces produits de dégradation de la cellulose ainsi que des sels minéraux. Il s'en suit que l'extract à l'éthanol est en général plus important que celui au dichlorométhane par exemple.

**Remarque n° 3 :** L'extraction à l'éther est déconseillée en raison des risques d'incendie et d'explosion qu'elle comporte.

**Remarque n° 4 :** Certains constituants extractibles du bois, par exemple les terpènes et les esters d'acides gras, sont relativement volatils et sont généralement éliminés au cours de la fabrication de la pâte. Toutefois, dans certaines pâtes au bisulfite écruées, par exemple de feuillus au bisulfite, certains constituants volatils restent présents. Certains d'entre eux sont volatilisés pendant le séchage employé dans la présente méthode.

**Remarque n° 5 :** Le solvant étant toxique, une ventilation appropriée devra être prévue.

(\*) Variation de masse entre deux pesées consécutives inférieure ou égale à 0,5 mg.

CELLULOSE

**DÉTERMINATION DE LA SOLUBILITÉ  
DES PÂTES DANS LES SOLUTIONS  
D'HYDROXYDE DE SODIUM**

NORME FRANÇAISE

ENREGISTRÉE

NF

T 12-021

Mai 1966

**AVANT-PROPOS**

Les normes NF T 12-021 et NF T 12-022 ont toutes deux pour objet de permettre l'étude du comportement des pâtes de cellulose en présence de solutions d'hydroxyde de sodium, mais leurs domaines d'application sont différents.

Tandis que la norme NF T 12-021, basée sur une méthode de dosage volumétrique, est applicable de préférence au contrôle des pâtes blanchies, la norme NF T 12-022, basée sur une méthode de dosage gravimétrique, concerne toutes les catégories de pâtes de cellulose.

**OBJET**

La présente norme a pour objet de décrire une méthode de la mesure de la solubilité des pâtes de cellulose dans les solutions d'hydroxyde de sodium froides à concentrations différentes et définies.

Les concentrations de solutions d'hydroxyde de sodium le plus souvent utilisées sont de 18 et 10 g pour cent grammes de solution.

**DOMAINE D'APPLICATION**

La méthode s'applique principalement aux pâtes blanchies, mais peut cependant être également utilisée avec les pâtes écruées, par exemple, au cours des différents stades de fabrication des pâtes blanchies.

**PRINCIPE**

Traiter la pâte par la solution d'hydroxyde de sodium et oxyder par le dichromate de potassium les matières organiques dissoutes. Doser l'excès de dichromate de potassium par volumétrie et calculer l'équivalent en cellulose du dichromate de potassium consommé.

**DÉFINITION DES TERMES**

**Valeur S :** Solubilité dans les solutions d'hydroxyde de sodium — Pourcentage de pâte sèche à l'étuve dissoute dans une solution d'hydroxyde de sodium.

**Sc :** Solubilité dans une solution d'hydroxyde de sodium dont la concentration est de  $c$  grammes d'hydroxyde de sodium pour 100 grammes de solution. (exemples :  $S_{18}$ ,  $S_{10}$ ).

Enregistrée  
par l'AFNOR  
du 26-9-66

Les observations relatives à la présente norme doivent être  
adressées à l'AFNOR, Tour EUROPE CEDEX 7  
92080 PARIS LA DEFENSE

© AFNOR 1974  
Droits de reproduction  
et de traduction réservés  
pour tous pays.

74716

NF T 12-021 2<sup>e</sup> TIRAGE 12-74

## RÉACTIFS

- 1 — Solution d'hydroxyde de sodium à concentration connue, contenant moins de 1 g/l de carbonate de sodium (voir remarque n° 2), par exemple :  
— solution d'hydroxyde de sodium 5,39 N  $\pm$  0,03 N, contenant 18 g  $\pm$  0,1 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour 100 g de solution ( $\rho_{20} = 1,1972$  g/ml), soit 215,5 g  $\pm$  1 g de NaOH.
- solution d'hydroxyde de sodium 2,77 N  $\pm$  0,03 N, contenant 10 g  $\pm$  0,1 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour 100 g de solution ( $\rho_{20} = 1,1089$  g/ml), soit 110,9 g  $\pm$  1 g de NaOH.
- 2 — Acide sulfurique concentré à 94 % de  $H_2SO_4$  au moins ( $\rho_{20} = 1,84$  g/ml) (voir remarque n° 7).
- 3 — Solution de dichromate de potassium environ 0,067 M (= 0,4 N) dans l'acide sulfurique 2,7 M (5,4 N) : Dissoudre 20 g de dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) dans 150 ml d'acide sulfurique ( $\rho_{20} = 1,84$  g/ml) et diluer à 1 000 ml.
- 4 — Solution de sulfate ferreux ammoniacal 0,1 N environ (normalité connue à  $\pm 0,0002$  près). Dissoudre 40,41 g d'hexahydrate de sulfate ferreux ammoniacal ( $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ) dans 10 ml d'acide sulfurique ( $\rho_{20} = 1,84$  g/ml), et diluer à 1 000 ml. Cette solution n'est pas stable et sa normalité doit être vérifiée chaque jour (voir remarque n° 3).
- 5 — Acide phosphorique, 85 % ( $\rho_{20} = 1,70$  g/ml).
- 6 — a) Solution de ferriose à 15 g au litre de monohydrate de 1,10-phénantroline de formule chimique  $(C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O)$  ou à 6 g au litre de chlorhydrate de 1,10-phénantroline de formule chimique  $(C_{12}H_8N_2 \cdot HCl \cdot H_2O)$  et à 7 g au litre d'heptahydrate de sulfate ferreux ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) ou :  
b) Solution de diphenylamine sulfonate de sodium à 0,1 g ( $C_{12}H_{10}NSO_3Na$ ) pour 100 ml d'eau.

## APPAREILLAGE

- Un agitateur à hélice en acier inoxydable ou autre matériau anticorrosif. L'inclinaison des pales doit être réglée de manière à ne pas introduire d'air dans la suspension de pâte pendant l'agitation (voir remarque n° 1).
- Un bain à température constante, réglé à  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Des creusets ou entonnoirs filtrants de 50 ml, en matière résistante à l'hydroxyde de sodium, avec un disque en verre fritté dont le diamètre des pores est compris entre 15 et 40 microns.
- Des fioles à filtrer sous vide pour les creusets ou entonnoirs.
- Le matériel courant de laboratoire, et notamment :
  - balance permettant d'apprécier le milligramme.
  - pipettes — un trait 100/A, 10/A, 1/A NF B 35-305.
  - burette 50 ml, graduée en 0,1 ml.
  - fioles coniques, NF B 35-008

## PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Si la pâte est en feuilles, la déchirer en morceaux de 5 mm  $\times$  5 mm environ. Si elle est liquide, éliminer l'eau par essorage, presser entre deux buvards, et sécher à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  au maximum.  
Avant de peser les éprouvettes, les laisser séjourner pendant vingt minutes au moins dans l'air ambiant, au voisinage de la balance.

## MODE OPÉRATOIRE

## Prise d'essai

Peser à 0,005 g près une quantité de pâte correspondant à 1,5 g environ de pâte sèche à l'étuve. Peser immédiatement après, deux prises d'essai en vue de la détermination de la teneur en matières sèches suivant la norme NF T 12-011.

## Dosage

Introduire à l'aide d'une pipette 100 ml  $\pm$  0,2 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (1) choisie dans un récipient de forme haute. Régler la température à  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$  (voir remarque n° 4) en le plaçant dans le bain à température constante.

Placer la prise d'essai dans la solution d'hydroxyde de sodium et la laisser gonfler pendant deux minutes. Agiter dans le récipient pendant trois minutes ou jusqu'à désintégration complète de la pâte (voir remarque n° 5). Sortir l'agitateur du récipient. Il peut rester des fibres et de l'hydroxyde de sodium sur l'agitateur mais la perte est négligeable. Maintenir le mélange à  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant soixante minutes à partir du moment où la pâte est entrée en contact avec la solution d'hydroxyde de sodium.

Au bout de soixante minutes, agiter le mélange à l'aide d'une baguette de verre et filtrer avec une faible aspiration sur un creuset, ou entonnoir, à fond de verre fritté et en évitant le passage de l'air à travers le résidu. Les filtres utilisés doivent être lavés au préalable avec un mélange sulfochromique (\*). Jeter les 10 ou 20 premiers millilitres; recueillir les 40 ou 50 ml suivants dans une fiole propre pour l'essai.

Avec une pipette transvaser 10 ml  $\pm$  0,02 ml (voir remarque n° 6) du filtrat dans une fiole conique de 250 ml. Ajouter avec une pipette 10 ml de solution de dichromate de potassium (3), puis ajouter avec précaution en agitant circulairement la fiole, 30 ml d'acide sulfurique concentré (2). S'assurer que la température est comprise entre  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Maintenir la solution chaude pendant dix minutes au-dessus de  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , pour permettre l'oxydation complète, puis refroidir la fiole à la température ambiante.

Suivant le réactif (6) employé, procéder comme suit :

- a) Ajouter 50 ml d'eau distillée à la solution refroidie. Refroidir à nouveau, ajouter deux gouttes de solution de ferriose (6a), et doser avec la solution fraîchement étalonnée de sulfate ferreux ammoniacal (4) (voir remarque n° 3) jusqu'à virage au violet.
- b) Diluer la solution froide avec de l'eau jusqu'à un volume de 100 ml environ et ajouter 5 ml d'acide phosphorique (5). Refroidir à nouveau et doser rapidement avec la solution fraîchement étalonnée de sulfate ferreux ammoniacal (4) (voir remarque n° 3) jusqu'à ce qu'environ 90 % de la quantité exigée ait été ajoutée. Puis, ajouter avec une pipette 1 ml de solution de diphenylamine sulfonate de sodium (6b) et poursuivre sans délai le dosage jusqu'au virage du brun foncé au vert clair en passant par le violet (voir remarque 3. — 2).

## Essai à blanc

Faire un essai à blanc en remplaçant le filtrat par 10 ml  $\pm$  0,02 ml de la solution choisie et en effectuant le dosage à peu près à la même température et dans le même temps (voir remarque n° 8).

## EXPRESSION DES RÉSULTATS

Solent : Sc — solubilité dans la solution d'hydroxyde de sodium selon la présente norme (\*) où est la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée.

- V — volume en millilitres de solution de sulfate ferreux ammoniacal consommé dans l'essai.
  - T — titre en normalité de la solution de sulfate ferreux ammoniacal consommé dans l'essai à blanc.
  - E — masse en grammes de la prise d'essai, exprimée en pâte sèche.
  - V<sub>0</sub> — volume en millilitres du filtrat soumis au dosage.
- 6,85 = facteur empirique tenant compte de la quantité de cellulose correspondant à un milliequivalent de dichromate de potassium (mg) (voir remarque n° 9).

(\*) Une solution de dichromate de potassium dans l'acide sulfurique

La solubilité dans la solution d'hydroxyde de sodium se calcule comme suit :

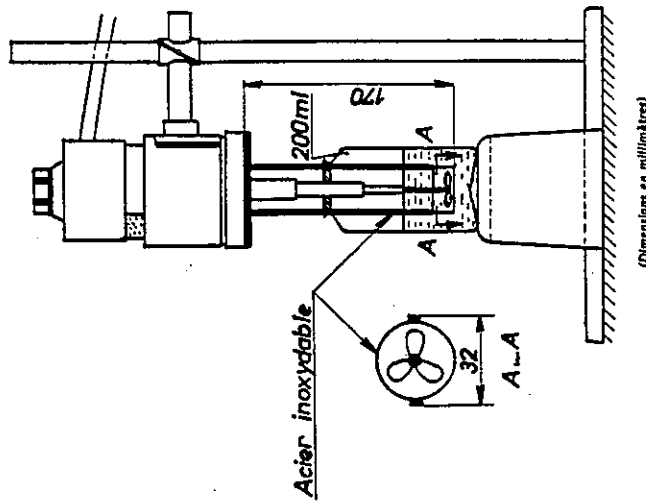
$$\frac{68,5 (V - v) \times T}{E \times V_0}$$

Effectuer deux dosages sur le même échantillon. Les résultats des deux dosages doivent concorder à moins de 0,3 %. Le chiffre donné est la moyenne, calculée avec une décimale, des résultats obtenus pour le même échantillon.

## REMARQUES

## Remarque n° 1

La figure représente un appareillage approprié. On peut employer un moteur d'une puissance sensiblement égale à 15 watts (0,02 cv), tournant à 1700-1450 tours par minute environ.



(Dimensions en millimètres)

## Remarque n° 2

La solution d'hydroxyde de sodium se prépare commodément comme suit : Dissoudre une certaine quantité d'hydroxyde de sodium solide dans la masse requise d'eau distillée et laisser déposer le carbonate de sodium en suspension. Décanter le liquide surnageant puis diluer à la concentration voulue avec de l'eau distillée exempte de gaz carbonique. Contrôler la concentration avec une solution titrée d'acide.

## Remarque n° 3

1) Pour établir la normalité initiale de la solution de sulfate ferreux ammoniacal, on peut placer un réducteur entre le flacon d'alimentation et la burette.

Préparation du réducteur : prendre du cadmium métallique passé au tamis d'ouverture de maille comprise entre 50 et 80 microns. Éliminer les particules fines par lavage à l'eau. Traiter le métal pendant cinq minutes environ par une solution à 2 % de nitrate mercurique  $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$  ou de chlorure mercurique  $HgCl_2$  contenant 5 ml d'acide nitrique concentré par litre, puis laver le métal amalgamé.

On peut titrer la solution de sulfate ferreux ammoniacal avec du dichromate de potassium (étalon primaire).  
**NOTA** — Le titre de la solution de sulfate ferreux ammoniacal reste constant quant à une bouteille de 10 litres sont ajoutés 5 g de copeaux d'aluminium de pureté supérieure à 99,99 %.

2) Dans une solution acide de dichromate de potassium en excès, l'indicateur est particulièrement oxydé, ce qui n'a pas seulement pour résultat une consommation en dichromate de potassium mais également, une modification des caractéristiques de teinte originales. Comme l'oxydation dépend de facteurs tels que quantités et concentrations relatives de dichromate de potassium et d'indicateur, le dichromate de potassium en excès devra être réduit aussi rapidement que possible. Ce qui peut être fait de la façon la plus efficace en ajoutant l'indicateur aussitôt après « la neutralisation » des 90 % environ de l'excès de dichromate de potassium. Lorsque le dosage est terminé rapidement, on estime que l'erreur due à l'indicateur est négligeable.

## Remarque n° 4

La solubilité dans la solution d'hydroxyde de sodium à 10 % n'est pas affectée par une variation de température de quelques degrés. A cette concentration la température peut être maintenue à  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La solubilité dans une solution d'hydroxyde de sodium plus diluée (à 10 % par exemple) est beaucoup plus sensible aux variations de température. A cette concentration, la température du mélange doit être maintenue à  $20 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## Remarque n° 5

Une augmentation de la durée d'agitation n'a pas d'effet significatif sur la solubilité dans les solutions d'hydroxyde de sodium, mais on obtient des valeurs trop basses si la désintégration n'est pas complète. Il faut donc poursuivre l'agitation jusqu'à ce que l'échantillon soit entièrement désintégré.

## Remarque n° 6

On peut prendre 10 ml de filtrat pour l'essai des pâtes à dissoudre ordinaires. Si la solubilité dans la solution d'hydroxyde de sodium est supérieure à 16 %, réduire la prise à 5 ml et la quantité d'acide sulfurique à 25 ml. Si la solubilité est inférieure à 5 %, prendre 20 ml de filtrat et 45 ml d'acide sulfurique.

Dans l'essai à blanc, prendre les mêmes volumes de solution d'hydroxyde de sodium et d'acide sulfurique.

## Remarque n° 7

Si la concentration de l'acide sulfurique est inférieure à 94 %, la température n'atteindra pas la valeur voulue de  $125 - 130 \text{ }^\circ\text{C}$  au cours de l'oxydation.

## Remarque n° 8

On peut aussi faire un dosage iodométrique. Dans ce cas, il doit être fait mention dans le procès-verbal d'essai.

Verser la solution froide, après oxydation, dans une fiole conique de 1 000 ml, en ajoutant 500 ml d'eau distillée. Ajouter 2 g d'iodure de potassium KI en maintenant la température en-dessous de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ; agiter circulairement la fiole pour dissoudre et mélanger puis laisser reposer pendant cinq minutes. Doser avec une solution titrée de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  0,1 N en ajoutant 5 ml de thioène en poudre ou d'amidon en poudre « pour analyses », quand la couleur jaune de l'iode a presque disparu. Le virage se fait du bleu foncé



## 2º TRABALHO

DOSEAMENTO DA FRACÇÃO DAS PASTAS INSOLÚVEL EM SOLUÇÕES DE NaOH ( segundo a norma NF T 12-022 de Maio de 1966 )

**Método Experimental**

Esta norma pode ser seguida quando se utilizar qualquer uma das soluções , a 10% ou a 18%.

- Colocar na estufa a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  um cadinho filtrante nº3.

- Cortar a amostra de pasta em pequenos pedaços de aproximadamente 5mm por 5mm e desfazê-los à mão ou com a ajuda de uma pinça.

- Pesar 2.5 g de pasta numa balança analítica.

- Fazer a determinação da humidade dessa pasta a partir de outra amostra preparada para o efeito.

- Colocar a 1ª amostra num copo de 250 ml e juntar 25 ml de NaOH a  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

- Colocar o copo num banho termostático e deixar intumescer a pasta durante 3 min. Após este tempo deve-se dispersar a pasta completamente.

- Juntar mais 25 ml da mesma solução de NaOH e agitar até se obter uma suspensão uniforme. Diluir por adição de mais 100 ml da mesma solução de NaOH.

- Cobrir com um vidro de relógio e deixar repousar no banho termostático durante 60 min , contados a partir da 1ª adição.

- Pesar o cadinho filtrante , e voltar a repetir a operação até se obter a massa constante ( arrefecer em excicador antes de pesar!)

- Aquecer , numa placa de aquecimento , um copo com água destilada.

- Agitar novamente a suspensão fibrosa , e filtrar sobre um cadinho filtrante , adaptado a um kitasato , com o cuidado de manter as fibras sempre cobertas com solução.

- Utilizar o filtrado para lavar o copo e filtrar novamente , de forma a recolher todas as fibras no cadinho.

- Lavar o resíduo fibroso com duas porções de 25 ml da mesma solução de NaOH a  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Ter em atenção que o tempo de lavagem e filtração não deve ultrapassar os 20 min.

- Calcar o resíduo celulósico nos bordos , e lavá-lo com 200 ml de ácido acético diluído.

- Lavar abundantemente com água destilada quente , até que o filtrado não tenha ácido.

- Colocar o cadinho filtrante na estufa e secar até massa constante ( normalmente 6 horas ).

- Deixar arrefecer num excicador e determinar a massa de fracção insolúvel , numa balança analítica.( de preferência a mesma utilizada anteriormente )

### Cálculos

Considere-se:

$R_c$  - resistência a uma solução de NaOH , expressa em termos de percentagem na amostra , e onde  $c$  é a concentração de NaOH escolhida.

$p$  - massa da fracção insolúvel da pasta , expressa em grama

$m$  - massa da amostra de pasta seca , em grama

Então:

$$R_c = p \times 100/m$$

NOTA: o valor de  $R_c$  deverá ser próximo de  $(100 - S_c)$  , para as pastas contendo menos de 0.1% em cinzas.

CELLULOSE  
**DOSAGE DE LA FRACTION DES PÂTES  
 INSOLUBLE DANS LES SOLUTIONS  
 D'HYDROXYDE DE SODIUM**  
 NF  
**T 12-022**  
 Mai 1966

ENREGISTRÉE

**AVANT-PROPOS**

Les normes NF T 12-021 et NF T 12-022 ont toutes deux pour objet de permettre l'étude du comportement des pâtes de cellulose en présence de solution d'hydroxyde de sodium, mais leurs domaines d'application sont différents.

Tandis que la norme NF T 12-021, basée sur une méthode de dosage volumétrique, est applicable de préférence au contrôle des pâtes blanchies, la norme NF T 12-022, basée sur une méthode de dosage gravimétrique, concerne (sauf les catégories de pâtes de cellulose).

**OBJET**

La présente norme a pour objet de décrire une méthode de dosage de la fraction de la pâte de cellulose insoluble dans les solutions d'hydroxyde de sodium à concentrations diluées et définies.

Les concentrations de solutions d'hydroxyde de sodium le plus souvent utilisées sont de 10,10 et 6 g pour cent grammes de solution.

**DOMAINE D'APPLICATION**

La présente méthode s'applique à toutes les qualités de pâte de cellulose.

**PRINCIPE**

La pâte est désintégrée dans la solution d'hydroxyde de sodium à la concentration choisie.

La fraction insoluble est filtrée, lavée avec la solution d'hydroxyde de sodium de même concentration et à la même température que pour le traitement lui-même, acidifiée, lavée, séchée et pesée.

**DÉFINITION DES TERMES**

Valeur  $R$  = Résistance aux solutions d'hydroxyde de sodium - fraction insoluble exprimée par rapport à la pâte séchée à l'étuve.

$R_c$  = Résistance à une solution d'hydroxyde de sodium dont la concentration est de  $c$  grammes d'hydroxyde de sodium pour 100 g de solution (exemples :  $R_{10}$ ,  $R_{10,10}$ ,  $R_6$ ).

Les observations relatives à la présente norme doivent être adressées à l'AFNOR, Tour EUROPE (CEDEX 7) 92090 PARIS LA DÉFENSE

AFNOR T 12-022

NI 12 022 2° TITRE 12-74

sur vert clair. Faire un essai à blanc en remplaçant le filtrat par 10 ml de solution de soude. Faire les calculs comme dans la méthode normalisée,  $v$  et  $V$  étant les volumes correspondants de thiosulfate de sodium et  $T$  sa normalité.

**Remarque n° 9**

Théoriquement, un milléquivalent de dichromate de potassium correspond à 6,75 mg de cellulose oxygénée hexosane, et à 6,60 mg de pentosane. Les constituants solubles de la pâte contiennent généralement moins d'oxygène que la quantité théorique : d'où l'emploi d'un chiffre plus élevé (6,85 mg).

**NOTA** — Les oxycelluloses consomment moins de dichromate de potassium que la cellulose pure.

**Remarque n° 10**

En exprimant les résultats sous la forme 100-S, on obtient pour certaines pâtes contenant moins de 0,1 % de cendres et d'impuretés autres que les hydrates de carbone, un chiffre qui se rapproche de celui trouvé par la méthode de la fraction insoluble des pâtes dans les solutions d'hydroxyde de sodium (NF T 12-021).

**PROCÈS-VERBAL D'ESSAI**

Le procès-verbal d'essai doit indiquer les résultats obtenus et mentionner en outre, toutes les conditions de l'essai et tous les détails opératoires facultatifs, ou non prévus dans la norme, ainsi que les incidents éventuels susceptibles d'avoir agi sur les résultats.

**ANNEXE**

**Exemple de calcul**

- Masse de la prise d'essai de pâte sèche à l'air en grammes ..... 1,735
- Siccité de la prise d'essai, en pourcentage ..... 92,4
- Masse de la prise d'essai exprimée en pâte sèche (E) en grammes ..... 1,604
- Volume de solution de sulfate ferreux ammoniacal consommé dans l'essai à blanc (V) en millilitres ..... 41,4
- Volume de solution de sulfate ferreux ammoniacal consommé dans l'essai (v) en millilitres ... 15,5
- Titre de la solution de sulfate ferreux ammoniacal (T) en normalité ..... 0,1005
- Volume du filtrat soumis au dosage (V<sub>1</sub>) en millilitres ..... 10
- Solubilité dans la solution d'hydroxyde de sodium (S) =

$$\frac{68,5(41,4 - 15,5) 0,1005}{1,604 \times 10} = 11,0\%$$

## RÉACTIFS

- Solution d'hydroxyde de sodium à concentration connue, contenant moins de 1 g/l de carbonate de sodium (voir remarques nos 1 et 2), par exemple :
  - solution 5,39 N  $\pm$  0,03 N, contenant 16 g  $\pm$  0,1 g de NaOH pour 100 g de solution ( $\rho_{20} = 1,1972$  g/ml), équivalent à 215,5 g  $\pm$  1 g de NaOH par litre.
  - solution 2,77 N  $\pm$  0,03 N, contenant 10 g  $\pm$  0,1 g de NaOH pour 100 g de solution ( $\rho_{20} = 1,1089$  g/ml) équivalent à 110,9 g  $\pm$  1 g de NaOH par litre.
  - solution 1,31 N  $\pm$  0,03 N contenant 5 g  $\pm$  0,1 g de NaOH pour 100 g de solution ( $\rho_{20} = 1,0538$  g/ml), équivalent à 52,7 g  $\pm$  1 g de NaOH par litre.
- Acide acétique, 1,7 M (3,4 N), 100 ml de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\rho_{20} = 1,055$  à 1,058 g/ml) par litre.

## APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire et notamment :

- un bécher à fond plat de 250 ml, en matière résistante à l'hydroxyde de sodium;
- un verre de montre;
- un agitateur d'un diamètre de 15 mm, à bout plein, en matière « incassable » (de préférence en matière plastique dure), résistant à l'hydroxyde de sodium.
- un appareil pour filtration d'une capacité de 80 à 100 ml, à fond perforé, le diamètre inférieur étant d'environ 30 mm, en matière résistante à l'hydroxyde de sodium.
- un filtre en acier inoxydable à adapté à l'appareil de filtration, la grandeur des pores étant de 0,3 mm avec bord soudé.
- des fioles à filtrer sous vide;
- un vase à peser muni d'un couvercle;
- un bain à température constante, réglé à  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- une balance permettant d'apprécier le milligramme.

## PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Si la pâte est liquide, éliminer l'eau par essorage en prenant des précautions pour empêcher la perte des fibres fines, presser entre deux buvards et sécher à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  au maximum.

Si la pâte est humide, en feuilles ou en rouleaux, sécher l'échantillon à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  au maximum.

Déchirer l'échantillon en morceaux de 5 mm x 5 mm environ. Si la pâte est difficile à déchirer, ouvrir l'échantillon au moyen d'une pince (voir remarque n° 3).

S'assurer que la pâte ne contient pas plus de 0,1 % de cendres (\*) (voir remarque n° 4). Avant de peser, maintenir l'échantillon, pendant au moins vingt minutes, dans la même atmosphère que celle de la balance.

## MODE OPÉRATOIRE

### Prise d'essai

Peser à 1 mg près environ 2,5 g de pâte. Peser immédiatement après, une deuxième prise d'essai, en vue de la détermination de la teneur en matières sèches, suivant la norme NF T 12-011.

(\*) Norme NF T 12-027, juillet 1967 « Cellulose » - Détermination de la teneur en cendres totales.

### Détermination

Placer la pince pesée dans un bécher de 250 ml, ajouter 25 ml de solution d'hydroxyde de sodium portée à  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$  (voir remarques nos 5 et 6). Placer le bécher dans le bain à température constante et baigner la pâte gonfler pendant trois minutes.

Disperser la pâte complètement en agitant et battant à raison de deux coups par seconde avec l'agitateur pendant au moins trois minutes, jusqu'à désintégration complète de la pâte. Ajouter encore 25 ml de solution d'hydroxyde de sodium à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , agiter jusqu'à suspension uniforme puis diluer par addition de 100 ml de solution d'hydroxyde de sodium à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Couvrir le bécher avec un verre de montre.

Sixième minutes après la première addition de solution d'hydroxyde de sodium (voir remarques nos 6 et 7) agiter à nouveau la suspension de fibres et la verser dans un entonnoir filtrant fixé sur une fiole à filtrer sous vide, à la température de  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$  dans le bain à température constante.

Appliquer l'aspiration aussi longtemps que le matelas de fibres reste couvert de liquide afin que l'air ne soit pas aspiré à travers le matelas. Utiliser le filtrat pour rincer le bécher et filtrer de nouveau à travers le matelas de fibres un peu pressé, de manière à recueillir toutes les fibres sur le filtre.

Laver ensuite le matelas de fibres avec deux portions de 25 ml de la même solution d'hydroxyde de sodium — à  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$  — avec une faible aspiration et en évitant la pénétration de l'air à travers le matelas de fibres. Appliquer à la fin une aspiration complète de courte durée. Le temps pour filtrer et laver ne doit pas dépasser vingt minutes.

Presser le matelas de fibres spécialement sur les bords, le couvrir d'acide acétique et laisser filtrer 200 ml de cet acide lentement sans aspiration. Essorer complètement et laver à l'eau distillée chaude jusqu'à ce que le filtrat soit exempt d'acide.

Couvrir l'entonnoir avec la main pendant le dernier lavage, de façon qu'un vide se forme au-dessus du matelas de fibres. Ensuite, supprimer brusquement le vide dans la fiole pour détacher le matelas de fibres. Au moyen d'une pince en acier, transférer dans un vase en acier inoxydable taré avec son couvercle, le matelas de fibres ainsi que toutes les fibres adhérant éventuellement au filtre.

Mettre le vase taré ouvert et son couvercle dans l'étuve et sécher à masse constante (\*) à la température de  $103 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  (normalement pendant six heures). Laisser refroidir le vase taré fermé dans un dessiccateur et déterminer la masse de la fraction insoluble dans la solution d'hydroxyde de sodium à 1 mg près après avoir rapidement soulevé le couvercle pour égaliser la pression.

## EXPRESSION DES RÉSULTATS

Soient :

$P$  = masse sèche à l'étuve en grammes, de la fraction insoluble dans la solution d'hydroxyde de sodium,

$E$  = masse en grammes de la prise d'essai, exprimée en pâte sèche.

La résistance de la pâte à la solution d'hydroxyde de sodium se calcule comme suit :

$$R_c = \frac{P \times 100}{E}$$

Effectuer au moins deux déterminations sur le même échantillon.

Indiquer la résistance aux solutions d'hydroxyde de sodium comme une moyenne des déterminations à la première décimale près, en utilisant les symboles  $R_{10}$ ,  $R_{100}$ , etc.

## PRÉCISION

Les déterminations doivent concorder à moins de 0,3 %.

(\*) Variation de masse entre deux pesées consécutives inférieure à 1 milligramme.

## PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal d'essai doit indiquer les résultats obtenus et mentionner en outre, toutes les conditions de l'essai et tous les détails opératoires, facultatifs, ou non prévus dans la norme, ainsi que les incidents éventuels susceptibles d'avoir agi sur les résultats.

## REMARQUES

## Remarque n° 1

Préparation de la solution d'hydroxyde de sodium. La solution d'hydroxyde de sodium se prépare comme suit :  
Dissoudre une certaine quantité d'hydroxyde de sodium solide dans la masse requise d'eau distillée et laisser déposer le carbonate de sodium en suspension. Décanter le liquide surnageant puis diluer à la concentration voulue avec de l'eau distillée exempte de gaz carbonique. Vérifier la concentration avec une solution titrée d'acide.

## Remarque n° 2

Résistance à la solution d'hydroxyde de sodium de pouvoir dissolvant maximal.  
Bien que la solution d'hydroxyde de sodium à 10 % possède en général, le pouvoir dissolvant maximal, pour certaines pâtes la solubilité maximale correspond à une concentration d'hydroxyde de sodium soit inférieure, soit supérieure. Si la valeur R d'une pâte inconnue ou d'un nouveau type doit être déterminée avec la solution d'hydroxyde de sodium de pouvoir dissolvant maximal, il est nécessaire d'établir un diagramme de solubilité avec des concentrations différentes pour trouver la concentration d'hydroxyde de sodium donnant le pouvoir dissolvant maximal.

## Remarque n° 3

Désintégration à sec et en milieu aqueux :  
La désintégration à sec au moyen, par exemple, d'un moulin Willey, et la désintégration en milieu aqueux utilisant un agitateur à grande vitesse, sont exclues.

## Remarque n° 4

Pâtes contenant plus de 0,1 % de cendres.  
Si la pâte à examiner contient plus de 0,1 % de cendres, déterminer la teneur en cendres de la fraction insoluble dans la solution d'hydroxyde de sodium. Calculer la valeur R par rapport à la pâte exempte de cendres, et à la fraction insoluble exempte de cendres.

## Remarque n° 5

Pâtes sèches difficiles à débiter.  
Dans certains cas, par exemple, pour les pâtes de paille, il est utile de n'ajouter initialement que 15 ou 20 ml de solution d'hydroxyde de sodium à la pâte pour faciliter le débilage. La seconde addition de solution d'hydroxyde de sodium doit alors être respectivement de 30 ou 35 ml.

## Remarque n° 6

Influence de la température.  
La solubilité dans la solution d'hydroxyde de sodium à 18 % n'est pas affectée par des variations de température de quelques degrés. Pour cette raison la température peut être maintenue à 20 °C ± 1 °C.  
La solubilité dans la solution d'hydroxyde de sodium de concentration plus faible (par exemple à 10 %) dépend beaucoup plus de la température. Pour cette concentration, la température du mélange devra être maintenue à 20 °C ± 0,2 °C.

## Remarque n° 7

La valeur (100 - R) pour les pâtes contenant moins de 0,1 % de cendres et de matières autres que glucidiques, est voisine de la valeur (S) donnée par la méthode de solubilité des pâtes dans les solutions d'hydroxyde de sodium. (Selon la norme NF T 12-021).

## DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN CALCIUM

Méthode titrimétrique à l'EDTA  
et méthode par absorption  
d'absorption atomique de l'uranium

NF

T 12-023

Mars 1967

## CARACTÉRISTIQUES

## AVERTISSEMENT

Les méthodes spécifiées dans la présente norme prévoient l'emploi de produits chimiques corrosifs et de gaz qui peuvent former des mélanges explosifs avec l'air. S'assurer que les mesures de sécurité nécessaires ont été prises.

## INTRODUCTION

A l'issue d'un examen de la présente norme, celle-ci est en concordance technique avec le projet de norme ISO DIS 777.  
Dans la norme NF T 12-023 de 1967, une méthode de titre métrique était spécifiée pour la détermination de la teneur en calcium de la pâte. Cependant, en pratique, de telles déterminations sont fréquemment effectuées par application d'un mode opératoire par absorption atomique lorsque l'on dispose de l'équipement approprié. Il est donc possible de réaliser des essais comparatifs sans avoir à faire des résultats, les résultats obtenus par les deux méthodes, la présente norme, auront les mêmes caractéristiques sur l'utilisation d'un appareil à spectrométrie calcium sur l'utilisation d'un appareil à spectrométrie par absorption atomique de l'uranium comme second mode opératoire possible.

## 1 Objet et domaine d'application

La présente norme spécifie deux méthodes de détermination de la teneur en calcium de la pâte à savoir :  
une méthode titrimétrique à l'EDTA (méthode A),  
une méthode par spectrométrie d'absorption atomique de l'uranium (méthode B).

Ces deux méthodes sont applicables à toutes les sortes de pâtes.

## 2 Références

NF T 12 011 - Cellulose — Détermination de la teneur en matières sèches des pâtes -

NF T 12 027 - Cellulose — Détermination de la teneur en cendres initiales -

## 3 Méthode A : Méthode titrimétrique à l'EDTA

## 3.1 Principe

La détermination de la teneur en calcium dans la pâte est effectuée par titrage de la solution d'essai avec une solution titrée de Na<sub>2</sub>EDTA, à un pH supérieur à 12, en présence d'un indicateur approprié, les autres ions étant masqués par la triéthanolamine.

Préparée par décision du 1967 07 01 pour permettre elle-même de 1967 03 01

à partir de 1967 07 26 pour le journal officiel de 1967 06 30

Norme B1446

NF T 12 023 1<sup>re</sup> tirage 82 02

Cellulose Determination of the calcium content — EDTA titrimetric method and flame atomic absorption spectrometric method

Zellulose Bestimmung des Calciums im Cellulose — Titrimetrisches Verfahren mit EDTA und atomabsorptionsspektrometrisches Verfahren

3º TRABALHO - Determinação da perda à soda a 7,2% em massa,  
segundo a NF T 12-003 de Março de 1953.

TÉCNICA

- Preparar, à mão, pequenos pedaços de pasta a partir da folha de amostra.
- Determinar a sua humidade.
- Pesar na balança analítica 2 g de pasta.
- Desintegrar esta pasta no triturador existente no laboratório, com 60 ml de água destilada.
- Transferir a suspensão para um balão de duas tubuladuras.
- Lavar o triturador com 10 + 10 ml de água destilada e reunir estas suspensões ao conteúdo do balão.
- Juntar a este 30 ml de solução de NaOH a 7,2%.

NOTA: Todos os volumes devem ser medidos com uma pipeta ou uma bureta

- Agitar rapidamente e munir o balão de reguladores de ebulição, de um condensador de serpentina e de um termómetro.
- Mergulhar o balão num banho de óleo e aquecer.
- Durante a ebulição controlar a temperatura de forma a que no interior do balão ela se mantenha entre 99°C e 100°C.
- Prolongar o aquecimento durante 3 h, iniciando a contagem do tempo no momento em que o balão é colocado no banho.
- Pesar um cadinho filtrante nº 3 e montá-lo sobre um kitasato ligado a uma trompa de água.
- Retirar o balão do banho e com cuidado verter o seu conteúdo sobre o cadinho filtrante.
- Filtrar o mais rapidamente possível e começar a lavar com água destilada assim que o nível da solução alcalina aflorare as fibras.

NOTA: As fibras não devem contactar com o ar durante as lavagens.

- Lavar o balão com água destilada até lhe retirar todas as fibras.
- Lavar o resíduo celulósico com:
  - 1 - 500ml de água destilada
  - 2 - 2ml de ác. acético glacial diluído em 50ml de água dest.
  - 3 - 500ml de água destilada.

- Levar o cadinho filtrante à estufa a 100°C - 105°C, durante 6 h.
- Arrefecer o cadinho no excicador e pesá-lo.
- Levar à estufa por períodos de 1 h e pesar, alternadamente, até que a variação de massa seja inferior a 0,1 % da massa do resíduo celulósico.

### CÁLCULOS

Sejam E - a massa da toma de ensaio (g)

H - a humidade determinada sobre outra toma de ensaio (%)

m - a massa do resíduo seco (g).

A perda à soda a 7,2 % é igual a :

$$\left( E - \frac{E H}{100} - m \right) \times \frac{100}{E - \frac{E H}{100}}$$



AVANT-PROPOS

La perte à la soude à 7,2 % en masse, à 100° C, est souvent désignée sous le nom d'indice de MAHOOD et parfois sous celui d'indice de potasse ou d'indice alcalin (\*).

C'est une méthode conventionnelle, comme la détermination de l'x cellulosique; elle donne cependant des renseignements différents, car l'attaque de la cellulose est plus énergique. On constate qu'une relation linéaire existe dans la perte à la soude et l'x cellulosique pour des celluloses de même nature, par exemple des linters blancs, mais qu'en général il n'existe pas de relation entre ces deux mesures pour des celluloses de natures différentes.

Cette méthode étant conventionnelle, le mode opératoire a une très grande importance.

Les facteurs les plus importants sont :

— la température,  
— l'état de dispersion de la cellulose dans la solution alcaline qui doit être aussi parfait que possible, le mode de lavage des fibres après attaque.

Par contre, le séchage de la prise d'essai, de petites variations dans la durée de chauffage (moins de dix minutes) et dans la concentration en soude ont moins d'importance.

OBJET DE LA NORME

La présente norme a pour objet la description d'une méthode de mesure de la résistance des celluloses, principalement des celluloses blanches, à l'action d'une solution de soude à 100° C.

DOMAINE D'APPLICATION

Elle s'applique aux celluloses blanches pour transformation chimique, aux pâtes papetières à haute teneur en cellulose et aux pâtes raffinées désintégrables dans l'eau.

Elle ne s'applique pas aux matières premières végétales, aux pâtes mécaniques et aux pâtes écruës.

PRINCIPE

Déterminer la perte de masse de la matière première cellulosique par attaque au moyen d'une solution de soude à 7,2 % en masse (ou d'une solution de potasse à 10 % en masse) à 100° C.

Il y a dissolution des chaînes courtes de cellulose et d'une grande partie des fractions non-cellulosiques (lignine, hémicelluloses, etc...).

RÉACTIFS

- 1 — Solution de soude (hydroxyde de sodium) à 257 g ± 2 g au litre à 20 °C.
- 2 — Acide acétique cristallisable.

APPAREILLAGE

- Ballon à col court et large et fond rond de 250 cm<sup>3</sup>, NF B 35-005.
- Agitateur (voir fig. 1, page 3).
- Bouchon de caoutchouc s'adaptant sur le ballon, et traversé par un tube de verre de 10 mm de diamètre et 1 m de long, servant de réfrigérant.
- Creuset filtrant en verre fritté (porosité 40 à 90 µ).
- Étuve à 100°-105° C.
- Bain-marie électrique ou à gaz avec thermomètre à contact.
- Exsiccateur.
- Balance permettant d'apprécier le milligramme.

(\*) M. LANDON (Mém. des Poudres).

Homologuée  
le 31 mars 1953  
J.O. du 10-6-53.

ÉCHANTILLONNAGE

L'échantillonnage est effectué conformément à la norme NF T 12 — ... « Échantillonnage des pâtes en vue des essais chimiques » (en préparation).

MODE OPÉRATOIRE

Prise d'essai

a) Matières premières sous forme divisée (linters, déchets de textiles, pâtes en bouvre...). Effectuer les dosages sur un échantillon moyen préparé à partir de petites pincées prises à divers endroits de la masse dont on dispose et mélangés avec soin.

b) Pâtes en feuilles. Utiliser des bandes de pâtes de 10 mm de large prélevées sur l'échantillon. Les déchirer à la main en morceaux de 5 à 10 mm de côté et les mélanger soigneusement.

La prise d'essai sur laquelle l'analyse doit être effectuée, n'est pas séchée à l'étuve.

L'humidité est mesurée sur une prise d'essai séparée, conformément à la norme NF — 12 — ... « Détermination de l'humidité en vue des essais chimiques » (en préparation).

Peser, à 1 mg près, environ 2 g de cellulose sèche à l'air et les introduire dans le ballon; lorsqu'il s'agit d'une pâte en feuilles, verser 60 cm<sup>3</sup> d'eau distillée. Monter l'agitateur sur le ballon, l'hélice plongeant à mi-profondeur du liquide. La faire tourner pendant quinze minutes à raison de 700 à 800 tours à la minute. Retirer l'agitateur et le rincer avec 10 cm<sup>3</sup> d'eau distillée. Ajouter 30 cm<sup>3</sup> de la solution de soude (1).

Lorsqu'il s'agit d'une matière première en bouvre, il est inutile d'agiter; verser directement sur la cellulose 70 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, puis ajouter 30 cm<sup>3</sup> de la solution de soude (1).

Tous les volumes seront mesurés à la pipette ou à la burette.

Agiter rapidement et munir le ballon du tube réfrigérant.

Plonger le ballon jusqu'au col dans le bain-marie fermé par un couvercle et maintenu à l'ébullition. Contrôler pendant l'essai que la température reste comprise entre 99° C et 100° C à l'intérieur du ballon. Prendre comme origine des temps le moment où le ballon est mis au bain-marie.

La durée totale du chauffage est de trois heures, y compris les quinze minutes environ que demande la montée en température.

Retirer le ballon. Verser son contenu sur un creuset filtrant en verre fritté (porosité 40 à 90 µ) taré. Filtrer aussi rapidement que possible et commencer à passer l'eau de lavage quand le niveau de la solution alcaline affleure les fibres. Prendre soin de ne pas laisser les fibres au contact de l'air pendant les lavages.

Laver le ballon pour entraîner toutes les fibres; rincer le résidu cellulosique sur filtre avec 500 cm<sup>3</sup> d'eau distillée puis 2 cm<sup>3</sup> d'acide acétique cristallisable (2) dilués dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau et enfin 500 cm<sup>3</sup> d'eau distillée.

Sécher dans une étuve à 100°-105° C pendant six heures, laisser refroidir dans un exsiccateur et peser à 1 mg près. Remettre à l'étuve pendant une heure et s'assurer que la variation de masse est inférieure à 0,1 % de la masse du résidu cellulosique. Dans le cas contraire, poursuivre la dessiccation par l'action d'une heure jusqu'à ce que cette condition soit remplie.

EXPRESSION DES RÉSULTATS

Solent E la masse en grammes de la prise d'essai

H % l'humidité déterminée sur une autre prise d'essai

m la masse en grammes du résidu sec.

La perte à la soude à 7,2 % est égale à :

$$\left( E - \frac{EH}{100} - m \right) \times \frac{100}{E - 100}$$

ou  $100 \left( 1 - \frac{100m}{E - EH} \right)$

4º TRABALHO - ALFA, BETA E GAMA CELULOSES NA PASTA

segundo a norma TAPPI T 203 OS-61

A pasta de celulose é constituída por duas fracções principais de carboidratos, definidos arbitrariamente: a fracção  $\alpha$ -celulose de alto peso molecular, que fica quando uma mistura de pasta e uma solução de hidróxido de sódio a 8,3% é filtrada depois das fibras terem aumentado previamente de volume numa solução de hidróxido de sódio a 17,5%, e a fracção das hemiceluloses que é constituída por substâncias de cadeia curta que se dissolveram.

A fracção das hemiceluloses podem ser divididas posteriormente em  $\beta$  e  $\gamma$  celuloses.

A divisão da pasta nestas três fracções é um processo totalmente empírico inventado por CROSS e BEVAN em 1897 e que tem sido usado desde então para definir  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  celuloses.

A pasta é tratada durante 45 minutos com uma determinada quantidade duma solução de hidróxido de sódio a 17,5%.

A concentração do hidróxido de sódio é então reduzida a 8,3% e a mistura tratada novamente durante 30 minutos por esta solução. A  $\alpha$ -celulose é separada por filtração através de um cadinho filtrante, lavada, seca e pesada.

A fracção ( $\beta + \gamma$ ) celuloses são determinadas volumetricamente numa aliquota do filtrado alcalino depois da oxidação com dicromato. Outra aliquota do filtrado alcalino é acidificada e filtrada e a fracção de  $\gamma$ -celulose (que fica no filtrado) é semelhantemente determinada.

NOTA 1

Este processo padrão para determinar a  $\alpha$ -celulose como algumas modificações para se conseguir melhor reprodutibilidade, mas que infelizmente provoca alteração dos resultados tem sido mantido sobretudo por razões históricas. O TAPPI Stand

T 235 m "SOLUBILIDADE DA PASTA EM NaOH" é superior a este método para caracterizar pastas e deve ser de preferência utilizado para especificação de pastas destinadas à venda e para medir o grau de adaptação da pasta a vários processos de dissolução.

#### NOTA 2

O processo é mais adaptado a pastas branqueadas algumas pastas não branqueadas podem resultar tão difíceis de filtrar que podem necessitar de um tratamento prévio pelo cloro ou holocelulose.

#### NOTA 3

Para a determinação da  $\alpha$ -celulose no papel ver TAPPI STANDARD T 429 m

#### APARELHOS

- 1 - BANHO MARIA 20,0  $\pm$  0,2°C, tamanho grande
- 2 - CADINHOS FILTRANTES forma baixa, com 30 ml de capacidade e resistentes aos alcalis, com o disco filtrante com uma porosidade grosseira (máximo nominal de porosidade 40-60 $\mu$ )
- 3 - FRASCOS DE SUCCÃO (KITASATOS) para cadinhos
- 4 - FRASCOS DE PESAGEM em vidro com tampa de modo a poderem conter os cadinhos filtrantes.
- 5 - VARETAS EM VIDRO PARA AGITAR com cerca de 7 polegadas de comprimento e com um dos extremos em forma de disco achatado com cerca de 1 cm de diâmetro.
- 6 - OUTRO EQUIPAMENTO proveta de 100 ml, gobelé de 250 ml, com um vidro de relógio para o cobrir, frasco volumétricos um de 100 ml e outro de 500 e matrizes de 250, 500 e 1.000 ml, pipetas de 10 e 50 ml, um cilindro de 250 ml graduado com uma rolha de vidro e papel de tornezol.

REAGENTES

- A - SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO  $17,5 \pm 0,1$  g de hidróxido de sódio por 100 g da solução. Dissolver uma quantidade de hidróxido de sódio sólido num peso igual de água destilada, tapar a solução e permitir que o carbonato suspenso fique depositado, o que pode demorar vários dias. Sifone ou decante o líquido claro sobrenadante e dilua com água destilada livre de  $\text{CO}_2$  até que o peso específico a  $20^\circ/4^\circ$  seja  $1,192 \pm 0,001$  (correção por  $^\circ\text{C} = 0,00051$ ). Verifique a diluição final por titulação com um ácido padrão. O conteúdo de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  da solução diluída não deve exceder 1 g/l.
- B - SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO 8,3 g de NaOH por 100 g de solução. Dilua outra porção de NaOH a 50% com água destilada livre de  $\text{CO}_2$  até uma densidade de  $1,090 \pm 0,001$  a  $20^\circ/4^\circ$ .
- C - ÁCIDO ACÉTICO 2N
- D - ÁCIDO SULFÚRICO CONC. (94 a 95% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  c/ d=1,84), reagente pró-análise, Também  $6\text{N}/\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- E - DICROMATO DE POTÁSSIO 0,4N 20 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  com 150 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. por litro. 10 75
- F - SOLUÇÃO DE TIOSSULFATO DE SÓDIO 0,1N ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) cuidadosamente standardizado.
- G - IODETO DE POTÁSSIO sólido KI - reagente pró-análise
- H - SOLUÇÃO DE AMIDO 0,5% OU PÓ DE TIODENO

AMOSTRAS PARA OS TESTES

Obtenha uma amostra que seja representativa do lote inteiro que quer testar, pesando pelo menos 10 g. Se a amostra estiver na forma de folha separe-a e então rasgue-a em bocados com aproximadamente 5 a 10 mm de lado.

Não corte com tesouras nem use triturador.

Espalhe os bocados rasgados num tabuleiro aberto ao ar (dentro do laboratório) pelo menos 24 horas, para alcançar um conteúdo de humidade uniforme. Tome na mesma altura amostras compostas para a determinação da humidade e da celulose.

PROCESSO

**ESTT**  
**CELULOSE E PAPEL**

A - α-CELULOSE

Durante o processo mantenha as soluções de NaOH (hidróxido de sódio), água destilada e ácido acético à temperatura de 20°C ± 0,2°C, isto é feito convenientemente colocando-as em balões; e mantendo-os num banho de água. A água usada na lavagem final do resíduo de α-celulose, contudo, não precisa de ser exactamente a 20°C.

Aqueça o cadinho de vidro filtrante e o frasco de pesagem numa estufa a 105°C ± 3°C até peso constante ( $\bar{+}$  0,5 mg coloque o cadinho dentro do frasco e feche-o hermêticamente.

Arrefeça num excicador durante uma hora ou mais. Abra um pouco a tampa do frasco para que a pressão no interior do frasco se iguale à exterior e pese com a aproximação até aos miligramas. Pese com a aproximação de 5 mg ou menos, o equivalente a aproximadamente 3 g de pasta anidra. Na mesma altura, pese outra porção e determine a quantidade exacta de humidade de acordo com a norma TAPPI T 412 m ou T 484 m.

Transfira a amostra que se destina ao tratamento de alcáli para um gobelé de 250 ml que deve estar num banho-maria Rigorosamente meça 75 ml de uma solução de hidróxido de sódio a 17,5% para uma proveta a 20°C. Molhe a pasta com 15 ml da solução de NaOH e macere suavemente com a vareta de vidro achatada, durante 1 minuto, junte mais 10 ml e mexa 45 segundos, então volte a juntar mais 10 ml e mexa durante 15 segundos; assim sendo feito ao fim de 2 minutos juntaram-se 35 ml de NaOH que formou uma papa livre de bocados grandes (pedaços de pasta por desintegrar) com uma quantidade mínima de maceração.

Agite a mistura e deixe repousar durante 3 minutos. Sem tirar o matraz do banho-maria, junte mais 10 ml da solução de NaOH e mexa com a vareta de vidro achatada, durante mais 10 minutos, no intervalo deste tempo, junte os 30 ml da solução de NaOH restantes em porções de 10 ml, respectivamente aos 2,5 , 5 e 7,5 minutos.

Ao fim do período de 10 minutos, sem retirar a varet cubra o gobelé com um vidro de relógio e deixe a mistura no banho-maria mais 30 minutos. Ao fim de um tempo total de 45 minutos, após ter junto a primeira porção de NaOH. Então junte 100 ml de água destilada à temperatura de 20°C; rápida e cuidadosamente mexa e deixe a mistura diluída no banho-maria num período adicional de 30 minutos, correspondendo a um período total de 75 minutos em contacto com o NaOH.

#### NOTA

O contacto com a solução de NaOH a 8,3% resultante da diluição, na qual uma pequena porção da amostra que está a ser tratada é bastante solúvel, tem sido prolongada a fim de evitar dúvidas sobre a quantidade desta fração que é efectivamente dissolvida depois da diluição.

Decantar o conteúdo para dentro do cadinho filtrante tarado e colocar este sobre o Kitasato que deve estar limpo. Se se observarem fibras suspensas no filtrado, volte a passar o filtrado por cima da celulose que atapeta o cadinho filtrante até que se deixe de ver as fibras suspensas no filtrado.

Lave o gobelé e o resíduo com 25 ml de NaOH a 8,3% à temperatura de 20°C e transfira quantitativamente todas as fibras para o cadinho.

Durante a filtração, conserve sempre a almofada de celulose coberta com solução para evitar a passagem de ar através da almofada de pasta.

Lave o resíduo filtrado usando 5 porções de 50 ml cada de água destilada a 20°C. Ponha à parte o filtrado (que deverá ser inferior a 500 ml) para as determinações de  $\beta$  e  $\gamma$ -celuloses

#### NOTA

Admite-se que o processo de filtração demora 5 minutos. Se é difícil a filtração da pasta, demorando mais que 5 minutos diminua o tempo de 30 minutos estabelecido para as amostras subsequentes desta pasta conforme as circunstâncias.

Coloque outro kitasato em posição e lave o resíduo no cadinho com uma quantidade adicional de 400 ml de água destilada, desprezando o filtrado.

Desligue o tubo de sucção, encha o cadinho com uma solução de ácido acético 2N à temperatura de 20°C e deixe o resíduo embeber-se nesta solução durante 5 minutos. Ao fim de 5 minutos remova o ácido acético ligando novamente a sucção e lave o resíduo com água que não precisa de estar à temperatura de 20°C, até o resíduo estar livre do ácido, o que é indicado pelo papel de tornezol.

Limpe exteriormente o fundo e os lados do cadinho com uma toalha seca e coloque-o numa estufa à temperatura de  $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$  juntamente com o frasco de pesagem. Seque até peso constante; então arrefeça e pese no frasco de pesagem como antes. Evite aquecimento prolongado porque depois de atingir um mínimo pode ocorrer um aumento de peso.

Calcule a  $\alpha$ -celulose como uma percentagem, baseando-se na pasta anidra.

#### CORRECÇÃO PARA CINZAS E LIGNINAS

Corrija os resultados relativos a pastas com cinzas apreciáveis e pastas não branqueadas, considerando o conteúdo de cinzas e ligninas. Conforme as normas TAPPI T 222m e T 211 (respeccivamente).

Subtraia essas quantidades ao peso encontrado para a  $\alpha$ -celulose para obter o valor correcto.

#### B - BETA E GAMA CELULOSES

Transfira quantitativamente o filtrado alcalino do kitasato para um balão volumétrico de 500 ml e leve-o até à marca juntando água destilada. Agite a mistura.

Determine a quantidade de celulose dissolvida na solução alcalina por oxidação com uma solução de dicromato como se segue:

Com uma pipeta transfira 50 ml do filtrado para um matraz de 500 ml. Junte 10 ml da solução de  $K_2Cr_2O_7$  0,4N e seguidamente com cuidado, 90 ml de  $H_2SO_4$  concentrado. Se o  $H_2SO_4$  tem uma concentração mais baixa que 94%, a temperatura não atingirá a requerida ( $125^\circ$  a  $130^\circ C$ ) durante a oxidação.

Ande à roda com o matraz para misturar e aplique calor para manter a temperatura da solução a  $127^\circ C \pm 2^\circ C$ , durante um período de 10 minutos para se completar a oxidação.

A adaptação dum sistema de refluxo ao matraz é desejável. Arrefeça o matraz até à temperatura ambiente e transfira quantitativamente a solução para um matraz de 1 litro usando 500 ml de água destilada.

Junte aproximadamente 2 g de KI sólido, ande à roda com o matraz para dissolver e deixe repousar a mistura durante 5 minutos. Titule com uma solução de  $Na_2S_2O_3$  0,1N juntando o indicador de amido perto do ponto final, quando a cor amarela do iodo estiver prestes a desaparecer. O ponto final ocorre quando a cor azul escuro da solução passar a um verde claro.

Faça uma titulação a branco substituindo o filtrado por uma porção de 50 ml de NaOH a 0,5N, usando aproximadamente a mesma temperatura e tempo para completar a titulação.

Calcule a percentagem de "Beta + Gama" - celulose como se segue:

$$\frac{(V_2 - V_1) \times N \times 6,85}{W}$$

W

onde:

$V_1$  = volume de  $Na_2S_2O_3$  consumido na titulação do filtrado em mililitros.

$V_2$  = volume de  $Na_2S_2O_3$  consumido na titulação do ensaio a branco em mililitros.

N = normalidade da solução de  $Na_2S_2O_3$

W = peso da pasta anidra utilizada em gramas (= 3,0g)

6,85 = quantidade de celulose em miligramas, correspondente a 1 miliequivalente (me) de  $K_2Cr_2O_7$



NOTA 1

Teòricamente 1 *mg* de  $K_2Cr_2O_7$  corresponde a 6,75 mg da celulose ou polioses, mas debaixo das condições menos ideais de oxidação, como as que estão descritas em cima, 1 *mg* corresponde a 6,85 mg.

NOTA 2

Alternativamente em vez de KI e  $Na_2S_2O_3$  na titulação depois de arrefecer a amostra oxidada à temperatura ambiente, juntar 2 a 4 gotas de indicador de ferroína e titule com uma solução recentemente standardizada de sulfato ferroso amoniacal 0,1N até uma cor purpúrea. No cálculo de cima  $V_1$  e  $V_2$  representarão os volumes de sulfato ferroso usados na amostra e no ensaio a branco respectivamente.

Um titulador electrométrico é preferível para esta titulação.

NOTA 3

Se o conteúdo de  $\alpha$ - celulose é inferior a 91%, não há dicromato suficiente nos 10 ml da solução de 0,4N para oxidar a celulose existente nos 50 ml da aliquota de  $\beta$  e  $\gamma$ - celulosas, tomada originalmente do matraz de 500 ml.

Use 25 ml de aliquota e 25 ml de NaOH a 0,5N para a titulação do ensaio a branco para que deste modo se mantenha constante a razão entre o ácido e a solução total.

GAMA - CELULOSE

Transfira exactamente 190 ml do filtrado alcalino original para um cilindro graduado de 250 ml com rolha de vidro Junte algumas gotas de alaranjado de metilo e encha com  $H_2SO_4$  6N até à marca de 240 ml.

Arrolhe a proveta e inverta-a várias vezes para misturar a solução. Ajuste a reacção ácida se necessário por adição posterior de  $H_2SO_4$ .

Depois de arrefecer, dilua à marca de 250 ml com água destilada, misture e deixe ficar à temperatura ambiente até que a  $\beta$ -celulose tenha assentado. Isto normalmente requiere 16 horas. (*Côr branca em Solução Cór de Rose.*)

Cuidadosamente decante a solução limpida através de um papel de filtro de pregas seco para dentro de um gobelé de 250 ml, desprezando os primeiros 50 ml. Determine a  $\gamma$ -celulose no filtrado por oxidação de 50 ml deste filtrado com 10 ml de  $K_2Cr_2O_7$  como foi descrito acima para a  $\beta$  mais  $\gamma$ -celuloses. Faça um ensaio a branco, substituindo os 50 ml do filtrado por 50 ml de NaOH a 0,5N.

Calcule a gama-celulose como uma percentagem em pasta anidra como se segue:

$$\gamma\text{-celulose} = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 6,85 \times 1,316}{W}$$

onde 1,316 é o factor da alíquota e os outros simbolos são como os anteriores.

O cálculo da percentagem de  $\beta$ -celulose é feito pela diferença entre este resultado ( $\gamma$ -celulose) e o resultado da " $\beta + \gamma$ " - celuloses.

### RELATÓRIO

Exprima as percentagens em pasta anidra da  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  celuloses com uma aproximação até 0,1%.

Se a pasta não foi branqueada, diga se os resultados foram corrigidos de lignina e cinzas.

### INFORMAÇÕES ADICIONAIS

1 - A fase de diluição que se segue ao inchamento da amostra com o NaOH a 17,5%, tem tido uma influência perturbadora na reprodutibilidade. Diluição da papa com um igual volume de água como se descreveu na norma T 203 anterior a 1958, tem sido largamente aplicada. O grau de solubilidade da

**ESTT**  
**CELULOSE E PAPEL**

amostra é muito sensível à variação de condições na zona da concentração de NaOH resultante (9,4%). Por consequência maior diluição de água foi especificada em T 203 m-58 para reduzir a concentração de NaOH para a presente 8,3%.

Também o inchamento e as fases de diluição foram descritas com maior pormenor.

2 - As alterações principais desta norma relativamente à T 203 m-58 são:

- a) mais pormenores sob a adição da NaOH a 17,5%
- b) aquecimento durante a oxidação da celulose pelo  $K_2Cr_2O_7$
- c) indicação de um processo para a determinação do factor equivalente da celulose se se desejar.

Tentative Standard—19  
 Revised—19  
 Official Standard—19  
 Corrected—19  
 Corrected—19  
 Corrected—19  
 Corrected—19  
 Tentative Standard—19

# ALPHA-, BETA-, AND GAMMA-CELLULOSE IN PULP

Cellulose pulp consists of two arbitrarily defined main carbohydrate fractions: the alpha fraction of high molecular weight that is insoluble in sodium hydroxide of mercerizing concentration (17.5%), and the hemicellulose fraction which consists of short-chain material that dissolves. The hemicellulose fraction can be further subdivided into beta and gamma-cellulose.

The division of the pulp into these three fractions is a highly empirical procedure originally devised by Cross and Bevan in 1897, and which has been used since to define alpha-, beta-, and gamma-cellulose.

The pulp is treated with a definite amount of 17.5% NaOH solution for 45 minutes. The concentration of the sodium hydroxide is then reduced to 8.3% and the mixture is treated for another 30 min. The alpha-cellulose is separated by filtration through a filter crucible, washed, dried, and weighed.

The total beta- plus gamma-fraction is determined volumetrically in an aliquot of the alkaline filtrate, after oxidation with dichromate. Another aliquot of the alkaline filtrate is acidified, filtered, and the gamma-fraction (that which remains in the filtrate) is similarly determined.

*Notes:* (1) This standard, with some revisions, is being preserved for historical reasons. TAPPI Standard T 235 m, Solubility of Pulp in Sodium Hydroxide, is superior to this method for characterizing pulps and should be preferably used for purchase specifications and for measuring the suitability of pulps for various dissolving processes.

(2) The procedure is best suited to bleached pulps. Some unbleached pulps may prove so difficult to filter that they may require a prior chlorite or holocellulose treatment.

(3) For the determination of alpha-cellulose in paper, see TAPPI Standard T 429 m.

## APPARATUS

1. *Constant Temperature Water Bath*, at  $20.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ ., large size.

2. *Filtering Crucibles*. 50 ml., alkali resistant with fritted disk of medium porosity (nominal maximum pore size 10-15 microns).

3. *Suction Flask*, for crucibles.

\*Previous title: Alpha-Cellulose in Pulp.  
 \*This revised method has been approved as a Tentative Standard by the Standards Committee.

Your comments and suggestions on this procedure are earnestly requested and should be sent to the Technical Secretary, TAPPI, 360 Lexington Ave., New York 17, N. Y.

4. *Glass Stopped Weighing Bottles*, large enough to hold the filtering crucibles.

5. *Glass Stirring Rods*, having a length of about the height of a 250-ml. beaker with one end flattened to a disk about 1 cm. diam.

6. *Other Equipment*: 100-ml. graduate, 250-ml. beakers with watchglass covers, 100 and 500-ml. volumetric flasks, 10-ml. pipet, litmus paper.

## REAGENTS

A. *Caustic Soda Solution*. 17.5% NaOH. Dissolve a quantity of solid sodium hydroxide in an equivalent weight of water, and allow the impurities to settle. Decant the clear supernatant liquid, and dilute with CO<sub>2</sub>-free distilled water until the specific gravity at  $20^\circ/4^\circ$  is  $1.192 \pm 0.001$  (correction per  $^\circ\text{C}$ .—0.00051). This solution contains  $17.5 \pm 0.1$  grams of NaOH per 100 grams of solution.

B. *Caustic Soda Solution*. 8.3% NaOH. Dilute another portion of 50% NaOH with CO<sub>2</sub>-free distilled water to a sp. gr. at  $20^\circ/4^\circ\text{C}$ ., of  $1.090 \pm 0.001$ .

C. *Acetic Acid*. 2 N CH<sub>3</sub>COOH.

D. *Concentrated Sulfuric Acid*. 94-95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sp. gr. 1.84), reagent grade.

E. *Sulfuric Acid*. 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

F. *Potassium Dichromate Solution*. 0.4 N. 2 grams K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, with 150 ml. conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, per liter.

G. *Sodium Thiosulfate Solution*. 0.1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> accurately standardized.

H. *Potassium Iodide*. Solid KI, reagent grade.

I. *Starch Solution*. 0.5% (or thiodene).

## TEST SPECIMEN

Obtain a sample of pulp weighing at least 10 grams which is representative of the entire lot being tested. in sheet form, split, then tear it into pieces approximately 5 by 5 mm. Do not cut with a pair of scissors nor use a grinder. Spread the torn pieces on a tray open to laboratory air for at least 24 hr. to attain uniform moisture content in the specimens for the moisture and alpha-cellulose determinations.

## PROCEDURE

### A. Alpha-Cellulose

During the procedure, keep the sodium hydroxide solutions, distilled water, and acetic acid at  $20.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ .; conveniently done by placing them in flasks held in the water bath. However, the water used for the final rinse of the alpha-cellulose residue need not be exactly  $20^\circ\text{C}$ .

Heat the fritted glass crucible and weighing bottle in the oven at  $105 \pm 3^\circ\text{C}$ . to constant weight, place the crucible in its bottle and stopper tightly. Cool in a desiccator for an hour or more. Loosen the cover of the bottle momentarily to equalize the pressure and weigh to the nearest mg.

Weigh to the nearest milligram the equivalent of 3.0 grams of moisture-free pulp. At about the same time, weigh another portion and determine its exact moisture content according to T 208 m or T 421 m. Transfer the specimen for the alkali treatment to a 250-ml. beaker in the water bath. Accurately measure 75 ml. of the 17.5% NaOH solution into a graduate at  $20^\circ\text{C}$ . Add 35 ml. to the specimen, stir with the glass rod and leave it for 5 min. Without removing the beaker from the bath, add an additional 10 ml. of the NaOH solution and macerate the mixture with the flattened stirring rod for a total of 10 min., meanwhile adding the remaining 30 ml. of the NaOH solution in 10-ml. portions, after 2.5, 5, and 7.5 min. At the end of the 10 min., without removing the stirring rod, cover the beaker with a watch glass and leave the mixture in the water bath for 30 min., a total of 45 min. after adding the first portion of sodium hydroxide. Then add 100 ml. of distilled water at  $20^\circ\text{C}$ .; quickly and thoroughly mix and leave the diluted mixture in the water bath for a total period of 30 min.

*Note:* Contact with the 8.3 percent NaOH, in which a small portion of the treated specimen is quite soluble, has been lengthened in order to avoid the uncertainty as to how much of this fraction is inadvertently dissolved during the dilution step.

Pour the contents into the tared fritted crucible on a clean suction flask. Rinse the beaker and residue with 25 ml. of 8.3% NaOH solution at  $20^\circ\text{C}$ . and quantitatively transfer all the fibers to the crucible. Wash the filtered residue, using five 50-ml. portions of distilled water at  $20^\circ\text{C}$ . Set aside the filtrate (which should be less than 500 ml.) for the determination of beta and gamma-cellulose.

*Note:* It is assumed that the filtering procedure will occupy about 5 min. If the pulp is difficult to filter, taking over 5 min., decrease the 30-min. standing time for subsequent specimens of that pulp accordingly.

Wash the residue in the crucible with an additional 400 ml. of distilled water, discarding the filtrate. Disconnect the suction tube, add 40 ml. of 2 N  $\text{CH}_3\text{COOH}$  at  $20^\circ\text{C}$ . and allow the residue to soak for 5 min. Reapply the suction and draw off the acetic acid. Wash the residue with water until it is free from acid, as indicated by litmus paper.

Wipe the bottom and sides of the crucible with a dry towel and place it in an oven at  $105 \pm 3^\circ\text{C}$ . along

with its weighing bottle. Dry to constant weight then cool and weigh in its weighing bottle as before.

Calculate the alpha-cellulose as a percentage, based on the moisture-free pulp.

### Correction for Ash and Lignin

Correct results from those with appreciable ash, and from unbleached pulps for their ash and lignin contents according to T 222 m and T 211 m, respectively. Subtract these quantities from the weight of the alpha-cellulose to obtain the corrected weight.

### B. Beta- and Gamma-Cellulose

Quantitatively transfer the alkaline filtrate from the suction flask to a 500-ml. volumetric flask, make up to the mark with distilled water, and mix.

Determine the cellulose dissolved in the alkali by oxidation with the dichromate solutions as follows:

With a pipet, transfer 10 ml. of the filtrate to a 125-ml. conical flask. Add 10 ml. of 0.4 N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  and then carefully, 30 ml. of conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . If the sulfuric acid is of lower concentration than 94%, the temperature during the oxidation will not become high enough; it should reach 125 to  $130^\circ\text{C}$ . Swirl to mix, and allow the solution to remain hot for 10 min. to oxidize. Cool the flask to room temperature and quantitatively transfer the solution to a one-liter conical flask, using 500 ml. of distilled water. Add approximately 2 grams of solid KI, swirl to dissolve, and allow it to stand for 5 min. Titrate with the 0.1 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  solution, adding the starch or thiodene indicator near the end point when the yellow color of the iodine has nearly disappeared. The end point occurs when the color of the solution changes from deep blue to light green. Make a blank titration substituting a 10-ml. portion of the 0.5 N NaOH for the filtrate, and using approximately the same temperature and time to complete the titration. Calculate the percentage of beta-plus gamma-cellulose as:

$$\frac{(V_2 - V_1) \times N \times 6.85 \times 5}{W}$$

where

$V_1$  = ml. of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  consumed in the titration of the filtrate

$V_2$  = ml. of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  consumed in the titration of the blank

$N$  = normality of the  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  solution

$W$  = moisture-free weight of the pulp used

5 = aliquot factor

6.85 = mg. of cellulose corresponding to 1 milliequivalent of  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

*Notes:* (1) Theoretically 1 milliequivalent of  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  corresponds to 6.75 mg. of cellulose or polyoses, but under the less ideal conditions of the oxidation described above, 1 milliequivalent corresponds to 6.85 mg.

(2) Alternatively, in place of the KI and  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  titration, after cooling the oxidized specimen to room temperature, add 2 to 4 drops of ferroin indicator and titrate with a freshly standardized 0.1 N solution of ferrous ammonium sulfate to a purple color. In the calculation above,  $V_1$  and  $V_2$  will represent the volumes of ferrous ammonium sulfate used for the specimen and blank, respectively.

C. Gamma-Cellulose

Transfer exactly 75 ml. of alkaline filtrate to a 100-ml. volumetric flask. Acidify with 20 ml. of 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and, after cooling, dilute to the mark with distilled water, mix, and let stand at room temperature until the beta-cellulose has settled. This usually requires 16 hr.

Carefully decant through a dry folded filter paper into a dry 250-ml. beaker, discarding the first 50 ml. Determine the gamma-cellulose in the filtrate by using a 10-ml. portion with the dichromate oxidation as described above for the beta- plus gamma-cellulose. Make a blank test substituting 10 ml. of the 0.5 N NaOH for a portion of the filtrate.

Calculate the gamma-cellulose as a percentage of the moisture-free pulp as:

$$\frac{(V_2 - V_1) \times N \times 6.85 \times 6.666}{W}$$

6.666 is the aliquot factor. Calculate the percentage of beta-cellulose by difference.

REPORT

Report the alpha-, beta-, and gamma-cellulose as per-

centages of moisture-free pulp, to the nearest 0.1%, and if the pulp is unbleached, state whether or not the results are corrected for lignin and ash.

ADDITIONAL INFORMATION

1. The principal changes in this revision are: (1) grinding is eliminated as a means of sample preparation, (2) the 17.5% NaOH is diluted to 8.3 instead of "with an equal volume of water," (3) the slurry at 8.3% NaOH, is held for 30 min. instead of filtering at once and, (4) procedures for the determination of beta- and gamma-cellulose are added.

2. Related methods are: ASTM D 558-42, Swedish APPE Methods, CCA 7, and CCA 10 (which specifies titration with 0.1 N ferrous ammonium sulfate).

REFERENCES

Report of Division of Cellulose Chemistry of the American Chemical Society, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 1: 52 (1929).

Doree, C., "The Methods of Cellulose Chemistry," 2nd ed., page 363, D. Van Nostrand Co., New York, 1947.

### 5º TRABALHO

DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE COBRE EM PASTAS  
( segundo a norma francesa NF T 12-004 de Abril de 1960 )

#### Método Experimental

#### Método I ou método de Braidy

Este método é reservado a materiais celulósicos cujo índice de cobre seja inferior a 1 , como por exemplo nas pastas branqueadas.

- Pesar numa balança técnica cerca de 5 g de pasta branqueada.

- Desintegrar em solução aquosa , utilizando um triturador vulgar.

- Filtrar através de um funil de Buchner e secar entre duas folhas de papel mata-borrão.

- Pesar 2.5 g desta pasta numa balança analítica.

- Determinar a humidade da pasta utilizando a restante pasta desintegrada.

- Misturar num copo de 250 ml , e imediatamente antes de utilizar , 5 ml de solução A e 95 ml de solução B ( ver norma ), medidos respectivamente com uma pipeta e com uma proveta.

- Levar esta mistura à ebulição , colocando o copo sobre uma placa térmica.

- Deitar esta mistura em ebulição sobre a amostra de pasta contida num copo de 250 ml , e agitar com uma vareta de vidro.

- Colocar este copo em banho-maria , mantendo uma ebulição suave durante 3 horas.( manter o copo tapado com um vidro de relógio!)

- Retirar o copo e deixar arrefecer.

- Filtrar a pressão reduzida sobre um cadinho filtrante nº4.

- Lavar com 100ml da solução 1.

- Lavar se seguida com água destilada aquecida a 40-50°C ( cerca de 100 ml )

- Transferir as fibras para um pequeno copo , e adicionar 25 ml da solução 3 , macerando com uma vareta de vidro.

- Deixar em contacto o tempo necessário para se oxidar todo o óxido cuproso e se reduzir a solução molíbdica.( há um desenvolvimento nítido de uma coloração azul forte )

- Transferir novamente para o cadinho e filtrar.

- Lavar bem com 500 ml de água destilada fria até desaparecimento da cor azul.

- Diluir o filtrado para 700 ml aproximadamente.

- Titular o conteúdo total do kitasato com a solução 2 até coloração rosa persistente , pelo menos durante 1 min.



### Método II ou método de Hägglund

Este método está reservado a materiais celulósicos cujo índice de cobre seja superior a 1 , como por exemplo em pastas cruas.

- Pesar na balança técnica cerca de 4 g de pasta crua.

- Desintegrar em solução aquosa , utilizando o triturador vulgar.

- Filtrar através de um funil de Buchner e secar entre duas folhas de papel mata-borrão.

- Pesar numa balança analítica cerca de 1 g de amostra.

- Determinar a humidade da restante pasta desintegrada

- Misturar num copo de 250 ml , no momento de utilizar , 20 ml da solução C e 20 ml da solução D.

- Levar esta solução à ebulição , colocando o copo sobre uma placa de aquecimento.

- Juntar a amostra de pasta sem interromper o aquecimento e agitar com uma vareta de vidro , para desintegrar a pasta.

- Manter em ebulição somente durante 3 min , a partir da introdução da amostra.

- Retirar o copo e filtrar a pressão reduzida , com o conteúdo ainda quente.

- Lavar o cadinho filtrante com 100 ml da solução 1

- Lavar ainda com cerca de 100 ml de água destilada a 40-50 °C , e seguidamente proceder como indicado nos últimos 6 itens do método I.

**Cálculos**

O índice de cobre é definido como a massa , em gramas, de cobre reduzido do estado cúprico ao cuproso , em solução alcalina , por 100 g de matéria celulósica seca.

Assim considere-se:

- I - índice de cobre
- V - volume de permanganato gasto na titulação , em ml.
- N - normalidade da solução de permanganato.
- m - massa da amostra seca , em grama.

Então:

$$I = \frac{6.36 \times V \times N}{m}$$

Nota:

Esta expressão é diferente da que aparece na norma NF T 12-004 , pois na norma apenas se considera uma concentração de permanganato igual a 0.04N.

<b>NORME FRANÇAISE HOMOLOGUÉE</b>	<b>CELLULOSE DÉTERMINATION DE L'INDICE DE CUIVRE</b>	<b>NF T 12-004</b> <small>AVRIL 1960</small>
<b>AYANT-PROPOS</b>		
<p>La détermination de l'indice de cuivre a été proposée par C. G. SCHWALBE (*) comme mesure de la dégradation des celluloses.</p> <p>La cellulose et les celluloses dégradées contiennent des groupes réducteurs. Ce sont ces fonctions réductrices qui sont utilisées pour réduire un complexe cuivrique alcalin à l'état cuivreux avec dosage subséquent du composé cuivreux. L'indice de cuivre donne donc une mesure globale des fonctions pseudo-aldéhydriques, aldéhydriques, cétoniques, etc.</p> <p>La réaction des complexes cuivriques alcalins avec la cellulose est assez mal connue. Une partie des fractions les plus réductrices peut se dissoudre dans les solutions alcalines et la réaction s'effectue alors partie en milieu homogène, partie en milieu hétérogène (**). L'oxydation des sucres, même les plus simples, n'est pas stœchiométrique et va beaucoup plus loin que la simple oxydation des groupes carbonyles, une attaque profonde de la molécule a lieu.</p> <p>La réaction étant topochimique, l'état physique sous lequel est présentée la cellulose est également important, aussi le défilage et le broyage lorsqu'ils sont nécessaires pour la préparation de l'échantillon, ont une influence sur les résultats.</p> <p>Étant donné le nombre de facteurs agissant, il est absolument nécessaire de suivre scrupuleusement les prescriptions de la norme.</p> <p>De nombreuses modifications à la méthode originale de SCHWALBE ont été proposées pour essayer de remédier à ces nombreux défauts, mais aucun procédé n'a pu être adapté pour déterminer l'indice de cuivre sur toute l'échelle des valeurs rencontrées dans la pratique. Aussi, il a été jugé nécessaire de normaliser deux méthodes : la méthode de H. BRAIDY (***) pour les indices de cuivre inférieurs à 1 et la méthode de E. HÄGGLUND (****) pour les indices de cuivre supérieurs à 1, bien que les résultats obtenus par ces deux méthodes au voisinage d'un indice de 1 ne soient pas toujours concordants.</p> <p>La méthode de H. BRAIDY utilise une prise d'essai plus importante et exige un temps de réaction plus long que la méthode de E. HÄGGLUND. La composition des réactifs cuivriques est différente.</p>		
Homologuée le 30 avril 1960 I. O. de 10-7-60	La présente norme annule et remplace la norme de même indice, homologuée en novembre 1954.	
8974. Transmitté, total et part., 6-50. <span style="float: right;">NF T 12-004 1<sup>er</sup> TRAGE 7-60</span>		

Reproduction interdite.

**OBJET DE LA NORME**

La présente norme a pour objet la détermination de l'indice de cuivre défini comme étant la masse, en grammes, de cuivre réduit de l'état cuivrique à l'état cuivreux en solution alcaline, par 100 g de matière cellulosique définie suivant la norme NF T 12-011

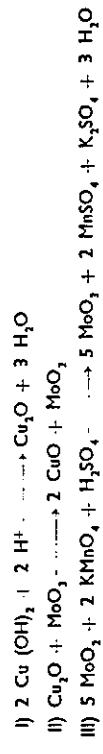
**DOMAINE D'APPLICATION**

La méthode dite « de BRAIDY » doit être réservée aux matières cellulosiques dont l'indice de cuivre est inférieur à 1. Par exemple : coton, linters de coton pour nitration et acétylation, pâtes blanches, etc. La méthode dite « de HÄGGLUND » doit être réservée aux matières cellulosiques dont l'indice de cuivre est égal ou supérieur à 1. Par exemple : pâtes écruës, coton ou cellulose régénérée très oxydée, etc. Si l'ordre de grandeur de l'indice de cuivre des matières cellulosiques à analyser n'est pas connu, la méthode I sera utilisée. Si la valeur trouvée est inférieure à 1, elle sera considérée comme l'indice de l'échantillon. Si elle est égale ou supérieure à 1, la méthode II sera alors appliquée et le nouvel indice trouvé sera considéré comme celui de l'échantillon quel que soit le résultat obtenu par la méthode I.

**PRINCIPE**

Formation d'oxyde cuivreux par action des fractions réductrices de la cellulose sur une solution cuivrique alcaline. Transformation de l'oxyde cuivreux en un sel cuivrique, par réduction d'une solution d'acide molybdique. Titrage par le permanganate de potassium de la fraction réduite de ce réactif.

**RÉACTIONS**



**RÉACTIFS**

- I — Carbonate de sodium cristallisé ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$ ) : solution à 50 g au litre
- 2 — Permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) : solution titrée à 1,250 g au litre
- 3 — Solution molybdique obtenue comme suit : Dissoudre 100 g de molybdate de sodium ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) dans un mélange de 75 ml d'acide phosphorique pur à 83 % ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), 275 ml d'acide sulfurique d = 1,83 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et 1 750 ml d'eau distillée.

**MÉTHODE I**

- Solution A** : Dissoudre 100 g de sulfate de cuivre pur cristallisé ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ ) dans de l'eau distillée. Compléter à 1 000 ml.
- Solution B** : Dissoudre 350 g de carbonate de sodium cristallisé ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$ ) et 50 g de carbonate acide de potassium ( $\text{KHCO}_3$ ) dans de l'eau distillée et compléter à 1 000 ml.

**MÉTHODE II**

- Solution C** : Dissoudre 65 g de sulfate de cuivre cristallisé ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ ) dans de l'eau distillée et compléter à 1 000 ml.
- Solution D** : Dissoudre 200 g de tartrate de potassium et de sodium (sel de Seignette  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ ) et 150 g de soude pure à l'alcool ( $\text{NaOH}$ ) dans de l'eau distillée et compléter à 1 000 ml.

## APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire et notamment :

- bécber de 250 (NF B 35-001)
- fiole conique d'Erlenmeyer à col étroit de 150 ml
- creuset filtrant en verre frité de 60 ml, et de porosité comprise entre 10 et 20  $\mu$
- fioles coniques à filtrer de 250 et de 1 000 (NF B 35-009)
- éprouvette graduée de 100 ml
- pipette de précision de 5 ml
- burette graduée, (NF B 35-301)
- baguette en verre
- entonnoir à filtration
- verre de montre de 50 (NF B 35-003) ou réfrigérant à air
- bain-marie avec couvercle percé de trous
- balance : précision 1 mg.

## ÉCHANTILLONNAGE

L'échantillonnage doit être effectué de la façon la plus représentative possible.

## MODE OPÉRATOIRE

## MÉTHODE I — INDICE INFÉRIEUR A I

## Prise d'essai

Peser, à 0,001 g près, environ 2,5 g de l'échantillon dans la fiole conique d'Erlenmeyer de 150 ml. Déterminer en même temps, sur une prise d'essai séparée, la masse constante conformément à la norme NF T 12-011

## Dosage

Mélanger, dans le bécber de 250 ml, au moment de l'emploi, 5 ml de la solution A, mesurés à la pipette, à 95 ml de la solution B, mesurés à l'éprouvette graduée. Porter à l'ébullition. Verser la solution bouillante sur la prise d'essai et, au moyen de la baguette en verre, répartir les fibres dans le liquide.

Placer la fiole conique d'Erlenmeyer simplement couverte d'un verre de montre ou d'un réfrigérant à air pour éviter une trop forte évaporation dans le bain-marie bouillant muni d'un couvercle; la fiole conique d'Erlenmeyer doit plonger de 1 cm environ dans l'eau bouillante et être enfoncée jusqu'au col dans le bain de vapeur pour que la température de la solution soit aussi voisine que possible de 100 °C.

Maintenir la fiole conique d'Erlenmeyer en cet état pendant trois heures puis la retirer et la laisser refroidir. Verser son contenu dans le creuset filtrant monté sur la fiole conique à filtrer de 250 ml. Essorer à la trompe à vide. Faire passer le filtrat recueilli sur un filtre en papier à vitesse de filtration moyenne, pour retenir l'oxyde cuivreux qui a pu passer au travers du filtre de verre frité.

Laver sur le creuset filtrant avec environ 100 ml de solution de carbonate de sodium (1); filtrer la solution recueillie sur le filtre en papier. Rincer à l'eau distillée à 40-50 °C de la même façon. Généralement 3 à 4 lavages de 25 ml suffisent.

Placer le creuset filtrant sur la fiole à filtrer de 1 000 ml. Y ajouter le papier filtre. Verser 25 ml de solution molybdique (3) sans établir le vide dans la fiole à filtrer. Agiter avec une baguette en verre pour bien mélanger. Laisser en contact le temps nécessaire pour oxyder tout l'oxyde cuivreux. Essorer à la trompe à vide. Laver l'ensemble sur le creuset filtrant avec de l'eau distillée, jusqu'à disparition de la coloration bleue (environ 500 ml). Diluer le filtrat à environ 700 ml. Titrer au moyen de la solution de permanganate de potassium (2), jusqu'à coloration rose persistant au moins une minute.

## MÉTHODE II — INDICE ÉGAL OU SUPÉRIEUR A I

## Prise d'essai

Peser, à 0,001 g près, environ 1 g de l'échantillon. Déterminer, en même temps, sur une prise d'essai séparée, la masse constante conformément à la norme NF T 12-011

## Dosage

Mélanger, dans le bécber de 250 ml, au moment de l'emploi, 20 ml de la solution C à 20 ml de la solution D mesurés à l'éprouvette. Porter la solution ainsi obtenue à l'ébullition. Ajouter la prise d'essai, sans interrompre le chauffage, puis au moyen de la baguette en verre, répartir les fibres dans le liquide. Maintenir l'ébullition trois minutes, chronométrées et comptées à partir de l'introduction de la prise d'essai.

Retirer le bécber de la source de chauffage et immédiatement verser son contenu dans le creuset filtrant monté sur la fiole conique à filtrer de 250 ml, essorer à la trompe à vide. Laver sur le creuset filtrant avec environ 100 ml de solution de carbonate de sodium (1). Rincer à l'eau distillée à 40-50 °C. Généralement 3 à 4 lavages de 25 ml suffisent.

Remplacer la fiole à filtrer de 250 ml par la fiole à filtrer de 1 000 ml. Verser 25 ml de la solution molybdique (3) sans établir le vide dans la fiole à filtrer. Agiter avec la baguette en verre pour bien mélanger. Laisser en contact le temps nécessaire pour oxyder tout l'oxyde cuivreux. Essorer à la trompe à vide. Laver les fibres sur le creuset filtrant avec de l'eau distillée jusqu'à disparition de la coloration bleue (environ 500 ml). Diluer le filtrat à environ 700 ml. Titrer au moyen de la solution de permanganate de potassium (2), jusqu'à coloration rose persistant au moins une minute.

## EXPRESSION DES RÉSULTATS

2  $KMnO_4$  correspondent à 10 Cu.

1 ml de la solution de permanganate de potassium à 1,250 g au litre ( $\approx$  0,04 N) correspond à 0,0025 g de cuivre.

Solent :

E la masse en grammes de la prise d'essai

P la masse constante selon la norme NF T 12-011

n le nombre de millilitres de solution de permanganate de potassium consommé.

L'indice de cuivre est égal à :

$$I = \frac{100 \times 0,0025 \times n}{E \times P} = \frac{0,25 \times n}{E \times P}$$

## Précision

Deux essais effectués en parallèle ne doivent pas donner des résultats différant de  $\pm$  5 % pour la méthode I et de  $\pm$  10 % pour la méthode II.

## PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal d'essai doit indiquer les résultats obtenus et la méthode utilisée I ou II. Il doit, en outre, mentionner les détails opératoires non prévus dans la norme, en particulier l'échantillonnage et le débfrage, ainsi que les incidents éventuels susceptibles d'avoir agi sur les résultats.

6º TRABALHO - Determinação do índice de furfural segundo uma adaptação da NF T 12-008 de Jan. de 1975, efectuada pela Ecole Française de Papeterie.

REAGENTES

- 1 - Solução de ácido clorídrico a 131 g ± 0,5 g / litro.
- 2 - Solução de ácido clorídrico 2 N.
- 3 - Solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina: solução contendo 0,4 g de DNPH / 100 ml de HCl 2 N.

MATERIAL

O aparelho de destilação compõe-se de um balão de 250 ml com um colo esmerilado de diâmetro 29/32. A cabeça de destilação comunica, por um lado, com um funil graduado e, por outro, com um condensador, integrando deste modo uma peça única. O destilado é recolhido numa proveta graduada.

TÉCNICA

- Pesar numa balança analítica uma toma de ensaio correspondente a 0,1 g de furfural, ou seja:
  - cerca de 0,5 g para as folhosas
  - cerca de 1,5 g para as resinosas.
- Introduzir a amostra de pasta no balão.
- Juntar alguns regularizadores de ebulição e 100 ml de HCl a 131g/l.
- Destilar suavemente evitando quaisquer sobreaquecimentos.
- Regular a destilação de modo a obter 30 ml de destilado em 10 minutos. Sempre que se recolham 30 ml de destilado, devemos introduzir 30 ml de HCl 131 g/l através do funil graduado, de forma a que haja uma compensação do volume de ácido no balão. Esta introdução deve fazer-se lentamente, de modo a não interromper a

ebulição.

- Continuar a destilação até obtenção de 300 ml de destilado.
- Controlar se o destilado seguinte contém ainda furfural, por adição de DNPH; se for necessário, deve prolongar-se a destilação até se verificar reacção negativa à DNPH.
- Transferir o destilado para um copo de 600 ml.
- Lavar a proveta com HCl 2 N.
- Juntar ao copo 150 ml de solução de DNPH. Agitar e deixar repousar uma noite à temperatura ambiente.
- Após este período, filtrar a pressão reduzida sobre cadinho filtrante nº 4 seco e tarado.
- Lavar o precipitado com 50 ml de HCl 2N para eliminar o excesso de DNPH e depois lavar com água destilada até que o filtrado não apresente carácter ácido.
- Secar o precipitado na estufa a 100°C, durante 4 horas.
- Pesar na mesma balança analítica.

CÁLCULOS

O rendimento furfural-dinitrofenilhidrazina é quantitativo.  
 Calcular o teor de furfural por 100 g de pasta seca.

DETERMINATION DE L'INDICE DE FURFURAL

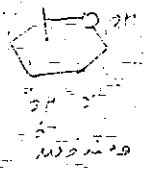
D'après la norme TI 2008

I - OBJET -

- 1 - On appelle indice de furfural, la masse en grammes de furfural obtenu par action de l'acide chlorhydrique à 131 g/l dans des conditions déterminées, sur un végétal ou une pâte (quantité rapportée à 100 g de matière sèche).

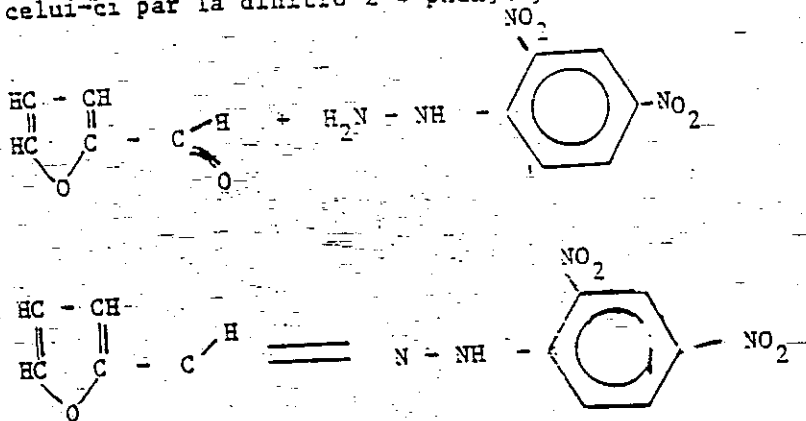
Le furfural obtenu par action d'un acide sur les matériaux celluloseux provient de plusieurs sources :

- a) des pentosanes
- b) des acides uroniques qui accompagnent toujours les polyosides et qui sont particulièrement abondants dans les matières pectiques. Les acides existent également dans les oxycelluloses.
- c) de la cellulose elle-même qui donne une petite quantité d'omega hydroxyméthylfurfural qui peut être détruit par une 2° distillation.



Le rendement en furfural n'est quantitatif pour aucun de ces produits.

- 2 - Pour déterminer l'indice de furfural, on utilisera une méthode pondérale : après formation et distillation du furfural, on précipitera celui-ci par la dinitro 2-4 phénylhydrazine.



Le précipité ainsi formé est filtré et pesé

II - REACTIFS -

- 1 - Solution d'acide chlorhydrique à 131 g ± 0,5 par litre
- 2 - Solution d'acide chlorhydrique 2 N
- 3 - Solution de dinitro 2 - 4 phénylhydrazine : solution à 0,4 g pour 100 ml d'acide chlorhydrique 2 N

III - APPAREILLAGE -

L'appareil de distillation se compose d'un ballon de 250 ml muni d'un rodage 29/32. La partie mâle de ce rodage porte un tube entonnoir gradué à 30 ml et un tube de dégagement relié à un réfrigérant par un rodage. Le distillat est recueilli dans une éprouvette graduée.

IV - MODE OPERATOIRE -

Peser à 1 mg près une prise d'essai correspondant à environ 0,1 g de furfural c'est-à-dire

- environ 0,5 g pour les feuillus
- " 1,5 g pour les résineux.

Introduire la prise d'essai dans le ballon. Ajouter quelques grains de pierre ponce et 100 ml d'acide chlorhydrique à 131 g par litre. Distiller doucement en évitant toute pyrogénéation due à des surchauffes. Régler la distillation de façon à obtenir 30 ml de distillat en 10 mn et toutes les fois que l'on recueille 30 ml, les remplacer par 30 ml d'HCl à 131 g/l que l'on introduit, au moyen du tube entonnoir lentement pour ne pas interrompre l'ébullition. Continuer la distillation jusqu'à obtention de 300 ml de distillat. Contrôler si le distillat suivant contient encore du furfural (addition de DNPH); si c'est nécessaire, prolonger la distillation jusqu'à réaction négative de la DNPH \*.

Verser le distillat dans un bûcher de 600 ml. Rincer l'éprouvette avec de l'acide chlorhydrique 2 N.

Ajouter dans le bûcher 150 ml de solution de dinitrophénylhydrazine. Agiter puis laisser reposer une nuit à la température ambiante. Filtrer ensuite sur creuset n° 4 taré. Laver le précipité avec 50 ml d'acide chlorhydrique 2 N pour éliminer l'excès de DNPH puis avec de l'eau jusqu'à ce que le filtrat soit neutre à l'hélianthine.

Sécher le précipité à l'étuve à 100°. On peut peser après 4 h de séchage.

V - EXPRESSION DES RESULTATS -

Le rendement furfural-dinitrophénylhydrazone est quantitatif. Calculer le taux de furfural pour 100 g de matériau sec.

\* Si l'on veut détruire l'oméghydroxyméthylfurfural, une 2° Distillation est nécessaire.



NORME FRANÇAISE HOMOLOGUÉE	CELLULOSE DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN PENTOSANES (par la méthode au furfural)	NF T 12-008 Janvier 1975
Homologuée par arrêté du 74.12.31 J. O. du 75.01.10	La présente norme décrit une méthode pour la détermination de la teneur en pentosanes de la pâte.  Cette méthode s'applique à tous les types de pâte contenant plus de 0,5 % de pentosanes.  3. PRINCIPLE  Chauffage de l'échantillon de pâte dans de l'acide bromhydrique ; transformation des pentosanes en furfural, extraction du furfural par distillation et dosage de préférence spectrophotométrique (Variante I) ou volumétrique par titrage bromatométrique (Variante II).  4. RÉACTIFS  Tous les réactifs doivent être de qualité pour analyse. L'eau utilisée pour l'essai doit être de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.	© AFNOR 1975 Droits de reproduction et de traduction réservés pour tous pays
NF T 12-008 1 <sup>er</sup> TIRAGE 75-01	La présente norme remplace la norme de même indice homologuée le 30 novembre 1954.	
NF T 12-008 1 <sup>er</sup> TIRAGE 75-01	Pulps - Determination of pentosans content - Furfural method Zellulose - Bestimmung des Pentosangehaltes (Furfuralverfahren)	

#### 4.3 RÉACTIFS POUR LA VARIANTE II

##### 4.3.1 Solution acide chlorure de sodium-bromure de potassium

Mettre dans une fiole jaugée de 1 l. 87 ml d'acide chlorhydrique concentré (HCl)  $\rho_{20} = 1,19$  g/ml), 195 g de chlorure de sodium (NaCl) et 80 g de bromure de potassium (KBr). Dissoudre dans de l'eau et diluer jusqu'au trait-repère.

##### 4.3.2 Solution de bromate de potassium. (KBrO<sub>3</sub>) 0,025 N.

Peser 0,696 g de bromate de potassium dans une fiole jaugée de 1 l. Dissoudre dans de l'eau et diluer jusqu'au trait-repère.

##### 4.3.3 Solution d'iode de potassium. (KI) 1 N.

Peser 166 g d'iode de potassium dans une fiole jaugée de 1 l. Dissoudre dans de l'eau et diluer jusqu'au trait-repère.

##### 4.3.4 Solution d'acétate de sodium, (NaCH<sub>3</sub>COO) 4 N.

Peser 328 g d'acétate de sodium (NaCH<sub>3</sub>COO) ou 544 g d'acétate de sodium trihydraté (NaCH<sub>3</sub>COO · 3H<sub>2</sub>O) dans une fiole jaugée de 1 l. Dissoudre dans de l'eau et diluer jusqu'au trait-repère.

##### 4.3.5 Solution étalon de thiosulfate de sodium, (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) environ 0,025 N.

Normalité connue avec une précision supérieure de 0,00005 équivalent par litre.

##### 4.3.6 Indicateur solution d'amidon, 2 g/l.

#### 5. APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et

##### 5.1 APPAREILLAGE POUR LA PRÉPARATION DE L'ÉPREUVE D'ESSAI ET LA DISTILLATION

5.1.1 Appareil de distillation, il est, en pratique, conforme à la figure 1 et consiste en un flacon conique à fond arrondi de 500 ml avec un col rodé de 29/32 où vient se placer le joint de la colonne de distillation et du condenseur. Le condensat se termine par un joint rodé de 19/26 se fixant sur le collecteur. Le condenseur peut être du type bulbe ou serpentin.

5.1.2 Collecteur, conforme à la figure 2, gradué à 90, 180, 240 et 250 ml. Le collecteur a deux cols, un col rodé de 19/23 qui se fixe sur le condenseur, et un col rodé de 14/23 pour le capillaire.

5.1.3 Balance, susceptible de permettre la pesée de la prise d'essai avec une précision supérieure à 0,002 g.

##### 5.2 APPAREILLAGE POUR LA VARIANTE I

5.2.1 Spectrophotomètre, susceptible de mesurer l'absorbance des solutions à 277,5 nm.

5.2.2 Cuves, de 10 mm de parcours optique pour être utilisées dans le spectrophotomètre.

##### 5.3 APPAREILLAGE POUR LA VARIANTE II

5.3.1 Ensemble de titrage conforme à la figure 3 et qui consiste en une fiole de titrage conique à parois épaisses munie d'un entonnoir de séparation de 50 ml qui se fixe sur la fiole, d'un tube se fixant sur l'entonnoir et d'un col rodé de 24/29.

#### 6. ÉTALONNAGE

(Variante I seulement).

Préparer une solution-mère de furfural en pesant à 0,2 mg près environ 1 g (0,86 ml) du furfural purifié (4.2.1) dans une fiole de pesée. Transférer le furfural quantitativement au moyen d'eau dans une fiole jaugée de 1 l. Vérifier qu'il est complètement dissous et diluer jusqu'au trait repère avec de l'eau.

A partir de la solution-mère, préparer une série de solutions étalons couvrant la plage de 100 mg à 350 mg de furfural par litre. De chaque solution-étalon transférer à l'aide d'une pipette 10,0 ml dans une fiole jaugée de 250 ml et amener au trait de jauge avec de l'eau. Déterminer l'absorbance à 277,5 nm et tracer une courbe d'étalonnage.

## 7. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Prélever un échantillon d'au moins 10 g de pâte sèche à l'air et le déchirer en morceaux, ou bien utiliser une pâte désintégrée sèche. Avant la pesée des prises d'essai, conditionner l'échantillon pendant au moins 20 min dans l'atmosphère environnant la balance.

### 8. MODE OPÉRATOIRE

#### 8.1 PRÉPARATION DE PRISE D'ESSAI

Pour chacune des deux déterminations,

Peser à 0,02 g près une quantité de pâte n'excédant pas 8 g, équivalente à 40-150 mg de pentosanes. Immédiatement après, peser un échantillon séparé en vue de la détermination de la teneur en matières sèches conformément aux prescriptions de la norme NF T 12-011.

#### 8.2 DISTILLATION

Mettre la prise d'essai dans la fiole de distillation (5.1.1) et ajouter 200 ml d'acide bromhydrique (4.1). Chauffer la fiole et ajuster le chauffage de telle sorte que l'on obtienne 30 ml de distillat en 10 min (180 ml/h).

Utiliser de préférence un manteau chauffant à haute efficacité ou un autre chauffage électrique avec contrôle de puissance.

#### NOTE :

La conversion des pentosanes en furfural n'est pas quantitative et dépend des conditions de distillation. Il est alors important que tous les facteurs qui affectent la distillation (concentration de l'acide, vitesse de distillation, construction de l'appareil) restent invariables d'un essai à l'autre.

Un taux de distillation de 87,8 % ( $d' = 0,878$ ) fut trouvé par plusieurs laboratoires dans l'étude de la méthode décrite plus haut.

Après obtention de 90 ml (30 min), ajouter 90 ml d'eau par l'entonnoir.

Continuer la distillation et ajouter de l'eau de la même façon quand une autre portion de 90 ml a été distillée (60 min.). Continuer la distillation jusqu'à obtention de 240 ml de distillat. Arrêter la distillation et enlever le collecteur. Amener au trait repère de 250 ml avec de l'eau et mélanger.

#### NOTE :

L'analyse une fois achevée, l'acide restant dans la fiole est récupérable par distillation.

#### 8.3 DOSAGE

##### 8.3.1 Variante I. Méthode spectrophotométrique

Avec une pipette, transférer 10,0 ml de distillat dans une fiole jaugée de 500 ml. Diluer au trait-repère avec de l'eau et mesurer l'absorbance à 277,5 nm.

Lire la concentration en furfural du distillat sur la courbe d'étalonnage et la noter, soit  $c$  mg/l.

##### 8.3.2 Variante II. Méthode volumétrique

Enlever l'ensemble de titrage et, avec une pipette, transférer 50,0 ml de distillat dans l'entonnoir (5.3.1). Ouvrir doucement le robinet, et laisser le distillat s'écouler en prenant soin d'éviter toute entrée d'air dans le flacon. D'une façon similaire, ajouter 30 ml de la solution acide chlorure de sodium-bromure de potassium (4.3.1) et 20,00 ml de solution de bromate de potassium (4.3.2). Rincer avec quelques millilitres d'eau et laisser le mélange réagir pendant exactement 2 min.

Ajouter 20 ml de la solution d'iode de potassium (4.3.3) et 10 ml de la solution d'acétate de sodium (4.3.4). Ouvrir le robinet à fond et enlever l'entonnoir.

Titrer immédiatement avec la solution étalon de thiosulfate de sodium (4.3.5) en utilisant la solution d'amidon (4.3.6) comme indicateur.

Faire un essai à blanc de la même manière que celle décrite plus haut, en utilisant 50 ml d'eau distillée à la place du distillat.

## 9. EXPRESSION DES RÉSULTATS

### 9.1 CALCULS

#### 9.1.1 Variante I.

Solent :

$s$  = concentration en furfural du distillat, exprimée en milligrammes par litre

$d$  = le taux de distillation, normalement 0,878, sans dimension

$m$  = la masse, en grammes, de la prise d'essai, exprimée en pâte sèche

$X$  = teneur en pentosanes, exprimée en pourcentage.

La teneur  $X$  (%) en pentosanes est calculée selon l'expression :

$$X = 0,03438 \frac{s}{d \cdot m} \quad (\text{voir annexe A.1})$$

Effectuer deux déterminations et calculer la moyenne des résultats obtenus. L'exprimer avec une décimale.

#### 9.1.2 Variante II

Solent :

$a$  : consommation de thiosulfate exprimée en millilitres, dans le dosage de la prise d'essai

$b$  : consommation de thiosulfate exprimée en millilitres, dans le dosage de l'essai à blanc

$n$  : normalité de la solution de thiosulfate

$d$  : taux de distillation, normalement 0,878, sans dimension

$m$  : masse en grammes, de la prise d'essai, exprimée en pâte sèche

$X$  : teneur en pentosanes, exprimée en pourcentage.

La teneur  $X$  (%) en pentosanes est calculée selon l'expression :

$$X = \frac{33,03 (b - a) n}{d \cdot m} \quad (\text{voir annexe A.2})$$

Effectuer deux déterminations et calculer la moyenne des résultats obtenus. L'exprimer avec une décimale.

**REMARQUE :** Les formules ne peuvent être appliquées que si le volume total de distillat est 250 ml et les volumes d'essai prélevés pour le titrage de 50,0 ml.

#### NOTE :

La méthode donne des résultats satisfaisants à condition que l'excès de bromate à la fin de la bromuration, ne soit ni trop grand ni trop petit. Il faut donc vérifier, au moment du calcul, que la consommation en thiosulfate,  $a$  dans le dosage de l'échantillon est comprise entre 20 et 80 % de la consommation de thiosulfate,  $b$  dans l'essai blanc.

## 10. PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Mentionner au procès-verbal d'essai, outre les résultats obtenus et la référence à la présente norme, les indications suivantes :

- date et lieu de l'essai
- toutes les indications nécessaires à l'identification de l'échantillon
- tout détail opératoire non prévu dans la présente norme ainsi que les incidents éventuels susceptibles d'avoir eu une influence sur les résultats.

## ANNEXE A

## CALCULS

## A. 1 VARIANTE I

La formule donnée pour le calcul des résultats à partir de la détermination spectrophotométrique est obtenue comme suit :

La concentration en furfural dans le distillat est  $c$  milligrammes par litre. Le volume total étant de 250 ml, la quantité de furfural obtenue est  $250 c/1000$  mg, ce qui correspond à

$$\frac{131,11}{96,06} \times \frac{250}{1000} c = 0,3438 c \text{ mg de pentosanes.}$$

La correction du taux de distillation donne  $\frac{0,3438 c}{d}$  et en pourcentage par rapport à la masse de l'échantillon,  $m$  grammes.

$$\text{On obtient } \frac{0,3438 c}{10 d \cdot m} = \frac{0,3438}{d \cdot m}$$

## A. 2 VARIANTE II

La formule donnée pour le calcul de la teneur en pentosanes est obtenue comme suit : lors du titrage, 2 équivalents de bismate sont consommés pour oxyder une mole de furfural. La quantité de furfural tirée est :

$$\frac{(b - a) n}{2} \text{ mmol.}$$

ou

$$\frac{96,06 (b - a) n}{2} \text{ mg}$$

Le prélèvement de distillat est de 50 ml, le total (250 ml) contient :

$$\frac{250 \times 96,06 (b - a) n}{2 \times 50} \text{ mg de furfural}$$

Le facteur de conversion en furfural ( $M = 96,06$ ) en pentosanes ( $M = 132,11$  par unité de monomère) est égal à 1,375, et le rendement de distillation est  $d$ , ainsi la quantité de pentosanes déterminées est :

$$\frac{1,375 \times 250 \times 96,06 (b - a) n}{2 \times 50 \times d} = \frac{330,3 (b - a) n}{d} \text{ mg}$$

et le pourcentage  $X$

$$X = \frac{33,03 (b - a) n}{d \cdot m}$$

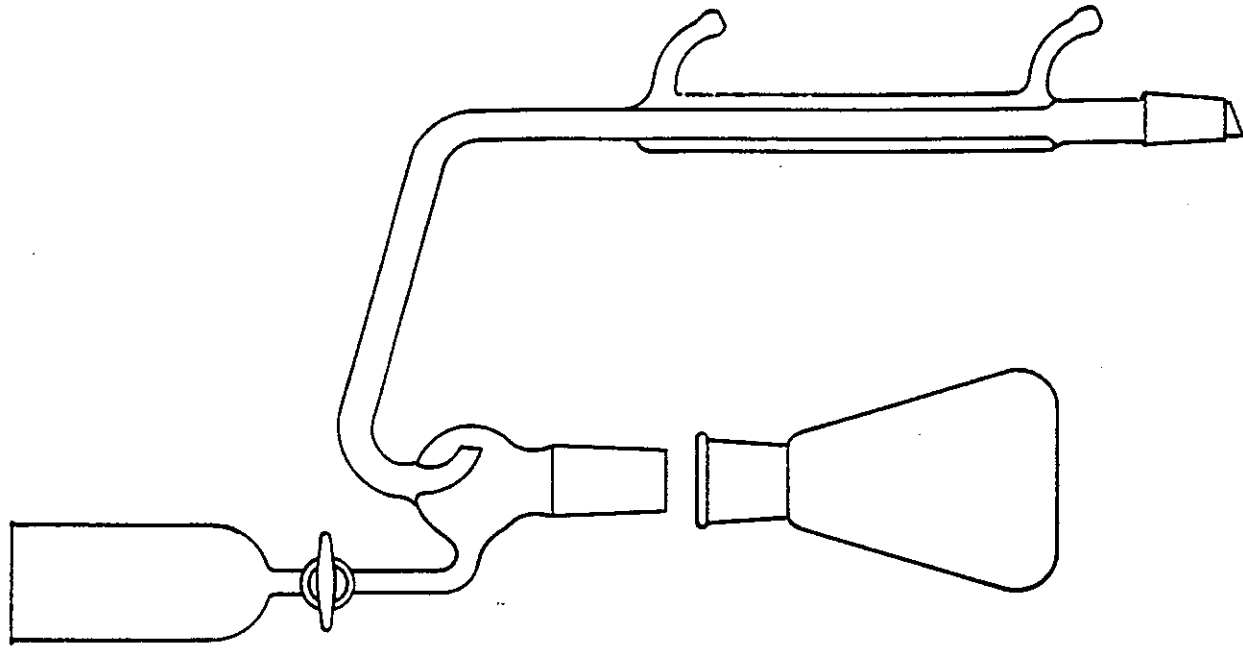


Figure 1: Appareillage de distillation

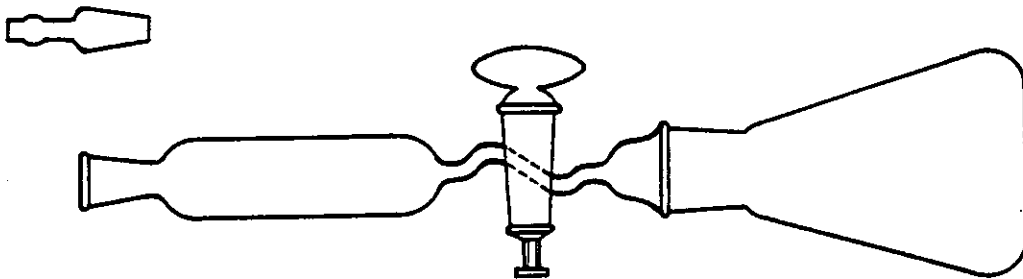


Figure 3 : Assemblage de titrage

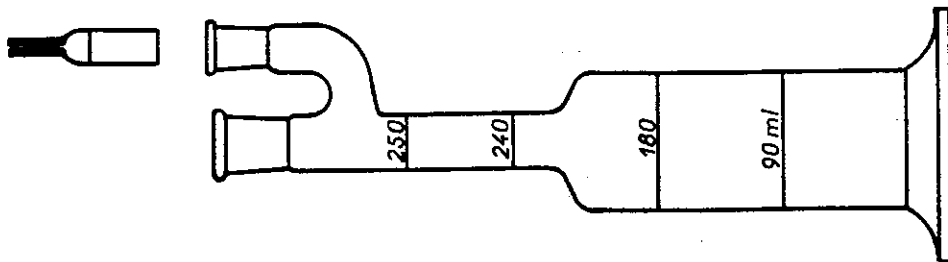


Figure 2 : Fiole de réception du distillat

7º TRABALHO  
PREPARAÇÃO E ANÁLISE DE UMA SOLUÇÃO DE  
CUPROETILENODIAMINA

1. Reagentes

- Sulfato de cobre , pentahidratado
- Acetona
- Amônia ( 250 g/l)
- Ácido nítrico ( conc.)
- Cloreto de bário ( 100 g/l)
- Iodeto de potássio ( 100 g/l)
- Tiosulfato de sódio ( 0.05 M)
- Ácido sulfúrico ( 0.5 M = 1 N)
- Hidróxido de sódio ( 0.1 M)
- Amido ( indicador a 2 g/l)
- Fenolftaleína
- Alaranjado de metilo

2. Preparação do  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Dissolver 330 g de sulfato de cobre pentahidratado em cerca de 1650 ml de água destilada quente e levar à fervura. Arrefecer a  $45^\circ\text{C}$  e adicionar lentamente a solução de amônia com forte agitação , até a solução ficar ligeiramente violeta (  $\text{pH} = 8.0 \pm 0.5$  ) , o que deve acontecer após adição de 150 ml.

Deixar arrefecer o precipitado , decantar e lavar com água fria até a água de lavagem permanecer incolor , para o que serão necessários 4 a 6 litros. Filtrar e lavar , mantendo sempre abaixo de 20 °C.

Adicionar de seguida ao precipitado 800 ml de hidróxido de sódio a 10% , com forte agitação. Manter a agitação por 30 min. Deixe o precipitado assentar e decante cuidadosamente , lavando em seguida o precipitado.

Filtrar em seguida com forte sucção e grande área para maior rapidez. Lavar repetidas vezes , até o filtrado não corar a fenolftaleína. Lavar de novo com água. Deixar secar bem mantendo a sucção por 10 min.

De seguida lavar com acetona e deixar secar à temperatura ambiente , por exemplo em excicador.

Triturar o precipitado e guardar em frasco de plástico para sólidos , dentro do excicador.

### 3. Preparação de uma solução de etilenodiamina e determinação do seu teor.

A partir da etilenodiamina pura , prepare uma solução 5 N. Titule 5 ml desta solução com ácido sulfúrico 1 N , usando alaranjado de metilo como indicador. Corrija a solução , se necessário , pela adição de etilenodiamina ou água até obter  $5.0 \pm 0.1$  N.

$$N = \frac{V_{H_2SO_4} * N_{H_2SO_4}}{V}$$

Pese então cerca de 2.0 g de solução para um erlenmeyer de 250 ml , mantendo a temperatura inferior a 20 °C, e adicione 100 ml de água destilada. Determine o teor de etilenodiamina por titulação com ácido sulfúrico 1 N , usando alaranjado de metilo como indicador. O teor de etilenodiamina é dado por:

$$Y(\%) = \frac{V_{H_2SO_4} \times 3.01}{m}$$

em que Y é a percentagem em massa de etilenodiamina , na solução.

#### 4. Determinação do teor de cobre no $Cu(OH)_2$

Pese cerca de 2.0 g de  $Cu(OH)_2$  preparado anteriormente e dissolva-o em 50 ml de ácido sulfúrico 1N, rigorosamente medidos.

Coloque esta solução num balão de diluição de 250 ml e complete com água destilada até ao traço.

Pipete 25 nml desta solução para um erlenmeyer e adicione 25 ml de iodeto de potássio ( 100 g/l). Titule com tiossulfato de sódio 0.05 M , na presença de amido . O teor de cobre na amostra é dado por:

$$X(\%) = \frac{V(S2O3) \times 3.18}{m}$$

onde X é a percentagem de cobre , em massa , na amostra.

Nota: o  $Cu(OH)_2$  deverá ser completamente solúvel em ácido nítrico e não formar precipitado com a adição de sulfato de bário.

#### 5. Preparação da solução de cuproetilenodiamina(CED)

A partir dos teores de cobre e etilenodiamina calcular as massas necessárias para a preparação de um litro de solução de CED:

$$m( Cu(OH)_2 ) = 63.6 \times 100/X \quad e \quad m( etil.) = 120.2 \times 100/Y$$

Pesar a massa de  $Cu(OH)_2$  para um copo de 1000 ml e adicinar lentamente a etilenodiamina agitando com uma vareta de vidro. Manter a temperatura abaixo de 20 °C. Diluir a 800 ml e colocar num frasco escuro com rolha esmerilhada. Agite durante 2 a 3 horas usando um aparelho adequado. Deixe repousar até ao dia seguinte.

Filtre por filtro de vidro e coloque a solução num balão aferido de 1000 ml , juntando água destilada até ao traço.



Verificar a concentração desta solução conforme o item seguinte.

## 6. ANÁLISE DA SOLUÇÃO DE CED

### 6.1. Análise da etilenodiamina

Diluir 5 ml de CED a 100 ml e titular potenciométricamente com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N a pH 8.00 e 3.05.

$$\text{Etilenodiamina(moles/l)} = \frac{N ( b - a )}{2V}$$

em que:

a - volume de ácido até pH = 8.00

b - volume de ácido até pH = 3.05

V - volume de amostra de CED

N - normalidade do ácido

### 6.2. Análise do cobre

À solução usada para determinação do teor de etilenodiamina adicione cerca de 25 ml de ácido acético 2N e 3 g de iodeto de potássio. Titule com uma solução de tiossulfato de sódio N/10 até quase desaparecer a cor amarela do iodo. Junte então 5 ml de cozimento de amido e

continue a titulação até quase desaparecer a cor azul. Finalmente adicione 1 g de tiocianato de potássio ou de amônio , e continue a titulação até completo desaparecimento da cor azul.

$$\text{Cobre ( mole/l) } = C \times N / V$$

em que :

V - volume de CED

C - volume de tiosulfato de sódio

N - normalidade do tiosulfato

#### 7. RELAÇÃO ETILENODIAMINA/COBRE : R

R = Molaridade da etilenodiamina/molaridade do cobre

Se a solução estiver bem preparada ,  $R = 2.00 \pm 0.04$

Se  $R > 2.04$  , a solução não está saturada de cobre. Adicionar mais hidróxido de cobre , agitar e deixar repousar de um dia para o outro. Fazer novas titulações. Se  $R < 1.96$  a qualidade do hidróxido é deficiente.

8º TRABALHO - Determinação da viscosidade da celulose numa solução de cuproetilenodiamina (CED).

GENERALIDADES

O coeficiente de viscosidade de líquidos pode ser determinado por vários métodos experimentais. Por exemplo, determinando a velocidade de vazão de um fluido através de um capilar (o coeficiente de viscosidade é dado pela lei de Poiseuille), ou a velocidade com que uma esfera cai no fluido (nesse caso é a lei de Stokes que se aplica).

No 1º caso, o coeficiente de viscosidade segundo Hagen-Poiseuille

○: 
$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot t \cdot p}{8 \cdot V \cdot l} \quad \text{onde}$$

p - pressão hidrostática sobre o líquido em Newton/m<sup>2</sup>

V - volume em m<sup>3</sup>

t - tempo em s durante o qual o líquido flui

r - raio do capilar em m

l - comprimento do capilar em m

O viscosímetro de Ostwald permite uma determinação simples do coeficiente de viscosidade a partir de um padrão. Neste caso as medidas de viscosidade são feitas por comparação entre o tempo que demora a fluir um fluido de viscosidade conhecida, geralmente a água e o de um outro fluido de viscosidade desconhecida, uma vez que uma medida absoluta do coeficiente de viscosidade é difícil de obter.

Para um dado viscosímetro,  $\frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot l \cdot V}$  é constante e se o viscosímetro estiver vertical, a pressão depende de  $h \cdot \rho \cdot g$ . Além disso, para o mesmo viscosímetro h e g são constantes e a pressão depende so de  $\rho$ .

Podemos então comparar as viscosidades de 2 líquidos através da fórmula:

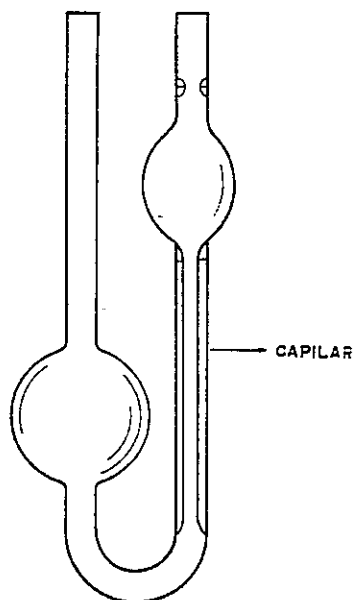
$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\frac{\pi_1 \cdot (r_1)^4 \cdot t_1 \cdot p_1}{8 \cdot V_1 \cdot l_1}}{\frac{\pi_1 \cdot (r_1)^4 \cdot t_2 \cdot p_1}{8 \cdot V_1 \cdot l_1}}$$

que simplificando vem:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 \cdot t_1}{d_2 \cdot t_2}, \text{ onde}$$

$d_1$  e  $d_2$  são as densidades dos fluidos conhecido e desconhecido, respectivamente e  $t_1$  e  $t_2$  são os tempos gastos para que se escoem volumes iguais daquelas 2 substâncias.

A figura seguinte representa um viscosímetro de Ostwald:



No trabalho com este viscosímetro, a precisão depende do controle da medida das seguintes variáveis: temperatura, tempo, alinhamento vertical do capilar e volume da substância estudada.

Neste trabalho prático, a viscosidade é determinada como uma viscosidade relativa,  $\eta_{rel}$ , num viscosímetro de Ostwald e o resultado é convertido para viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ , através da fórmula de Martin. A viscosidade TAPPI obtém-se da viscosidade intrínseca através de uma tabela empírica.

A determinação faz-se utilizando uma concentração de pasta de modo a que o produto da mesma pela viscosidade intrínseca,  $C \times [\eta]$ , seja  $3,0 \pm 0,5$  e o gradiente de velocidade  $G_{m\acute{a}x} = 4V / R^3 t = 200 \pm 30 \text{ s}^{-1}$ . A viscosidade intrínseca é expressa em  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

TÉCNICA

- 1 - Cortar à mão em pedaços uma pequena quantidade de pasta em folhas.
  - 2 - Pesar na balança analítica aproximadamente 0,25 g dessa pasta.
  - 3 - Pesar a restante pasta e determinar a sua humidade.
  - 4 - Colocar num banho-maria a 30°C um copo com água destilada.
  - 5 - Colocar a amostra de pasta num frasco de polietileno.
  - 6 - Adicionar 25 ml de água destilada e alguns pedaços de cobre.
  - 7 - Agitar durante 1 minuto para desintegração da pasta.
  - 8 - Juntar 25 ml da solução de CED e agitar manualmente durante, pelo menos, 15 minutos para dissolução da pasta.
  - 9 - Ajustar a temperatura da solução obtida para 30°C, colocando o frasco no banho-maria atrás citado.
  - 10 - Com a ajuda de uma seringa retirar 5 ml de água destilada a 30°C e fazê-la passar pelo capilar do viscosímetro.
- NOTA: Deve haver cuidado na transferência da água e posteriormente da solução de CED para o viscosímetro para que não se verifiquem bolhas de ar na ampola.
- 11 - Ler, com a ajuda de um cronómetro, o tempo que a água leva a fluir.
  - 12 - Repetir as 2 últimas operações de forma a obter 2 valores de tempo semelhantes.
  - 13 - Fazer o indicado em 10, 11 e 12, utilizando desta vez a solução de CED + pasta.
  - 14 - Determinar a densidade da solução-problema.

CÁLCULOSA - Cálculo da viscosidade relativa

- 1º - Calcular a média dos tempos para cada uma das soluções usadas.
- 2º - Verificar na tabela da pág. seguinte qual a densidade e o coeficiente de viscosidade da água a 30°C.
- 3º - Calcular a viscosidade da solução-problema, ( $\eta_{rel}$ ).

**Coefficiente de viscosidade e densidade da água a várias temperaturas**

Temperatura (°C)	Coefficiente de viscosidade (em milipoise)	Densidade (g . cm <sup>-3</sup> )
10	13,07	0,99973
15	11,39	0,99913
20	10,02	0,99822
25	8,904	0,99707
30	7,975	0,99568
35	7,194	0,99406
40	6,529	0,99225
50	5,468	0,98807
60	4,665	0,98323

B - Cálculo da viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca é calculada de acordo com a fórmula de Martin e obtém-se em cm<sup>3</sup>/g :

$$\log \frac{\eta_{sp}}{C} = \log [\eta] + K [\eta] C$$

ou

$$\eta_{sp} = [\eta] C \cdot e^{K' [\eta] C}$$

onde

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

C = concentração da pasta

[η] = viscosidade intrínseca

$$K = 0,13$$

$$K' = K / \log e = 0,30$$

A tabela I da norma CCA 28:57 de 1957 apresenta as soluções das equações acima. Daí que a partir dela se possam obter os valores de [η]. C utilizando o valor de η<sub>rel</sub> determinado experimentalmente. Sabendo C, facilmente se poderá calcular [η].

Assim,

- 1º - Através do valor de  $\eta_{rel}$  procurar na tabela I o valor de  $[\eta] \cdot C$  correspondente.
- 2º - Sabendo a massa de pasta inicialmente pesada e a respectiva humidade, calcular a sua concentração na solução de trabalho, expressa em  $g/cm^3$ .
- 3º - Calcular a viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ .

Q

Q

**ESTT**  
**CELULOSE E PAPEL**

CCA 28:57  
Tentative 1957

# Determination of the Viscosity of Cellulose in Cupriethylenediamine Solution (CED)

Method approved by the Analysis Committee of the Central Laboratory of the Cellulose Industry

## Principle

The viscosity is determined as relative viscosity,  $\eta_{rel}$ , in a capillary-tube viscometer, and the result is converted into intrinsic viscosity,  $[\eta]$ , by means of Martin's formula (1). The Tappi viscosity (T 206) can be obtained from the intrinsic viscosity by means of an empirical table. The determination is made with a pulp concentration such that the product of pulp concentration and intrinsic viscosity,  $C \cdot [\eta]$ , is  $3.0 \pm 0.5$ , and at a velocity gradient  $G_{max} = 4 V/\pi R^3 t = 200 \pm 30 \text{ sec.}^{-1}$  (2) (6). The intrinsic viscosity is expressed as  $\text{cm}^3/\text{g}$  (8).

## Field of application

The method is primarily intended for dissolving pulps but, with a slight modification, it can be applied to all types of cellulose from rayon to native cotton. See Appendix 1.

## Apparatus

Dissolving vessel of polythene with stopper, as shown in Fig. 1.



Fig. 1. Dissolving vessel (Polythene bottle, 52 ml)

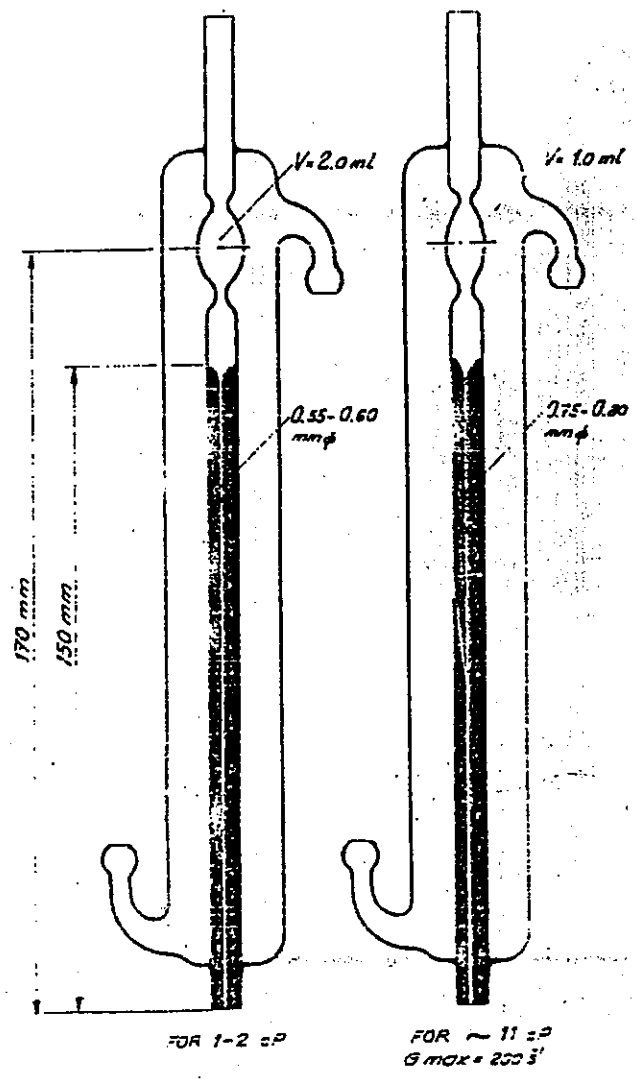


Fig. 2. Pipette viscometers

Capillary-tube viscometer according to Fig. 2. The dimensions of the viscometer are such that the efflux time is about 90 sec. and the velocity gradient  $4 V/\pi R^3 t$  about  $200 \text{ sec.}^{-1}$  at  $C \cdot [\eta] = 3.0 (= 11.3 \text{ cP}, \eta_{rel} = 8.4)$ . Any type of viscometer giving a velocity gradient of about  $200 \text{ sec.}^{-1}$  at 11 cP is suitable.

Calibration viscometer according to Fig. 2. Other types if giving an efflux time of about 60 sec. for water can also be used.

Thermostat bath with pump.



### Calibration of viscometers

The viscometers should be mounted on a stand and water from a thermostat pumped through the jackets. A suitable temperature is  $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$  but the temperature can be adjusted to suit the local conditions. It is essential that the temperature is constant within  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  and that the same temperature is used for both the calibration and determinations.

In the calibration viscometer (k) the efflux times are determined for a glycerol solution (65 per cent by weight), with a viscosity of about 10 cP, for an 0.5 M CED solution (i.e. equal volumes of 1 M CED solution and distilled water), and for distilled water.

In the viscometer (n) to be calibrated the efflux time is measured for the same glycerol solution for which the efflux time has been determined in the calibration viscometer.

- $t_{kg}$  = efflux time in viscometer k for glycerol solution
- $t_{kCED}$  = efflux time in viscometer k for CED solution
- $t_{kH_2O}$  = efflux time in viscometer k for water
- $t_{ng}$  = efflux time in viscometer n for glycerol solution

The relative viscosity,  $\eta_{rel}$ , for a solution with the efflux time  $t_n$  is:

$$\eta_{rel} = \frac{t_{kg} \cdot t_n}{t_{ng} \cdot t_{kCED}} = \frac{F \cdot t_n}{t_{kCED}} = F' \cdot t_n$$

where  $F = t_{kg}/t_{ng}$   
 $F' = F/t_{kCED}$

The factor  $F$  is an apparatus constant, whereas the factor  $F'$  is dependent on the solvent used. Therefore,  $F'$  should be determined each time a new CED solution is prepared. The viscosity of the CED solution relative to water, i.e.  $t_{kCED}/t_{kH_2O}$  should be 1.28—1.29.

### Preparation of CED solution

#### Chemicals:

Ethylenediamine, about 70% technical quality.

Copper hydroxide: Can be prepared according to TAPPI 230 m but this is time consuming. It is quite satisfactory to use market copper hydroxide, provided it is free from chlorides, sulphates and nitrates.

Copper pieces.

About 220 ml of 70% ethylene diamine solution are diluted with water to 1 litre to give a solution which is 5.0 N i.e. 2.5 M. The concentration is determined by titrating 5.00 ml with 1 N sulphuric acid with methyl orange as the indicator. 26 g copper hydroxide per equivalent of ethylenediamine are added and the bottle shaken intermittently for one or two days. The solution will then be saturated with copper hydroxide and there should be a residue of undissolved copper hydroxide. The solution is allow-

ed to stand over night and the supernatant clear liquid is then siphoned off. The copper content, which should be about 1.25 M, is determined and the solution is diluted to  $1.00 \pm 0.02$  M. The solution should preferably be stored some days before being used.

**ESTT  
CELULOSE E PAPEL**

### Analysis of the solution

*Ethylene diamine:* 4.00 ml CED solution are diluted with 100 ml distilled water and titrated potentiometrically with 1N sulphuric acid to pH 8.00 and 3.05.

- $a$  = ml 1 N sulphuric acid required to give pH 8.00
- $b$  = ml 1 N sulphuric acid required to give pH 3.05
- $v$  = ml CED solution taken for titration
- $N_1$  = normality of sulphuric acid

$$\text{Ethylene diamine} = \frac{N_1 (b-a)}{2v} \text{ Mol/l}$$

If dry copper hydroxide has been used, the volume of the ethylene diamine solution will not change when the copper hydroxide is dissolved in it. Thus instead of analysing the prepared CED solution, the ethylenediamine content can be considered to be the same as before the addition of the copper hydroxide.

*Copper:* To the solution used for the determination of ethylenediamine content, about 25 ml 2N acetic acid and about 3 g potassium iodide are added, the solution is then titrated with 0.1 N sodium thio-sulphate solution until the brown iodine colour has almost disappeared. About 5 ml starch solution (2 g/l) are then added and the titration continued until the blue colour has almost disappeared. About 1 g ammonium or sodium thiocyanate is added and the titration continued until the blue colour has completely disappeared.

- $v$  = ml CED solution taken for titration
- $c$  = ml 0.1 N sodium thiosulphate
- $N_2$  = normality of the sodium thiosulphate

$\text{Copper} = c \cdot N_2/v \text{ Mol/l}$   
 $R = \text{Ethylenediamine} \cdot \text{copper}$

If the solution is correct, the ratio  $R$  should automatically be  $1.00 \pm 0.04$ . If  $R$  is higher than this value, the solution is not saturated with copper hydroxide. If  $R$  is lower than 1.96, then the copper hydroxide quality was unsatisfactory.

### Preparation of samples

The pulp sheet is split into small pieces by hand by means of tweezers. If the pulp is not easily disintegrated when shaken in water with some copper pieces (see below), it must first be disintegrated in water and formed into thin sheets on a Buchner funnel and dried below  $100^\circ\text{C}$ . The thin sheets dry in a few minutes and must not remain longer than necessary in the drier. The dry content is determined separately.

### Procedure

The pulp is weighed and transferred to a polythene bottle (Fig. 1). The weight taken should be based on the approximate viscosity of the sample:

TAPPI 206 cP	$[\eta]$	Concentration g/100 ml	Quantity in g bone-dry pulp
< 10	< 400	see Appendix 1	
15-25	400-650	0.5	0.2500
25-50	650-850	0.4	0.2000
50-110	850-1100	0.3	0.1500
> 110	> 1100	see Appendix 1	

After the addition of 25.0 ml water and some copper pieces, the bottle is closed with a rubber stopper and shaken so that the pulp is disintegrated in the water. Then 25.0 ml CED solution with 1 Mol Cu/l are added. A rubber stopper fitted with a capillary tube is inserted into the neck of the bottle. By pressing the bottle, the air is forced out and the solution commences to rise in the capillary tube, which is then closed by a clamp or a valve (a glass ball in the rubber tube). In this way all the air leaves the bottle. The bottle is then shaken by hand or in a shaking apparatus. When the pulp is completely dissolved (this takes about 3 minutes for low viscosity pulps) the solution temperature is adjusted to the level at which the viscosity is to be determined. The solution is then drawn up into the viscometer and the efflux time measured by a stop watch.

### Calculation of relative viscosity

$t_1$  = efflux time in seconds in viscometer n  
Relative viscosity =  $\eta_{rel} = F' \cdot t_2$

### Calculation of intrinsic viscosity

The intrinsic viscosity is calculated according to Martin's formula (1) and reported as  $cm^3/g$  (3):

$$\log \frac{\eta_{sp}}{C} = \log [\eta] + K[\eta]C$$

or  $\eta_{sp} = [\eta] C \cdot e^{K'[\eta]C}$   
 $\frac{\eta_{sp}}{C} = \eta_{rel} - 1$   
 $C$  = pulp concentration  
 $[\eta]$  = intrinsic viscosity  
 $K = 0.15$   
 $K' = K \cdot \log e = 0.30$

From Table 1 which is a solution of the above equations, the product  $[\eta]C$  is obtained from the experimentally determined values of  $\eta_{rel}$ . When  $C$  is known,  $[\eta]$  can then be calculated.

Example:

$\eta_{rel} = 3.20$  obtained from the test  
 $C = 0.4\%$  = 0.004 g/cm<sup>3</sup>  
 $[\eta]C = 2.961$  found from table 1  
 $[\eta] = 740$  cm<sup>3</sup>/g.

### Calculation of Tappi viscosity

In order to be able to report the result as viscosity according to Tappi T 206 (1 % concentration in copper ammonium solution), the relation between

the Tappi method and the method here described has been determined experimentally. This relation is given in Table 2. The relation between relative viscosity at the cellulose concentrations 0.3, 0.4 and 0.5 % and the Tappi viscosity can be directly found from Tables 3-5.

**ESTT  
CELULOSE E PAPEL**

### Calculation of average degree of polymerisation (DP)

The average degree of polymerisation DP can be calculated from the calculated intrinsic viscosity according to a formula by Immergut, Schurz and Mark (9).

$$DP^{0.903} = 0.75 [\eta]$$

However, as there are in the literature many formulae for the calculation of DP, values for DP should not be quoted without reporting at the same time the intrinsic viscosity from which the DP has been calculated.

### Appendix 1

For high polymer pulps the viscosity is very dependent on the velocity gradient. In order to obtain in the same viscometer  $G_{max}$  exactly at 200 sec.<sup>-1</sup>, it is therefore necessary to choose cellulose concentrations so that the measurements are always made at exactly the same viscosity. A tolerance of  $G = 200 \pm 30$  sec.<sup>-1</sup> and  $[\eta]C = 3.0 \pm 0.5$  can yet be allowed for pulps with  $[\eta] < 1100$  (Tappi viscosity < 110 cP) without the error exceeding 2 %. For pulps with  $[\eta] < 700$  (Tappi viscosity < 30 cP) the error will be less than 1 %. For pulps with higher viscosity the error will be considerably greater. For an accurate determination on high polymer samples it is therefore necessary to choose  $[\eta] \cdot C$  to be as near 3.0 as is experimentally possible. If the approximate viscosity of the sample is not known, an exploratory determination must first be made in order to be able to choose the correct concentration.

For low polymer pulps, concentrations not exceeding 0.5 % should be used even if  $[\eta] \cdot C$  should be lower than 3 and consequently  $G > 200$ . That  $G$  deviates from 200 is not important for low polymer pulps since the influence of the velocity gradient is insignificant below  $[\eta] = 400$ . For samples with  $[\eta] < 400$  (DP < 550) it is suitable to use a concentration of 0.30 % and to make the measurements in the calibration viscometer.

The method described is also suitable for research investigations, e.g. for viscosity determinations on solutions with lower cellulose concentrations. However, it should be observed that the velocity gradient will then be higher as it is very difficult to design a capillary-tube viscometer of moderate dimensions and convenient efflux times which gives  $G_{max} = 200$  for low viscosity solutions ( $\eta_{rel} = 1$  to 2). For high polymer solutions, the viscosity is considerably influenced by the velocity gradient even with very dilute solutions (6).

## Appendix 2

*Intrinsic viscosity*

The definition of the intrinsic viscosity is:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

The dimension of the intrinsic viscosity is thus  $\eta$ /concentration. As the concentration is usually expressed in g. 100 ml. the unit of intrinsic viscosity becomes 100 ml/g. *Singer* (8) suggested the use of the cgs-system so that the unit becomes  $\text{cm}^3/\text{g}$ , and for this unit the term "Staudinger" was proposed. The intrinsic viscosity number then becomes one hundred times larger. Among the advantages of this unit could be mentioned that usually a three-digit number is obtained, which means that the decimal point could be dispensed with. Further, the number will be of the same order as the average degree of polymerization. DP. This unit has been used extensively in Table 2.

ESTT  
 CELULOSE E PAPEL

58

## Literature

1. Ott, E.: Cellulose and Cellulose Derivatives, Interscience Publishers Inc., New York 1943, p. 966—968.
2. Wezzel, F. F., Elliot, J. H., Martin, A. F.: TAPPI, 36 (1953) 564—571.
3. Wilson, K.: Svensk Papperstidning, 54 (1951): 6, 195—200.
4. — Svensk Papperstidning, 55 (1952): 4, 125—133.
5. — Svensk Papperstidning, 59 (1956): 3, 38—92.
6. — Svensk Papperstidning, 60 (1957): 2, 509—512.
7. TAPPI 230 44-50.
8. Singer, R.: Die Makromolekulare Chemis. 17 (1955): 1, 39—42.
9. Immergut, E. H., Schurz, J., Mark, H.: Monatshefte für Chemie, 84 (1953): 2, 219—249.

Table 1. Intrinsic viscosity,  $[\eta]C$  at different values of relative viscosity  $\eta_{rel}$  according to the formula:

$$\eta_{rel} - 1 = \eta_{sp} = [\eta] \cdot C \cdot e^{K'[\eta] \cdot C} \quad [\eta] \cdot C \quad (K' = 0.30)$$

$\eta_{rel}$	.00	.01	.02	.03	.04	.05	.06	.07	.08	.09
1.1	0.098	0.106	0.115	0.125	0.134	0.143	0.152	0.161	0.170	0.180
1.2	0.189	0.198	0.207	0.216	0.225	0.233	0.242	0.250	0.259	0.268
1.3	0.276	0.285	0.293	0.302	0.310	0.318	0.326	0.334	0.342	0.350
1.4	0.358	0.367	0.375	0.383	0.391	0.399	0.407	0.414	0.422	0.430
1.5	0.437	0.445	0.453	0.460	0.468	0.476	0.484	0.491	0.499	0.507
1.6	0.515	0.522	0.529	0.536	0.544	0.551	0.558	0.566	0.573	0.580
1.7	0.587	0.595	0.602	0.608	0.615	0.622	0.629	0.636	0.642	0.649
1.8	0.656	0.663	0.670	0.677	0.683	0.690	0.697	0.704	0.710	0.717
1.9	0.723	0.730	0.736	0.743	0.749	0.756	0.762	0.769	0.775	0.782
2.0	0.788	0.795	0.802	0.809	0.815	0.821	0.827	0.833	0.840	0.846
2.1	0.852	0.858	0.864	0.870	0.876	0.882	0.888	0.894	0.900	0.906
2.2	0.912	0.918	0.924	0.929	0.935	0.941	0.948	0.953	0.959	0.965
2.3	0.971	0.976	0.983	0.988	0.994	1.000	1.006	1.011	1.017	1.022
2.4	1.028	1.033	1.039	1.044	1.050	1.056	1.061	1.067	1.072	1.078
2.5	1.083	1.089	1.094	1.100	1.105	1.111	1.116	1.121	1.126	1.131
2.6	1.137	1.142	1.147	1.153	1.158	1.163	1.169	1.174	1.179	1.184
2.7	1.190	1.195	1.200	1.205	1.210	1.215	1.220	1.225	1.230	1.235
2.8	1.240	1.245	1.250	1.255	1.260	1.265	1.270	1.275	1.280	1.285
2.9	1.290	1.295	1.300	1.305	1.310	1.314	1.319	1.324	1.329	1.333
3.0	1.338	1.343	1.348	1.352	1.357	1.362	1.367	1.371	1.376	1.381
3.1	1.386	1.390	1.395	1.400	1.405	1.409	1.414	1.418	1.423	1.427
3.2	1.432	1.436	1.441	1.446	1.450	1.455	1.459	1.464	1.468	1.473
3.3	1.477	1.482	1.486	1.491	1.496	1.500	1.504	1.508	1.513	1.517
3.4	1.521	1.525	1.529	1.533	1.537	1.542	1.546	1.550	1.554	1.558
3.5	1.562	1.566	1.570	1.575	1.579	1.583	1.587	1.591	1.595	1.600
3.6	1.604	1.608	1.612	1.617	1.621	1.625	1.629	1.633	1.637	1.642
3.7	1.646	1.650	1.654	1.658	1.662	1.666	1.671	1.675	1.679	1.683
3.8	1.687	1.691	1.695	1.700	1.704	1.708	1.712	1.715	1.719	1.723
3.9	1.727	1.731	1.735	1.739	1.743	1.746	1.750	1.754	1.758	1.762
4.0	1.765	1.769	1.773	1.777	1.781	1.785	1.789	1.792	1.796	1.800
4.1	1.804	1.808	1.811	1.815	1.819	1.822	1.826	1.830	1.833	1.837
4.2	1.841	1.845	1.848	1.852	1.856	1.859	1.863	1.867	1.870	1.874
4.3	1.878	1.882	1.885	1.889	1.893	1.896	1.900	1.904	1.907	1.911
4.4	1.914	1.918	1.921	1.925	1.929	1.932	1.936	1.939	1.943	1.946
4.5	1.950	1.954	1.957	1.961	1.964	1.968	1.971	1.975	1.979	1.982
4.6	1.986	1.989	1.993	1.996	2.000	2.003	2.007	2.010	2.013	2.017
4.7	2.020	2.023	2.027	2.030	2.033	2.037	2.040	2.043	2.047	2.050
4.8	2.053	2.057	2.060	2.063	2.067	2.070	2.073	2.077	2.080	2.083
4.9	2.087	2.090	2.093	2.097	2.100	2.103	2.107	2.110	2.113	2.116
5.0	2.119	2.122	2.125	2.129	2.132	2.135	2.139	2.142	2.145	2.148
5.1	2.151	2.154	2.158	2.160	2.164	2.167	2.170	2.173	2.176	2.180
5.2	2.183	2.186	2.190	2.192	2.195	2.197	2.200	2.203	2.206	2.209
5.3	2.212	2.215	2.218	2.221	2.224	2.227	2.230	2.233	2.236	2.240
5.4	2.243	2.246	2.249	2.252	2.255	2.258	2.261	2.264	2.267	2.270
5.5	2.273	2.276	2.279	2.282	2.285	2.288	2.291	2.294	2.297	2.300
5.6	2.303	2.306	2.309	2.312	2.315	2.318	2.320	2.324	2.326	2.329
5.7	2.332	2.335	2.338	2.341	2.344	2.347	2.350	2.353	2.355	2.358
5.8	2.361	2.364	2.367	2.370	2.373	2.376	2.379	2.382	2.384	2.387
5.9	2.390	2.393	2.396	2.400	2.403	2.405	2.408	2.411	2.414	2.417
6.0	2.419	2.422	2.425	2.428	2.431	2.433	2.436	2.439	2.442	2.444
6.1	2.447	2.450	2.453	2.456	2.458	2.461	2.464	2.467	2.470	2.472
6.2	2.475	2.478	2.481	2.483	2.486	2.489	2.492	2.494	2.497	2.500
6.3	2.503	2.505	2.508	2.511	2.513	2.516	2.518	2.521	2.524	2.526
6.4	2.529	2.532	2.534	2.537	2.540	2.542	2.545	2.547	2.550	2.553
6.5	2.555	2.558	2.561	2.563	2.566	2.568	2.571	2.574	2.576	2.579
6.6	2.581	2.584	2.587	2.590	2.592	2.595	2.597	2.600	2.603	2.605
6.7	2.608	2.610	2.613	2.615	2.618	2.620	2.623	2.625	2.627	2.630
6.8	2.633	2.635	2.637	2.640	2.643	2.645	2.648	2.650	2.653	2.655
6.9	2.658	2.660	2.663	2.665	2.668	2.670	2.673	2.675	2.678	2.680
7.0	2.683	2.685	2.687	2.690	2.693	2.695	2.698	2.700	2.703	2.705
7.1	2.707	2.710	2.712	2.714	2.717	2.719	2.721	2.724	2.726	2.729
7.2	2.731	2.733	2.736	2.738	2.740	2.743	2.745	2.748	2.750	2.753
7.3	2.755	2.757	2.760	2.762	2.764	2.767	2.769	2.771	2.774	2.776
7.4	2.779	2.781	2.783	2.786	2.788	2.790	2.793	2.795	2.798	2.800
7.5	2.802	2.805	2.807	2.809	2.812	2.814	2.816	2.819	2.821	2.823
7.6	2.826	2.828	2.830	2.833	2.835	2.837	2.840	2.842	2.844	2.847
7.7	2.849	2.851	2.854	2.856	2.858	2.860	2.863	2.865	2.868	2.870
7.8	2.873	2.875	2.877	2.879	2.881	2.884	2.887	2.889	2.891	2.893
7.9	2.895	2.898	2.900	2.902	2.905	2.907	2.909	2.911	2.913	2.915

[ $\eta$ ] · C

$\eta_{rel}$	.00	.01	.02	.03	.04	.05	.06	.07	.08	.09
8.0	2.918	2.920	2.922	2.924	2.926	2.928	2.931	2.933	2.935	2.937
8.1	2.939	2.942	2.944	2.946	2.948	2.950	2.952	2.955	2.957	2.959
8.2	2.961	2.963	2.966	2.968	2.970	2.972	2.974	2.976	2.979	2.981
8.3	2.983	2.985	2.987	2.990	2.992	2.994	2.996	2.998	3.000	3.002
8.4	3.004	3.006	3.008	3.010	3.012	3.015	3.017	3.019	3.021	3.023
8.5	3.025	3.027	3.029	3.031	3.033	3.035	3.037	3.040	3.042	3.044
8.6	3.046	3.048	3.050	3.052	3.054	3.056	3.058	3.060	3.062	3.064
8.7	3.067	3.069	3.071	3.073	3.075	3.077	3.079	3.081	3.083	3.085
8.8	3.087	3.089	3.092	3.094	3.096	3.098	3.100	3.102	3.104	3.106
8.9	3.108	3.110	3.112	3.114	3.116	3.118	3.120	3.122	3.124	3.126
9.0	3.128	3.130	3.132	3.134	3.136	3.138	3.140	3.142	3.144	3.146
9.1	3.148	3.150	3.152	3.154	3.156	3.158	3.160	3.162	3.164	3.166
9.2	3.168	3.170	3.172	3.174	3.176	3.178	3.180	3.182	3.184	3.186
9.3	3.188	3.190	3.192	3.194	3.196	3.198	3.200	3.202	3.204	3.206
9.4	3.208	3.210	3.212	3.214	3.215	3.217	3.219	3.221	3.223	3.225
9.5	3.227	3.229	3.231	3.233	3.235	3.237	3.239	3.241	3.242	3.244
9.6	3.246	3.248	3.250	3.252	3.254	3.256	3.258	3.260	3.262	3.264
9.7	3.266	3.268	3.269	3.271	3.273	3.275	3.277	3.279	3.28	3.281
9.8	3.285	3.287	3.289	3.291	3.293	3.295	3.297	3.298	3.300	3.302
9.9	3.304	3.305	3.307	3.309	3.311	3.311	3.316	3.318	3.320	3.321
	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
10	3.32	3.34	3.36	3.37	3.39	3.41	3.43	3.45	3.46	3.48
11	3.50	3.52	3.53	3.55	3.56	3.58	3.60	3.61	3.63	3.64
12	3.66	3.68	3.69	3.71	3.72	3.74	3.76	3.77	3.79	3.80
13	3.82	3.83	3.85	3.86	3.88	3.89	3.90	3.92	3.93	3.95
14	3.96	3.97	3.99	4.00	4.02	4.03	4.04	4.06	4.07	4.09
15	4.10	4.11	4.13	4.14	4.15	4.17	4.18	4.19	4.20	4.22
16	4.23	4.24	4.25	4.27	4.28	4.29	4.30	4.31	4.33	4.34
17	4.35	4.36	4.37	4.38	4.39	4.41	4.42	4.43	4.44	4.45
18	4.46	4.47	4.48	4.49	4.50	4.52	4.53	4.54	4.55	4.56
19	4.57	4.58	4.59	4.60	4.61	4.62	4.63	4.64	4.65	4.66

\* Table 2. Calculation of TAPPI 206 m viscosity from intrinsic viscosity in 0.5 M CED solution

TAPPI 206 m

[ $\eta$ ]	00	10	20	30	40	50	60	70	80	90
300					8.0	8.3	8.7	9.0	9.4	9.8
400	10.2	10.6	11.0	11.4	11.8	12.2	12.6	13.1	13.6	14.0
500	14.6	15.1	15.6	16.2	16.8	17.3	18.1	18.8	19.3	20.2
600	20.9	21.5	22.3	23.0	23.8	24.5	25.5	26.3	27.4	28.4
700	29.5	30.6	31.8	33.0	34.2	35.4	36.6	37.8	39.0	40.2
800	41.4	42.8	44.2	45.6	46.9	48.3	49.7	51.0	52.7	54.4
900	55	57	59	61	63	65	68	70	73	75
1000	77	80	83	86	89	93	96	100	104	108
1100	112	116	121	125	130	135	142	148	156	165

Table 3. Calculation of TAPPI 206 m viscosity from relative viscosity in 0.5 M CED solution at  $G_{max} = 200 \text{ sec}^{-1}$ . Pulp concentration 0.3 %

TAPPI 206 m										
$\eta_{rel}$	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
3	12.0	12.7	13.4	14.1	14.8	15.6	16.5	17.4	18.3	19.2
4	20.1	21.0	21.9	22.8	23.7	24.6	25.7	26.8	27.8	28.9
5	30.0	31.2	32.4	33.6	34.8	36.0	37.2	38.4	39.7	40.9
6	42.1	43.4	44.7	46.0	47.3	48.6	49.8	51.1	52.4	53.7
7	55	57	58	60	61	63	64	66	67	69
8	70	72	74	76	78	80	82	84	86	88
9	90	92	95	97	100	102	104	107	109	112
10	114	118	121	124	127	130	133	136	140	144

Table 4. Calculation of TAPPI 206 m viscosity from relative viscosity in 0.5 M CED solution at  $G_{max} = 200 \text{ sec}^{-1}$ . Pulp concentration 0.4 %

TAPPI 206 m										
$\eta_{rel}$	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
4	11.9	12.3	12.7	13.1	13.5	14.0	14.4	14.8	15.2	15.7
5	16.2	16.7	17.2	17.7	18.2	18.7	19.2	19.7	20.2	20.7
6	21.2	21.7	22.2	22.7	23.2	23.7	24.2	24.8	25.4	25.9
7	26.5	27.1	27.7	28.3	28.9	29.6	30.2	30.8	31.4	32.0
8	32.6	33.2	33.9	34.5	35.1	35.8	36.4	37.0	37.6	38.3
9	38.9	39.5	40.2	40.8	41.4	42.1	42.7	43.3	43.9	44.5
10	45.2	45.9	46.5	47.2	47.8	48.5	49.2	49.8	50.5	51.1
11	51.8	52.5	53.2	54	55	55	56	57	58	58
12	59	60	61	61	62	63	64	65	65	66

Table 5. Calculation of TAPPI 206 m viscosity from relative viscosity in 0.5 M CED solution at  $G_{max} = 200 \text{ sec}^{-1}$ . Pulp concentration 0.5 %

TAPPI 206 m										
$\eta_{rel}$	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
4	8.4	8.8	9.0	9.3	9.5	9.8	10.1	10.3	10.6	10.8
5	11.1	11.4	11.6	11.9	12.1	12.4	12.7	12.9	13.2	13.4
6	13.7	14.0	14.3	14.5	14.8	15.1	15.4	15.7	16.0	16.3
7	16.6	16.9	17.2	17.5	17.8	18.1	18.4	18.7	19.0	19.3
8	19.6	19.9	20.2	20.5	20.8	21.1	21.4	21.7	22.1	22.4
9	22.7	23.0	23.3	23.7	24.0	24.3	24.6	24.9	25.3	25.6
10	25.9	26.2	26.5	26.9	27.3	27.7	28.0	28.4	28.8	29.1
11	29.5	29.9	30.2	30.6	31.0	31.4	31.7	32.1	32.5	32.8
12	33.2	33.6	34.0	34.4	34.8	35.2	35.5	35.9	36.3	36.7

## 9º TRABALHO - Observação microscópica de fibras

### Análise Qualitativa

#### GENERALIDADES

A análise qualitativa consiste em determinar os constituintes fibrosos dum papel, assim como o seu modo de obtenção. Necessita de muita experiência de utilização do microscópio e de um bom conhecimento das fibras e das suas diversas formas de preparação. Na maioria das vezes, o observador contentar-se-á em classificar as fibras nas grandes categorias (resinosas, folhosas, palhas, têxteis, outras fibras), precisando o seu modo de preparação (pastas mecânicas, químicas, cruas ou branqueadas). No entanto, a análise qualitativa pode ser completada por observações mais precisas, nomeadamente pela indicação das espécies vegetais às quais pertencem as fibras, da presença ou ausência de fibras sintéticas ou artificiais e ainda do estado morfológico dos vários constituintes da amostra.

Em resumo, as observações microscópicas deverão permitir ao microscopista dar informações sobre a qualidade e a proveniência da amostra analisada.

A observação microscópica duma pasta tratada por corantes selectivos permite a identificação das fibras e a determinação do seu modo de preparação.

As características morfológicas são essenciais para a identificação do vegetal, mas são insuficientes para permitir a determinação do modo de preparação.

Elas observam-se utilizando todas as ampliações permitidas pelo microscópio. As ampliações mais fracas (até 50x) colocam em evidência a flexibilidade, a maleabilidade e a importância dos elementos secundários (vasos, raios lenhosos, etc.).

Com a ampliação mais frequentemente utilizada (80x a 100x), o diâmetro do campo é então geralmente compreendido entre 1,5 e 1,8 mm. Este valor, conhecido do observador, permite apreciar o comprimento dos elementos fibrosos e deve ser um sinal de referência útil para os classificar em categorias.

Exemplos:

A - Pastas químicas de resinosas --- o comprimento médio das fibras é superior ao diâmetro do campo.

B - Pastas químicas de folhosas --- o comprimento médio das fibras é inferior ao diâmetro do campo.

Com ampliações maiores (200x - 400x - 600x) é possível reconhecer certas pontuações de fibras e vasos, diferenciar os elementos acessórios das pastas de palhas e observar as partículas finas fixadas à volta ou no interior das fibras (pigmentos de tinta, cargas minerais, partículas de resina, etc.).

A observação das cores deve precisar o modo de preparação das pastas. Os corantes selectivos são muito numerosos, mas a utilização de 2 deles permite, na maioria dos casos, identificar as pastas: trata-se do reagente de HERZBERG e do

do reagente de LOFTON-MERRITT. A apreciação das cores é subjectiva e depende do operador e das condições da observação. As cores indicadas na bibliografia poderão ser confirmadas utilizando as pastas puras de referência.

A observação começa pela preparação corada pelo reagente de Herzberg. Uma pequena ampliação permite eliminar rapidamente uma eventual presença de fibras artificiais ou sintéticas, facilmente reconhecíveis pelos seus critérios morfológicos.

As fibras vegetais podem ter cores que vão do amarelo ao vermelho e ao azul, passando por diversas tonalidades intermédias.

As pastas coradas de amarelo, amarelo-acinzentado e amarelo-azulado são pastas fortemente lignificadas cujo exame de caracteres morfológicos deve permitir identificar as pastas mecânicas e as pastas de alto rendimento, precisando as substâncias.

As pastas coradas de azul-acinzentado a azul-violáceo correspondem a pastas químicas branqueadas ou cruas.

As pastas coradas de vermelho são pastas têxteis, (celulose pura) cujo exame morfológico deve permitir identificar o linho, o cânhamo ou o algodão.

A observação de uma ou outra preparação corada com o reagente de Lofton-Merritt deve em 1º lugar confirmar os resultados dados pelo exame da preparação corada com o reagente de Herzberg e, em 2º lugar diferenciar as pastas químicas cruas das branqueadas.

A refinação das pastas químicas origina modificações essencialmente de natureza morfológica, que o observador deve poder reconhecer. As fibras de resinosas são cortadas e as de madeira inicial são por vezes separadas em fragmentos, enquanto que as de madeira final apresentam apenas uma laminação interna da parede. Os detalhes notar-se-ão tanto melhor, quanto mais se feche o diafragma do microscópio, aumentando assim a profundidade do campo. O efeito da refinação é menos espectacular no que diz respeito às fibras de folhosas, o corte é menos visível e a laminação menos frequente.

Os papéis velhos constituem uma fonte de fibras que é necessário destacar nas pastas. A característica principal das fibras de celulose recicladas é a grande diversidade das fibras presentes.

As fibras tendo sido postas em suspensão várias vezes e tendo sido abundantemente trituradas, aparecem com as paredes amolecidas, mais flexíveis, excepto no caso de pastas de alto rendimento.

Finas partículas de tinta estão muitas vezes presentes nas suas paredes. No entanto, as características são insuficientes para permitir identificá-las com certeza.



**Reconhecimento das principais pastas**

Como já se referiu, há 2 corantes fundamentais para o reconhecimento das principais pastas:

- 1 - o reagente de Herzberg
- 2 - o reagente de Lofton-Merritt.

Os métodos de preparação dos dois reagentes diferem ligeiramente, o que conduz a variações subtis nas colorações.

é aconselhável o microscopista fazer uma avaliação dos reagentes usando pastas "testemunha".

**1 - Reagente de Herzberg**

Este reagente cora a lenhina e a celulose.

Pastas mecânicas	-----	amarelo
Pastas termomecânicas		
Pastas semi-químicas		
Pastas químicas cruas	-----	azul acinzentado, violáceo
Pastas químicas pouco deslenhificadas	-----	amarelo acastanhado
Fibras naturais celulósicas	-----	vermelho arroxeado

Tinge as fibras quase instantâneamente.

As colorações evoluem todas para o azul ou o azul violáceo após alguns instantes, da mesma forma que se descoloram com o tempo, numa solução que perde o seu iodo, pouco a pouco.

**2 - Reagente de Lofton-Merritt**

Este reagente, tal como alguns outros, coram somente a lenhina. A coloração toma o seguinte aspecto:

Pastas mecânicas e termomecânicas	-----	azul
Pastas semi-químicas	-----	violeta escuro
Pastas bissulfito, cruas	-----	violeta claro
Pastas sulfato, cruas	-----	azul pálido
Pastas químicas branqueadas e fibras celulósicas	-----	incolores

As colorações com este reagente são estáveis. Desenvolvem-se em cerca de 10 minutos. O reagente seca rapidamente.

Outros corantes são utilizados, principalmente para estabelecer a distinção entre pastas bissulfito e sulfato branqueada de resinosas e de folhosas.

São eles o reagente de SELLEGER, ALEXANDER, WILSON e GRAFF "C".

O I<sub>2</sub> é o mais apropriado para diferenciar estas 2 pastas, quer sejam provenientes de um ou outro tipo de árvores. Assim,

- a pasta sulfato branqueada aparece cinzento-azulado (coloração muito nítida no que concerne aos vasos) e
- a pasta bissulfito fica incolor, a amarelada.

Os diferentes corantes serão conservados entre 5 e 10°C em particular o reagente de Lofton-Merritt que apresenta um desenvolvimento de fungos à temperatura ambiente.

Os outros reagentes citados, todos à base de iodo, devem ser guardados ao abrigo da luz.

Existem outros corantes, entre os quais:

- a SOLUÇÃO ALCOÓLICA DE FLOROGLUCINA que, em presença de ácido clorídrico, cora a pasta mecânica de vermelho;
- as SOLUÇÕES AQUOSAS DE SULFATO DE ANILINA e de SODA, que tingem a pasta mecânica de amarelo.

Estes reagentes utilizam-se "ao toque", isto é, depositando uma gota sobre os papéis nos quais se procura a presença de pasta mecânica. A intensidade das colorações obtidas é tanto mais forte quanto maior for a quantidade de pasta mecânica presente.

**Tableau VI.6 :** Identification des pâtes.  
Chart for identification of pulps.

Pâtes	Caractéristiques morphologiques	coloration	
		HERZBERG	LOFTON-MERRITT
<b>PATES MECANIKES</b> de Résineux.  Pâtes thermomécaniques de Résineux.  Pâtes chimico-mécaniques de Résineux.  Pâtes mécaniques de Feuillus.	Lmoy. $\leq \emptyset$ ch. Fibres coupées, pas d'extrémités naturelles. Ponctuations aréolées vues de face et tangentiellement. Ponctuations simples aux intersections avec les rayons ligneux. Amas d'éléments fins et de particules disséminées autour et aux extrémités des fibres.	jaune	bleu à bleu-vert
	Lmoy. $\geq$ ou Lmoy. $\leq \emptyset$ ch., suivant la provenance et le raffinage. Mêmes caractéristiques morphologiques, avec cependant une fraction de fibres longues plus importante et quelques rares extrémités naturelles, moins de bûchettes et d'éléments fins. La distinction avec une pâte mécanique ou chimico-mécanique est difficile sur une pâte entière et quasiment impossible pour des fibres individuelles ; cette remarque écarte la possibilité de réaliser des analyses quantitatives différenciant les pâtes.	jaune	bleu à bleu-vert
	Lmoy. $\geq \emptyset$ ch. Fibres le plus souvent coupées, mais présence d'extrémités naturelles. Ponctuations aréolées et simples bien visibles. Rares bûchettes, fibres rigides. Moins d'éléments fins que dans les pâtes précédentes.	jaune+zones bleutées	bleu à bleu-vert
	Lmoy. $< \emptyset$ ch. Fibres coupées, très peu d'extrémités naturelles. Vaisseaux toujours en fragments facilement identifiables par les ponctuations. Nombreuses bûchettes rassemblant 2, 3 ou 4 fibres accolées avec des rayons ligneux. Amas d'éléments fins et de particules disséminées.	jaune	bleu à bleu-vert
<b>PATES MI-CHIMIQUES</b> de Résineux.  Pâtes mi-chimiques de Feuillus.	Lmoy. $> \emptyset$ ch. Fibres individualisées, extrémités généralement naturelles, fibres rigides. Ponctuations bien visibles (même les ponctuations simples du sapin, difficiles à voir dans les autres modes de préparation). Présence de bûchettes.	jaune-vert jaune-gris	violet intense
	Lmoy. $< \emptyset$ ch. Fibres individualisées, extrémités généralement naturelles. Fibres rigides. Vaisseaux parfois intacts, bûchettes.	jaune-vert jaune-gris	violet intense
<b>PATES CHIMIQUES</b>  ■ Ecrues Résineux.  * Cuisson sulfate	Lmoy. $> \emptyset$ ch. Fibres individualisées, extrémités naturelles fibres souples, fibres de bois initial en ruban, fibres de bois final vues parfois sur face tangentielle (paraissant peu large). Ponctuations aréolées bien visibles. Ponctuations simples bien visibles (sauf sapin épicea).		
	idem	gris-bleu violacé	bleu pâle: fibres de bois initial,  bleu jaunâtre : fibres de bois final

**Tableau VI.6 :** Identification des pâtes  
(suite) Chart for identification of pulps

Pâtes	Caractéristiques morphologiques	coloration	
		HERZBERG	LOFTON-MERRITT
* Cuisson bisulfite	Lmoy. > $\emptyset$ ch. Fibres individualisées, extrémités naturelles, fibres souples, fibres de bois initial en ruban, fibres de bois final vues parfois sur face tangentielle (paraissant peu larges). Ponctuations aréolées bien visibles. Ponctuations simples bien visibles (sauf sapin épicéa).	gris-bleu violacé	rose pâle : fibres de bois initial + phénomène des yeux. le centre des ponctuations aréolées est rouge. rose forcé : fibres de bois final.
■ Blanchies Résineux	idem		incoloré
■ Ecrues Feuillus * Cuisson sulfate	Lmoy. < $\emptyset$ ch. Fibres individualisées. Toutes les extrémités naturelles. Fibres souples, vaisseaux intacts.	gris-bleu violacé.	bleu pâle à bleu forcé suivant l'épaisseur des carois.
* Cuisson bisulfite	idem	idem	rose pâle.
■ Blanchies Feuillus	idem	gris-bleu violacé	incoloré
<b>PAILLES</b>	Lmoy. < $\emptyset$ ch. Fibres individualisées, rigides avec nombreux autres éléments accessoires.		
■ Ecrues	idem	bleu bleu-jaune	bleu pâle à bleu forcé
■ Blanchies	idem	bleu bleu-violacé	incoloré
<b>FIBRES TEXTILES</b>			
■ Lin-Chanvre blanchis	Lmoy. > à $\leq$ $\emptyset$ ch. suivant le raffinage. Fibres individualisées, extrémités généralement coupées et fibrillées en pinceau. Présence de fibres-bleues (HERZBERG), courtes et larges si le végétal est utilisé entier. Nœuds sur les fibres. Le raffinage nivelle les différences entre lin et chanvre et rend impossible leur différenciation.	rouge à lie-de-vin	incoloré
■ Coton-Linters	Lmoy. > ou $\leq$ $\emptyset$ ch. suivant le raffinage. Fibres individuelles, extrémités généralement coupées, sinon régulièrement effilées. Fibres vrillées (moins visibles dans les linters). Orientation des fibrilles souvent visible sur les fibres.	rouge à rouge sombre	incoloré
<b>FIBRES ARTIFICIELLES</b> (Rayonne, Viscose)	Lmoy. > $\emptyset$ ch. Brins rigides, sans ponctuations, diamètre constant extrémités à coupes franches.	brun-noir	incoloré
<b>FIBRES SYNTHETIQUES</b>	Lmoy. > $\emptyset$ ch. Brins rigides, sans ponctuation, diamètre constant, extrémités à coupes franches.	le plus souvent incolore ou jaune très pâle	incoloré

TÉCNICA

Preparação das lâminas (método normalizado)

- 1 - Lavar uma lâmina com álcool e secá-la ao ar ou com um pano fino (evitando deixar quaisquer pêlos).
- 2 - A partir do papel desintegrado, preparar uma suspensão fibrosa num tubo de ensaio e depositar, com a ajuda de um conta-gotas, 0,5ml da suspensão na lâmina.
- 3 - Colocar a lâmina sobre uma placa de aquecimento e antes que a água se evapore totalmente, repartir as fibras de modo uniforme.  
Ver figuras a -(preparação má) e b -(preparação boa).



- 4 - Depositar em seguida 1 ou 2 gotas de corante sobre a preparação.
- 5 - Observar passados alguns minutos.

NOTA: O caso do reagente de Lofton-Merritt é uma excepção -a esta técnica, uma vez que a coloração da lâmina se realiza em várias etapas.

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Mater. a ident.	Color. c/ Herzb.	Color. Lofton- -Merritt	Color. c/ Selleg.	Color. c/out. reag.	Caracterís- ticas mor- fológicas	Con- clu- são
LA- MI- NA  1						
LA- MI- NA  2						
LA- MI- NA  3						

8

8

PROTÓCOLOS DE PREPARAÇÃO DE REAGENTES EMPREGUES NA  
ECOLE FRANÇAISE DE PAPETERIE DE GRENOBLE

REAGENTE DE HERZBERG

- Fazer uma solução concentrada de  $ZnCl_2$  de densidade 1,795 a 20° ( 250 g de  $ZnCl_2$  seco em 125 ml de água destilada ).
- Preparar uma solução iodo-iodetada, dissolvendo 0,4g de  $I_2$  numa solução de KI ( 7,5 g de KI em 37,5 ml de água destilada )
- Juntar a 3 volumes de solução de  $ZnCl_2$ , 1 volume de solução iodo-iodetada.
- Deixar decantar durante 2 a 3 dias e depois filtrar sobre cadinho filtrante nº 2.

REAGENTE DE LOFTON-MERRITT

- Misturar em volumes iguais, uma solução de verde malaquita sob a forma de sulfato ( 220 mg em 250 ml de água destilada ) e uma solução de fucsina básica ( 220 mg em 250 ml de água ).
- Ajustar o pH do reagente a 1,9 por junção de HCl 5N.

REAGENTE DE SELLEGER

- Preparar uma solução de nitrato de cálcio ( 100 g de  $Ca(NO_3)_2$  em 50 ml de água destilada ), à qual se juntam 3 ml duma solução iodo-iodetada ( 1 g de  $I_2$  dissolvido numa solução de 3 g de KI em 90 ml de água destilada ).
- Esperar uma semana antes de utilizar.

APÊNDICES





I - Determinação da humidade de uma pasta de papel, segundo a norma NF Q 03-003 de Set.56

### TÉCNICA

- 1 - Desfazer em pequenos pedaços cerca de 2g da pasta em estudo.
- 2 - Pesar um cadinho de porcelana na balança analítica -  $M_1$ .
- 3 - Introduzir os pedaços de pasta no cadinho e pesar novamente -  $M_2$
- 4 - Colocar este conjunto na estufa a  $105^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ , durante pelo menos 2 horas.
- 5 - Retirar o conjunto da estufa e colocar no excicador para arrefecer.
- 6 - Pesar seguidamente o conjunto, na mesma balança até agora utilizada.
- 7 - Colocar de novo o conjunto na estufa por mais 1 hora ou até obter massa constante -  $M_3$ . Deve arrefecer-se o conjunto, no excicador, antes de cada pesagem.
- 8 - Após a obtenção de massa constante, rejeitar a pasta e pesar rapidamente o cadinho vazio -  $M_4$ .

NOTA: Considera-se massa constante, quando 2 pesagens consecutivas (efectuadas com 30 minutos de intervalo) derem uma diferença de massa inferior a  $5 \times 10^{-4}\text{g}$ .

### CÁLCULOS

Sendo  $M_1$  - a massa do cadinho vazio, húmido

$M_2$  - a massa do conjunto (cadinho + pasta) húmido

$M_3$  - a massa do conjunto seco

$M_4$  - a massa do cadinho vazio, seco.

A humidade, expressa em %, referida à massa de pasta húmida, é:

$$\frac{(M_2 - M_1) - (M_3 - M_4)}{(M_2 - M_1)} \times 100$$

O resultado é apresentado com arredondamento às décimas.

## I. — OBJET DE LA NORME

La présente norme a pour objet de déterminer l'humidité du papier sur brut (non séché) dans les conditions de l'essai normalisé.  
Elle s'applique aux papiers ne contenant pas en quantité appréciable de matières autres que l'eau volatiles à  $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ .  
Elle ne s'applique pas aux cartons.

## II. — TERMINOLOGIE

**Humidité sur brut du papier :** Perte de masse après dessiccation jusqu'à masse constante dans les conditions de l'essai normalisé, rapportée à 100 grammes de papier non séché (dans l'état où il se trouve au moment du prélèvement).

## III. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Peser l'échantillon au moment du prélèvement, puis après dessiccation, jusqu'à masse constante.  
Rapporter la différence de masse à 100 g de papier non séché.

## IV. — APPAREILLAGE

- 1) Etuve à circulation libre d'air, à  $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ , munie de paniers ou plateaux perforés ;
- 2) Réceptifs à un ou deux fonds amovibles étanches en matière légère inaltérable dans les conditions de l'essai de dimensions appropriées au volume des échantillons ;
- 3) Balance permettant d'apprécier 1/2 000 de la masse à peser ;
- 4) Gants de caoutchouc.

## V. — ÉCHANTILLONNAGE

- 1) **Echantillonnage du papier en cours de fabrication.**  
(C'est le cas par exemple de la détermination de l'humidité d'une bande de papier aux presses ou à un endroit quelconque de la sécherie).  
Prélever un échantillon de 50 g au minimum.
- 2) **Echantillonnage du papier en rame ou en bobine.**  
L'échantillonnage doit être conduit en fonction du résultat à obtenir (nature, précision, etc.).  
En général, on cherche à déterminer, soit la valeur moyenne de l'humidité, soit plus rarement la répartition de l'humidité dans la feuille.

Homologuée  
le 30 septembre 1956  
J. O. du 18-11-56

Dans les unités prélevées dans le lot conformément à la norme NF Q 03-002, paragraphe A, prélever au centre et en plus des feuilles éventuellement destinées à la confection des échantillons selon la norme NF Q 03-002, paragraphe B :

- Cas a) Détermination de la valeur moyenne de l'humidité : 4 feuilles consécutives.  
Cas b) Répartition de l'humidité dans la feuille : 6 feuilles consécutives.

## VI. — MODE OPÉRATOIRE

Des précautions spéciales doivent être prises dans la manipulation des feuilles, afin d'éviter toute souillure, toute reprise ou perte d'humidité. Il est recommandé, en particulier, de revêtir des gants de caoutchouc.

## A. — Pesée de la feuille avant séchage.

Chaque réceptif sec et propre, repéré, ayant été maintenu fermé jusqu'à l'introduction de la feuille, le tarer après l'avoir laissé s'équilibrer en température avec l'atmosphère.

## Cas a)

Après avoir donné à chaque groupe de feuilles le repère correspondant du réceptif, les plier (ou y prélever des éprouvettes de  $0,1 \text{ m}^2$  environ) et les enfermer ensemble dans le réceptif de même repère. Peser contenant et contenu.

En déduire la masse de l'échantillon avant séchage.

## Cas b)

Prélever dans chaque groupe de six feuilles quatre séries d'éprouvettes de surface à peu près identique de l'ordre de  $40 \text{ cm}^2$  comme suit : deux aux coins diamétralement opposés, sur les bords, et deux au centre. Marquer sur la deuxième feuille de chaque série le repère du réceptif correspondant (quatre réceptifs).

Éliminer dans chaque série l'échantillon du dessus et celui du dessous et introduire les quatre échantillons restants dans le réceptif de même repère.

Peser les contenant et contenu des quatre réceptifs.

En déduire la masse avant séchage de chaque série d'éprouvettes.

**DANS LES DEUX CAS, TOUTES CES OPÉRATIONS, DEPUIS LE PRÉLÈVEMENT DES FEUILLES JUSQU'À LA PESÉE EN VUE DE LA DÉTERMINATION DE LA MASSE AVANT SÉCHAGE DOIVENT ÊTRE EFFECTUÉES TRÈS RAPIDEMENT.**

Si la feuille est chaude, laisser refroidir contenant et contenu à la température ambiante, ouvrir et fermer le couvercle, puis peser.

## B. — Séchage puis pesage des feuilles.

— ou retirer les feuilles ou éprouvettes des réceptifs, introduire échantillons et réceptifs dans l'éluve et sécher le tout à  $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  jusqu'à masse constante.

Ce résultat étant atteint, réintroduire le tout quinze minutes dans l'éluve, mettre rapidement les échantillons dans le réceptif de numéro correspondant, si possible dans l'éluve ; retirer le tout, laisser refroidir (pour les éprouvettes de 2 à 10 g refroidir dans un dessiccateur), ouvrir et fermer un couvercle, peser ;

— ou enlever les deux fermetures de chaque réceptif, et introduire ceux-ci, avec les feuilles ou éprouvettes à l'intérieur, dans l'éluve. Sécher le tout à  $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  jusqu'à masse constante (\*).

Ce résultat étant atteint, réintroduire le tout quinze minutes dans l'éluve, mettre les fermetures et retirer. Laisser refroidir (pour les éprouvettes de 2 à 10 g refroidir dans un dessiccateur), ouvrir et fermer un couvercle, peser.

Dans les deux cas, retirer les feuilles ou éprouvettes, peser rapidement les réceptifs vides. En déduire la masse sèche de chaque série d'échantillons.

## VII. — EXPRESSION DES RÉSULTATS

Exprimer les résultats à la première décimale en pour cent d'humidité calculé sur la masse de la feuille en l'état au moment du prélèvement.

(\*). On considérera que la masse est constante lorsque deux pesées successives effectuées à trente minutes d'intervalle, donnent une différence de masse des feuilles ou éprouvettes et éventuellement du réceptif inférieure à 1/2 000. La première pesée a lieu généralement deux heures après l'introduction dans l'éluve.

## APÊNDICE II PESOS ESPECÍFICOS DE SOLUÇÕES ALCALINAS A 20°C

(Os pesos específicos e as percentagens em peso estão baseados nos pesos *no vácuo*, e a percentagem em peso refere-se à fórmula apresentada)

Por cento em peso	Peso específico			Por cento em peso	Peso específico		
	KOH	NaOH	NH <sub>3</sub>		KOH	NaOH	NH <sub>3</sub>
1	1,0083	1,0095	0,9939	26	1,2489	1,2848	0,9040
2	1,0175	1,0207	0,9895	27	1,2592	—	—
3	1,0267	1,0318	—	28	1,2695	1,3064	0,8980
4	1,0359	1,0428	0,9811	29	1,2800	—	—
5	1,0452	1,0538	—	30	1,2905	1,3279	0,8920
6	1,0544	1,0648	0,9730	31	1,3010	—	—
7	1,0637	1,0758	—	32	1,3117	1,3490	—
8	1,0730	1,0869	0,9651	33	1,3224	—	—
9	1,0824	1,0979	—	34	1,3331	1,3696	—
10	1,0918	1,1089	0,9575	35	1,3440	—	—
11	1,1013	—	—	36	1,3549	1,3900	—
12	1,1108	1,1309	0,9501	37	1,3659	—	—
13	1,1203	—	—	38	1,3769	1,4101	—
14	1,1299	1,1530	0,9430	39	1,3879	—	—
15	1,1396	—	—	40	1,3991	1,4300	—
16	1,1493	1,1751	0,9362	41	1,4103	—	—
17	1,1590	—	—	42	1,4215	1,4494	—
18	1,1688	1,1972	0,9295	43	1,4329	—	—
19	1,1786	—	—	44	1,4443	1,4685	—
20	1,1884	1,2191	0,9229	45	1,4558	—	—
21	1,1984	—	—	46	1,4673	1,4873	—
22	1,2083	1,2411	0,9164	47	1,4790	—	—
23	1,2184	—	—	48	1,4907	1,5065	—
24	1,2285	1,2629	0,9101	49	1,5025	—	—
25	1,2387	—	—	50	1,5143	1,5253	—

## APÊNDICE V DADOS SOBRE A FORÇA DE SOLUÇÕES DE ÁCIDOS COMUNS E DE AMÔNIA AQUOSA

Reagente	Aproximado		Normalidade	Volume requerido para se fazer 1 dm <sup>3</sup> de uma solução aproximadamente 1 N (cm <sup>3</sup> )
	Por cento em peso	Peso específico		
Ácido clorídrico	35	1,18	11,3	89
Ácido nítrico	70	1,42	11,0	63
Ácido sulfúrico	96	1,84	36,0	28
Ácido perclórico	70	1,66	11,6	86
Ácido fluorídrico	46	1,15	26,5	38
Ácido fosfórico	85	1,69	41,1	23
Ácido acético	99,5	1,05	17,4	58
Amônia aquosa	27(NH <sub>3</sub> )	0,90	14,3	71

## 3.1 INTRODUÇÃO

A viscosidade de um líquido é uma medida da sua resistência ao movimento, causado por forças externas.

Consideremos duas placas A e B separadas pela distância  $y$ , e entre as duas um líquido com várias camadas paralelas, de espessura  $dy$  (Fig: 3.1).

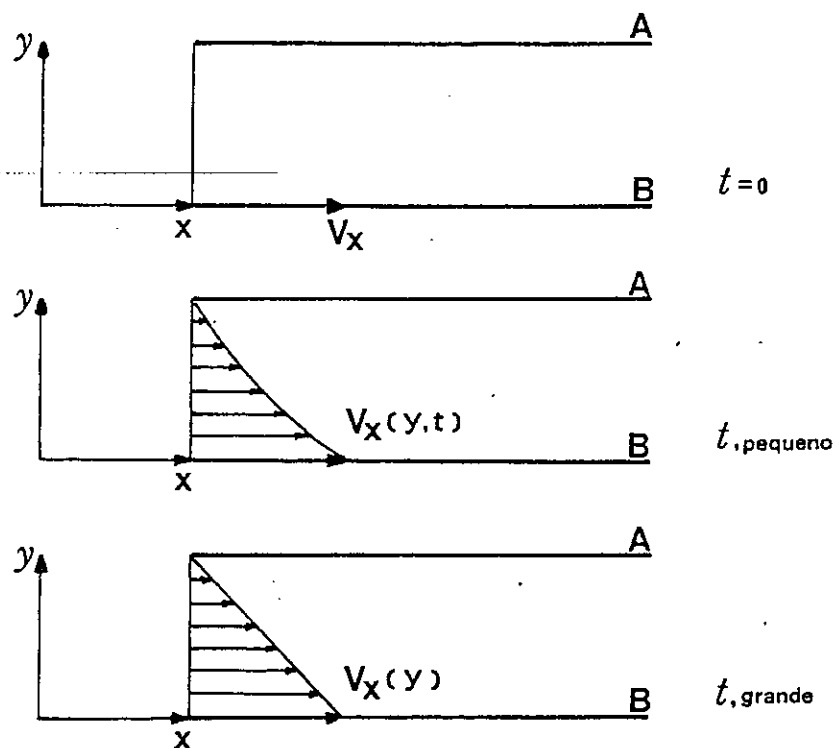


Fig. 3.1 - Movimento de um líquido entre duas placas A e B, com velocidade  $V_x$ , em função do tempo,  $t$ . (ref<sup>a</sup> 61).

Se B é deslocado relativamente a  $x$ , o líquido move-se também, sendo a velocidade dependente da distância  $y$ , e do tempo. O movimento é transmitido por um plano ao plano seguinte.

De acordo com a lei de viscosidade de Newton, a tensão de corte necessária para mover duas camadas de líquido de área unitária,

localizadas à distância  $dy$  uma da outra, na direcção  $x$ , e com a velocidade relativa  $dV_x$  é:

$$\tau = \eta \frac{dV_x}{dy} \quad 3.1.$$

onde  $\eta$  é uma constante, a viscosidade absoluta,  $\tau$  a tensão de corte e  $dV_x/dy$  o gradiente de velocidade na direcção perpendicular à deslocação do fluido.

Outro conceito importante é o de viscosidade relativa,  $\eta_r$ , dada por

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_1} \quad 3.2.$$

onde  $\eta$  é a viscosidade de uma dada solução e  $\eta_1$  a viscosidade do solvente. Este conceito é importante, sobretudo no estudo de soluções diluídas, como veremos.

A viscosidade de um líquido, sendo uma medida da sua resistência ao movimento, depende das interacções ao nível molecular, ou seja, da sua estrutura.

Actualmente não existe uma teoria molecular que possa justificar a viscosidade de soluções, contrariamente aos gases mais simples, pelo que o recurso a equações semi-empíricas, como as que abordaremos neste capítulo, é o método mais adequado para o estudo destas soluções.

### 3.2. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA VISCOSIDADE

Para o tipo de soluções em que estamos interessados, o método mais adequado para a determinação da viscosidade, é o do viscosímetro capilar.

Na Fig. 3.2., encontra-se um vaso viscosimétrico do tipo Ubbelohde, geralmente associado a um sistema de detecção fotoeléctrico<sup>62</sup>, ou outro, dos tempos de escoamento.

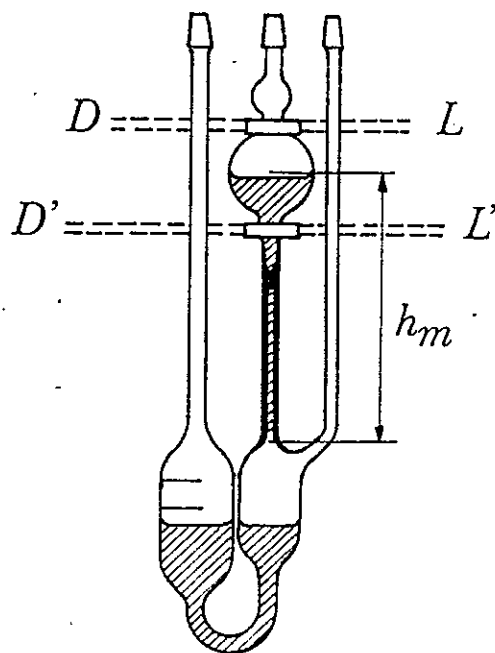


Fig. 3.2 - Viscosímetro de Ubbelohde; D e D', fotodiodos; L e L' lâmpadas;  $h_m$ , altura média da coluna de líquido (ref<sup>a</sup> 63).

Um viscosímetro capilar como o da Fig. 3.2., é constituído por um reservatório para o fluido, um capilar de dimensões conhecidas, um sistema para determinar os tempos de escoamento, e uma unidade para controlo de temperatura.

Em condições de escoamento apenas por acção da gravidade, a viscosidade é dada pela equação de Poiseuille:

$$\eta = \frac{\pi R^4 h_m g d t}{8 V L} \quad 3.3.$$

onde R é o raio do capilar, e L o seu comprimento, t o tempo de escoamento do volume V de líquido através do capilar, d é a densidade do líquido,  $h_m$  a altura média da coluna deste, e g a aceleração da gravidade.

Para a viscosidade relativa virá, obviamente,

$$\eta_r = \frac{d t}{d_1 t_1}$$

3.4.

onde  $d_1$  e  $t_1$  são a densidade e o tempo de escoamento do solvente, e  $d$  e  $t$  os respectivos valores para a solução.

Esta equação é válida para um líquido Newtoniano incompressível, e quando o fluxo é não turbulento, paralelo às paredes do capilar e sem aderências a estas.

Podem contudo existir algumas correcções a aplicar à equação 3.4., dependendo do viscosímetro usado, que é contudo objecto de calibração<sup>64</sup>. Não vamos aqui desenvolver esse aspecto.

Na Fig. 3.3. encontra-se o equipamento para medidas de viscosidade AVS 440 da Schott Geräte, que permite a contagem electrónica dos tempos de escoamento, e a detecção destes por um método fotoeléctrico ou por condutividade térmica.

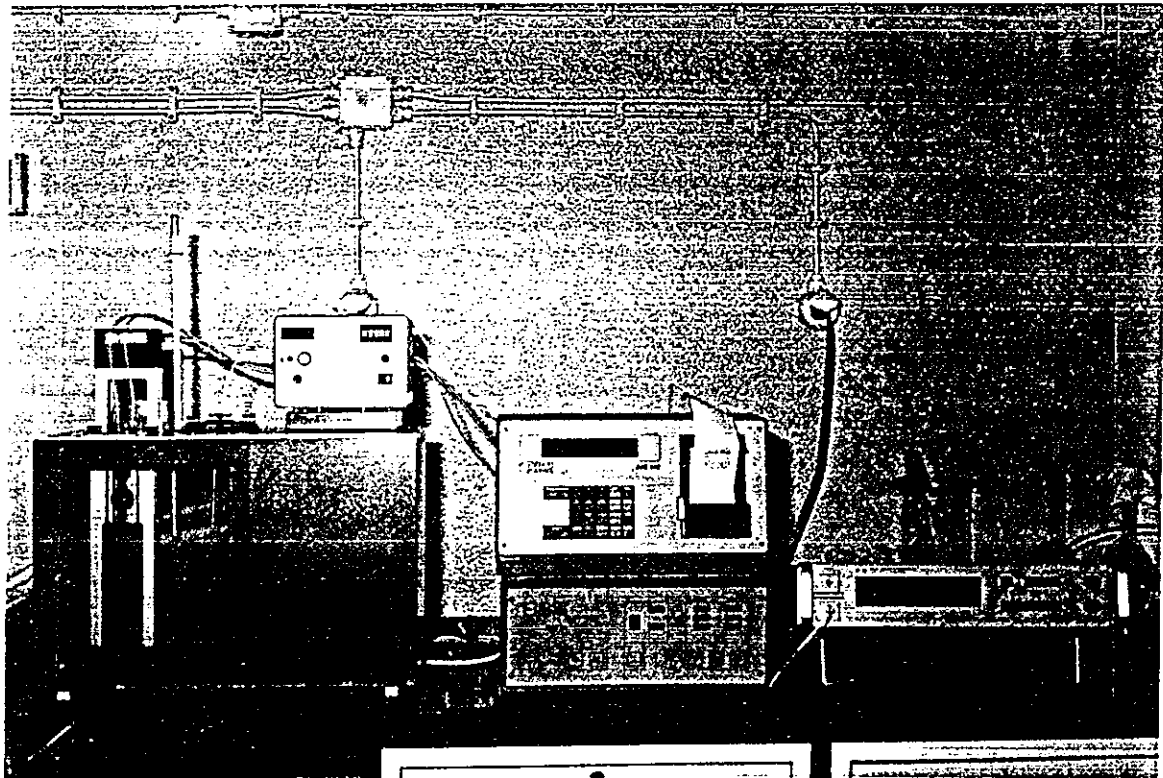


Fig. 3.3 - Aparelhagem para medidas da viscosidade.

### 3.3. COEFICIENTE B, DE JONES E DOLE

A viscosidade relativa de uma solução diluída pode relacionar-se com a concentração, através da expressão:

$$\eta_r = 1 + A c^{1/2} + Bc \quad 3.5.$$

conhecida como equação de Jones e Dole<sup>65</sup>, e onde  $c$  é a concentração molar,  $A$  é uma constante e  $B$  é o coeficiente de Jones e Dole, também constante para uma dada pressão e temperatura.

O parâmetro  $A$  da equação 3.5. depende apenas das interacções iónicas soluto/soluto e assim, para uma solução de não-electrólito, a equação 3.5. pode escrever-se:

$$\eta_r = 1 + Bc \quad 3.6.$$

Representando  $\eta_r - 1$  em função da concentração,  $c$ ,  $B$  é dado pelo declive da recta obtida.

Na Fig. 3.4. encontram-se, como exemplo, algumas curvas deste tipo.



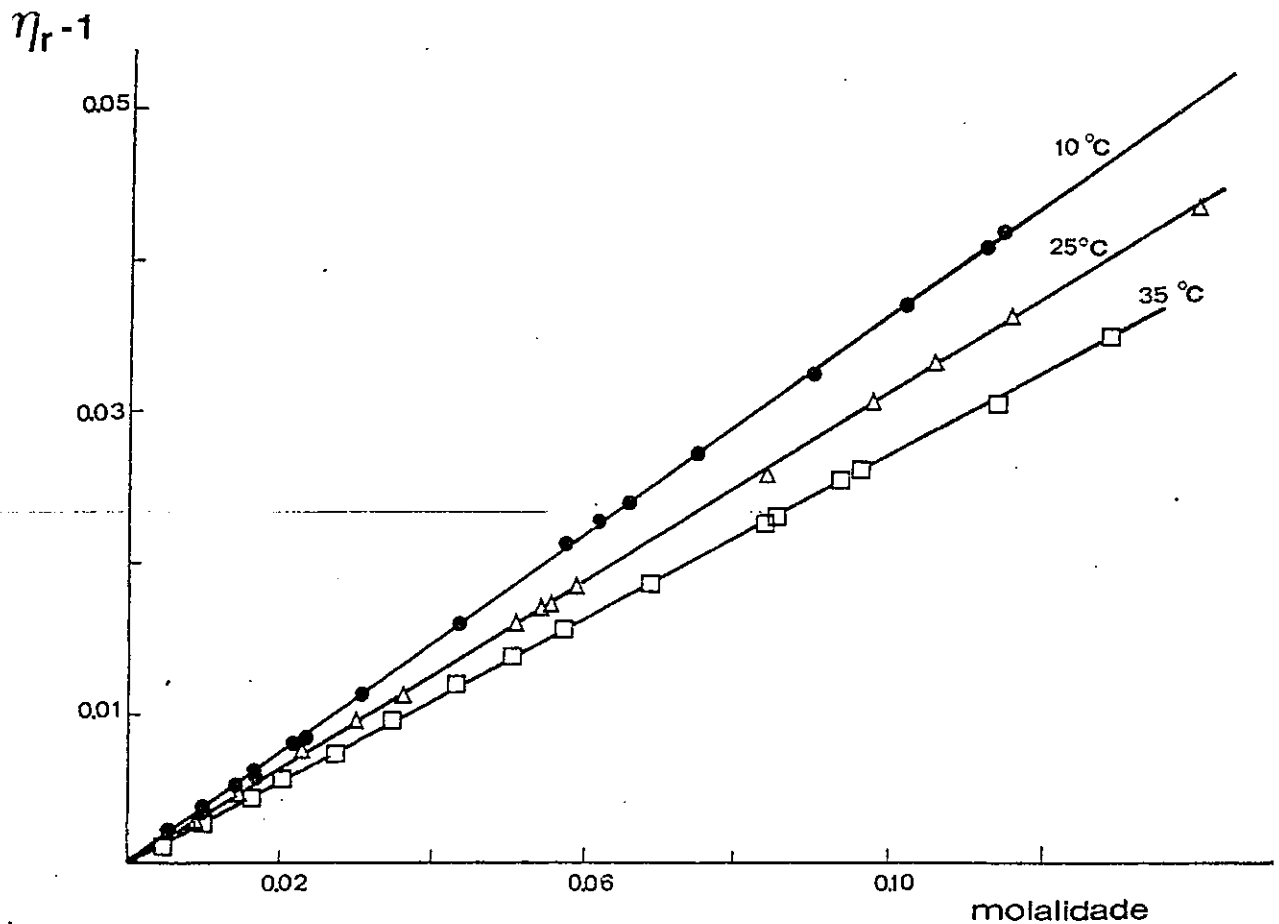


Fig. 3.4 - Viscosidade relativa em função da concentração, para soluções aquosas diluídas de butanodiol - 1,4, a 10, 25 e 35°C.

O coeficiente B é um parâmetro empírico, que encontra justificação ao nível estrutural, como veremos, e que resulta das interações soluto/solvente.

Geralmente admite-se que B é o resultado de várias contribuições<sup>66</sup>, nomeadamente:

- a) tamanho e forma do soluto
- b) efeitos de solvatação
- c) efeitos estruturais

Verifica-se que as soluções aquosas, contendo solutos mistos,

apresentam sempre valores de B positivos, o que, em parte, traduz o efeito organizador destes solutos na estrutura da água. Este resultado foi encontrado para soluções aquosas de álcoois<sup>26,67-69</sup>, sacarídeos<sup>26,29</sup>, sais de tetralquilamônio<sup>70,71</sup>, e outros, em que a parte apolar é predominante.

#### 3.4. INTERPRETAÇÃO ESTRUTURAL

Em termos estruturais podemos considerar o valor de B como o resultado de duas contribuições: uma física, que depende da forma e tamanho do soluto (termo hidrodinâmico), e uma química, que depende da quebra de ligações intermoleculares durante o fluxo viscoso, e que reflecte as interacções soluto/solvente (termo de interacção). Assim podemos considerar:

$$B = B_h + B_i \quad 3.7.$$

Desta forma, e do mesmo modo que anteriormente para o volume molar parcial a diluição infinita, para obtermos o termo de interacção temos de calcular primeiro o termo hidrodinâmico,  $B_h$ .

Einstein<sup>72</sup>, deduziu uma expressão para a viscosidade relativa de uma suspensão de partículas esféricas, num meio considerado como um contínuo. Segundo este autor:

$$\eta_r = 1 + 0.0025 V_h c \quad 3.8.$$

onde  $V_h$  é o volume molar destas partículas, ou volume hidrodinâmico, em  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ .

De uma forma mais geral podemos escrever:

$$\eta_r = 1 + \nu V_h c \times 10^{-3} \quad 3.9.$$

onde  $\nu$  é um parâmetro que depende da forma do soluto, é igual a 2.5 para a forma esférica, e superior para outras formas. Simha<sup>73</sup> calculou  $\nu$  para

19. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Wood chemistry Symposium, Montreal, 1961. *Proceedings*. London, Butterworths, 1962. 254p.
20. OTT, E.; SPURLIN, H.M. & GRAFFLIN, M.W., ed. *Cellulose and cellulose derivatives*. 2.ed. New York, Interscience, 1963. Part II. (High Polymers, 5).
21. ASPINAL, G.O. *Polysaccharides*. Oxford, Pergamon, 1970. 228p.
22. FENDEL, D. & WEGENER, G. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin, Walter de Gruyter, 1984. 613p.
23. ESAU, K. *Plant anatomy*. New York, John Wiley, 1965. 767p.

im, "Tecnologia de Fabricação da pasta celulósica,  
1.º volume, 2.ª ed., SENAI e IPT, S. Paulo, 1988

## Capítulo IV

### CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Maria Luiza Otero D'Almeida

Como as propriedades dos materiais lignocelulósicos e dos produtos com eles formados dependem da presença e do teor relativo dos seus diversos constituintes, a identificação e avaliação quantitativa destes é de grande importância. Por isto há uma preocupação contínua em desenvolver e aperfeiçoar os procedimentos analíticos para a sua determinação, sendo a maioria dos métodos que demonstram aplicabilidade apresentada na forma de norma.

A Tabela IV.1 cita algumas associações técnicas na área de celulose e papel, sob cujo patrocínio são editadas normas. Muitas dessas normas editadas por associações técnicas são homologadas por associações nacionais. Exemplos dessas associações são encontrados na Tabela IV.2.

Trabalhando no sentido de homologar normas a nível internacional, há a "International Organization for Standardization" (ISO), sediada em Genebra. Praticamente, todas as normas existentes referem-se às madeiras, porém são frequentemente utilizadas para outros materiais lignocelulósicos, tais como bambu, bagaço de cana, rami, juta e sisal.

TABELA IV.1 - Associações técnicas na área de celulose e papel

ASSOCIAÇÃO	SIGLA	PAÍS
Associação Brasileira de Celulose e Papel	ABCP	Brasil
Technical Association of the Pulp and Paper Industry	TAPPI	USA
Scandinavian Pulp, Paper and Board	SCAN	Suécia
British Pulp and Board Makers Association	BPBMA	Inglaterra
Australian Pulp and Paper Industry Technical Association	APPITA	Austrália
Canadian Pulp and Paper Association	CPPA	Canadá
Japanese Technical Association of the Pulp and Paper Industry	JIS	Japão
Verein der Zellstoff und Papier-Chemiker und Ingenieure	ZELLCHEMING	Alemanha

TABELA IV.2 - Associações nacionais

ASSOCIAÇÃO	SIGLA	PAÍS
Associação Brasileira de Normas Técnicas	ABNT	Brasil
American Society for Testing Materials	ASTM	USA
British Standard Institute	BSI	Inglaterra
Association Française de Normalisation	AFNOR	França

O objetivo deste capítulo é catalogar métodos analíticos mais comuns, normalizados ou não, usados na identificação dos vários componentes presentes nos materiais lignocelulósicos. Os métodos a serem analisados dividem-se em dois grandes grupos:

- métodos destinados aos materiais lignocelulósicos não-processados;
- métodos destinados às pastas celulósicas branqueadas (deslignificadas) e não-branqueadas (não ou parcialmente deslignificadas).

## 1 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS NÃO-PROCESSADOS

### POLISSACARÍDEOS (CELULOSE + HEMICELULOSES)

#### Celulose Cross & Bevan (ABCP M9/71)

Este método tem como objetivo a determinação do teor de celulose. Ele consiste em uma deslignificação do material em análise através de tratamentos alternados com água de cloro (leva a fragmentos clorados de lignina) e solução de sulfito de sódio (dissolve os fragmentos de lignina), até se obter um resíduo descolorido. Este resíduo, tido como *teor de celulose na amostra*, contém, além desta, uma fração de hemiceluloses. Ainda, durante o processo de deslignificação, pode haver degradação da celulose e dissolução dos fragmentos de baixa massa molecular.

#### Pentosanas

Este método tem como objetivo a determinação do teor de pentosanas, sendo assim, capaz de determinar apenas uma fração das hemiceluloses presentes na amostra, uma vez que estas são constituídas de pentosanas e hexosanas.

A determinação de pentosanas é, geralmente, efetuada em duas etapas. A primeira consiste na hidrólise das pentosanas, feita com solução de ácido clorídrico de concentração conhecida (normalmente 12%). Esta hidrólise leva à formação de furfural, o qual é separado da mistura por destilação. A segunda etapa consiste na análise da solução de furfural obtida na destilação. Os principais métodos para a determinação de furfural são:

TABELA IV.3 - Rendimento de furfural e derivados de furfural na destilação com ácido clorídrico

MATERIAL	COMPONENTES NO DESTILADO COM HCl	CONVERSÃO APROXIMADA
Pentosanas		
Xilose	Furfural	88%
Arabinose	Furfural	74%
Substâncias interferentes		
Raminose	Metilfurfural	—
Celulose	Hidroximetilfurfural	1%
Ácidos urônicos	Furfural	33—45%
Oxigelulose	Furfural	Aproximadamente 20% do teor de carbonila
Tanino	—	Pode levar a resultados baixos
Lignina	Formaldeído	—

- gravimétrico<sup>1</sup>: precipitação com floroglucinol ou ácido barbitúrico;
- volumétrico (ABCP C8/70): oxidação com solução de brometo-bromato e determinação do bromo evoluído por iodometria;
- espectrofotométrico: na região do visível — reação com orcinol (TAPPI T223-os-78) ou acetato de anilina<sup>2</sup> e medição da absorção do produto de reação na região do visível; na região do ultravioleta — baseado na absorção do destilado nesta região<sup>3</sup>.

A conversão de pentosanas para furfural, por destilação com ácido clorídrico, não é quantitativa. Além disto, reações secundárias ocorrem durante esta conversão. Wilson e Mandel<sup>2</sup> sintetizaram bem estes fatos através da Tabela IV. 3.

É importante ressaltar que a formação de furfural por outras substâncias que não as pentosanas é fonte de erro na sua determinação. Por outro lado, embora a conversão dos ácidos urônicos em furfural seja alta (Tabela IV.3), o erro causado é significativo somente quando estes ácidos estão presentes em grande quantidade. Browning<sup>1</sup> menciona, em seu livro, uma correção para este erro. O hidroximetilfurfural é, dentre todos os interferentes, o mais importante. Ele provém da hidrólise da celulose, sendo seu rendimento baixo; porém, o teor de celulose é alto nos materiais lignocelulósicos, o que torna a quantidade formada significativa. A influência do hidroximetilfurfural é observada em todos os métodos mencionados para a determinação de furfural, exceto no colorimétrico com orcinol.

É importante lembrar que o valor de pentosanas não corresponde ao teor de hemiceluloses no material lignocelulósico. No caso de madeiras de folhosas, este se aproxima mais deste valor do que no caso de madeiras de coníferas, uma vez que nas folhosas os polissacarídeos das hemiceluloses predominantes são pentosanas.

Para um conhecimento mais preciso do teor de hemiceluloses em um material lignocelulósico, é necessário fazer a análise dos açúcares presentes.

### Açúcares

Este método tem como objetivo identificar e/ou quantificar os principais monossacarídeos que compõem a fração polissacarídica dos materiais lignocelulósicos. Neste método, o material é hidrolisado a unidades monoméricas e analisado, após ser devidamente preparado, por cromatografia.

Cromatografia é uma técnica de separação dos componentes de uma mistura, os quais, carregados por um fluido, desenvolvem diferentes mobilidades em um meio poroso. Os tipos de cromatografia comumente empregados são em papel, em camada delgada e na fase gasosa.

### Cromatografia em papel

Neste caso, uma gota de material hidrolisado é colocada em uma das pontas de uma tira de papel cromatográfico, cuja extremidade é imersa em um solvente adequado, que percorrerá a tira (fenômeno de capilaridade) até uma altura pré-determinada. No seu avanço, o solvente arrastará os diversos açúcares, cada um com sua velocidade característica.

A localização dos diferentes açúcares fixados na tira de papel é feita pela aplicação, na forma de borrifo, de um reagente apropriado, que revela manchas nos locais onde se encontram os açúcares. A distância de deslocamento do açúcar, com relação ao ponto inicial de aplicação da gota, constitui parâmetro para sua identificação qualitativa.

A identificação quantitativa pode ser efetuada através da área da mancha ou, ainda, após extrair o açúcar do papel, por colorimetria ou volumetria.

### Cromatografia em camada delgada

Neste caso, uma camada cromatográfica é preparada pela colocação de uma camada delgada de um adsorvente sobre uma placa de vidro. O adsorvente comumente empregado é sílica gel, embora celulose em pó e seus derivados também encontrem aplicação.

O procedimento a seguir é o mesmo que para cromatografia em papel. O material hidrolisado é colocado na placa preparada, cuja extremidade é imersa em um solvente adequado, o qual flui através da camada sobre o vidro, separando os diversos açúcares.

A localização dos açúcares se faz através da aplicação de um reagente apropriado ou por exame no ultravioleta.

### Cromatografia gas-liquida (TAPPI T249-pm-75)

A cromatografia gas-liquida se dá pela introdução do material hidrolisado em uma corrente de gás inerte, que passa através de uma coluna cromatográfica contendo um adsorvente poroso. O açúcar eluído pode ser detectado através de um dispositivo registrador que identifica sua natureza pelo tempo ocorrido para sua eluição através da coluna. A quantidade do açúcar pode ser determinada pela área do pico registrado.

### Solubilidade em solução de hidróxido de sódio 1% (ABCP M5/68)

Este método consiste no tratamento da amostra com uma solução de sódio 1%, a fim de determinar a quantidade de material solubilizado nas condições empregadas.

Quando aplicado a material lignocelulósico não-processado, este método é considerado, usualmente, um índice que permite verificar o grau de degradação que o material tenha sofrido. Porém, estudos recentes<sup>4</sup> revelaram que a solubilidade de materiais fibrosos em soda 1% é função de diversos fatores, tornando-se índice de deterioração do material apenas quando este já se encontra em estado bastante avançado de deterioração.

### LIGNINA

#### Lignina Klason (ABCP M10/71; TAPPI T222-om-83)

Este método tem como objetivo a determinação do teor de lignina. Consiste no tratamento da amostra, livre de extrativos, com ácido sulfúrico 72%. O ácido dissolve a fração polissacarídica, deixando como resíduo a lignina. Neste tratamento, uma pequena parte da lignina pode se solubilizar. A determinação da quantidade de *lignina solúvel* pode ser efetuada através da medida da absorvância do filtrado ácido, no comprimento de onda de 205 nm (TAPPI UM250).

### EXTRATIVOS

Os extrativos solúveis em solventes orgânicos incluem ácidos resinosos e graxos, além de seus ésteres, ceras, substâncias insaponificáveis, materiais coloridos etc. Não há um solvente universal que remova todas essas substâncias, sendo cada solvente seletivo para uma ou várias classes. Os solventes comumente utilizados são os que vêm a seguir.

#### Éter etílico

Os solúveis em éter etílico (ABCP M7/76) normalmente incluem graxas, ceras e grande parte das resinas.

#### Álcool-toluol

Normalmente, as misturas de álcool etílico e toluol são utilizadas na proporção de 2:1 (em volume). A fração dos extrativos solúveis nesta mistura inclui: resinas, óleos, ceras, graxas e compostos insolúveis em éter etílico.

### Álcool etílico

Os solúveis em álcool etílico incluem ácidos resinosos, gorduras, ácidos graxos, esteróides, terpenos, produtos de oxidação de resinas e produtos de degradação de celulose e lignina.

### Água

Os extrativos solúveis em água incluem sais inorgânicos, açúcares, polissacarídeos, cicloses e ciclóis, e algumas substâncias fenólicas. Alguns dos materiais solúveis em água são parcialmente solúveis em muitos solventes orgânicos e vice-versa. A solubilidade dos materiais lignocelulósicos em água é determinada à temperatura ambiente ou a quente (ABCP M4/68).

Várias das análises aplicadas aos materiais lignocelulósicos requerem remoção prévia dos extrativos presentes. Para tal é comum a seguinte seqüência de extrações: em álcool-toluol, em álcool e em água.

### COMPONENTES MINERAIS

A determinação do resíduo mineral de materiais lignocelulósicos através de sua calcinação a 600°C (TAPPI TM-58) permite uma correlação com o teor de componentes minerais presentes na amostra.

## 2 PASTAS CELULÓSICAS NÃO-BRANQUEADAS

Pastas celulósicas não-branqueadas possuem os mesmos componentes presentes no material de origem, porém em proporções diferentes.

Deste modo, para as análises de *celulose Cross & Bevan*, *pentosanas*, *ácúcares* e *lignina Klason* valem os comentários efetuados no item 1.

No caso de *celulose Cross & Bevan*, *pentosanas* e *açúcares*, as normas usadas para a determinação são as mesmas já mencionadas (ver item 1). Para a *lignina*, a norma da TAPPI é a mesma (TAPPI T222-om-83) e a da ABCP, a C7/71.

No caso de pastas celulósicas, são também válidos os comentários já feitos para os extrativos de materiais lignocelulósicos não-processados.

Deve ser mencionado, ainda, que *solúveis em diclorometano* (ISO 624-1974E) consiste em um ensaio comumente empregado para pastas celulósicas. Alguns exemplos de materiais solubilizados por esse reagente são: ácidos resinosos, gorduras, ácidos graxos, esteróis, terpenos, produtos de oxidação e cloração da lignina e da celulose.

No caso de pastas celulósicas não-branqueadas, é freqüente a necessidade de se saber prontamente a quantidade de lignina presente. Os métodos da TAPPI e ABCP, já mencionados, descrevem procedimentos bastante demorados. Deste modo, foram desenvolvidos métodos que permitem estimar a quantidade de lignina, como os descritos a seguir.

### Número de permanganato (ABCP C4/71)

A lignina em pastas não-branqueadas é prontamente oxidada por permanganato de potássio, enquanto a celulose é muito pouco atacada.

O consumo, sob condições fixadas, de permanganato de potássio por uma pasta celulósica não-branqueada fornece uma idéia do teor de lignina ainda presente na pasta e, conseqüentemente, do grau de cozimento efetuado e da quantidade de alvejante necessária em um processo de branqueamento.

O *número de permanganato*, também chamado *número K*, consiste no número de mL\* da solução de permanganato de potássio (concentração 0,1N), consumida por um grama de pasta celulósica absolutamente seca.

O *número de permanganato* de uma pasta celulósica é fortemente influenciado pela quantidade e concentração da solução de permanganato utilizada no ensaio, e pela quantidade de permanganato remanescente no final da reação. Temperatura e tempo de reação também possuem efeitos consideráveis, de modo que condições padrões devem ser fixadas e observadas\*.

### Número de Kappa (ABCP C5/69)

O procedimento da determinação do *número de permanganato* tem sofrido críticas freqüentes, devido à sua inaplicabilidade para pastas de alto rendimento e devido à variação que ocorre na quantidade de permanganato remanescente no final da reação, quando pastas com teores diferentes de lignina são analisadas.

Variando a quantidade de amostra e efetuando uma correção no cálculo final, baseada em valores determinados experimentalmente, é possível obter um *número de permanganato* correspondente àquele com um excesso definido de permanganato no final da reação. O resultado experimental é expresso como *número Kappa*, definido como o número de mL de solução de permanganato de potássio 0,1N, consumido por um grama de pasta absolutamente seca, sob condições específicas e corrigidas para um consumo relativo de 50% de permanganato.

Tanto para pastas sulfito como para pastas sulfato, o *número Kappa* é proporcional à concentração de *lignina Klason*, até um nível de 22% de lignina em coníferas e até 15% de lignina em folhosas. Embora a proporcionalidade existente seja influenciada pela espécie de madeira e tipo de polpação, a seguinte relação aproximada é válida:

$$(\text{número Kappa} \times 0,15 = \% \text{ lignina Klason})$$

### Número de cloro ou Roe (TAPPI UM209)

Nesta determinação usa-se o gás cloro para oxidar a lignina. O *número de cloro* é definido como os gramas de cloro consumidos por grama de pasta seca em estufa, sob condições determinadas de tempo e temperatura. O

(\* ) De acordo com a decisão da Conferência Geral de Pesos e Medidas (1979), usa-se o símbolo L para litro e mL para mililitro.

*número de cloro* é proporcional à concentração de lignina na pasta celulósica, podendo, inclusive ser utilizado para estimar a quantidade de cloro requerida no estágio de cloração do processo de branqueamento de pastas celulósicas.

A relação aproximada entre número Kappa e de cloro é a seguinte:

$$(\text{número Kappa} \times 0,20 = \text{número de cloro})$$

#### Número hipo (TAPPI T253-om-81)

O uso de solução de hipoclorito em conjunto com ácido mineral para gerar cloro na presença da pasta celulósica deu origem ao denominado *número hipo*.

### 3 PASTAS CELULÓSICAS BRANQUEADAS

Pastas celulósicas branqueadas contêm praticamente polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) e certa parte dos constituintes menores presentes no material de origem.

As análises comumente efetuadas em pastas celulósicas branqueadas são descritas a seguir. Além destas, pode-se também determinar os açúcares presentes na pasta, como descrito no item 1.

#### ALFA, BETA E GAMA CELLULOSE (TAPPI T203-om-83; ABCP C6/78)

Com o desenvolvimento do processo de viscoso, no qual a celulose é inicialmente tratada com uma solução de hidróxido de sódio, tornou-se necessário encontrar um teste, a nível de laboratório, que servisse para estimar as possíveis perdas neste tratamento. Surgiu, então, o ensaio em questão, onde:

- $\alpha$ -celulose é a porção de material que, sob condições específicas, é insolúvel em solução de hidróxido de sódio 17,5%;
- $\beta$ -celulose é a fração que, sob estas mesmas condições, é solúvel, porém precipita em meio neutro a ácido;
- $\gamma$ -celulose é a fração que permanece solúvel, tanto em meio neutro como levemente ácido.

A fração denominada  $\beta$ -celulose, isolada da pasta celulósica de madeira, consiste, principalmente, de glucanas, originárias provavelmente da celulose. A fração  $\gamma$ -celulose, obtida de pastas celulósicas de folhosas, consiste, principalmente, de xilanas, e a obtida de pastas celulósicas de coníferas, de quantidades aproximadamente iguais de xilanas mananas. Portanto, as hemiceluloses estão, praticamente, contidas na fração  $\gamma$ -celulose.

A determinação de  $\alpha$ -celulose também pode ser efetuada em pastas não branqueadas, devendo, neste caso, ser descontado o teor de lignina presente do resíduo insolúvel.

#### SOLÚVEIS EM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 5, 10, 18 e 21,5% (TAPPI T235-os-76)

As reconhecidas deficiências do método de  $\alpha$ -celulose na avaliação de

pastas para fabricação de raio levaram à procura de procedimentos mais satisfatórios. Entre os vários procedimentos experimentados, estão aqueles nos quais a amostra é tratada com solução de hidróxido de sódio e os solúveis determinados por oxidação com dicromato. Várias concentrações de soda foram experimentadas, sendo as de 5, 10, 18 e 21,5% mais comumente empregadas e consideradas satisfatórias para determinadas avaliações de pastas.

A porcentagem de pasta celulósica dissolvida em solução 21,5% de hidróxido de sódio corresponde à fração de  $\gamma$ -celulose, enquanto a porcentagem de pasta dissolvida em solução 10% se aproxima daquela obtida pela soma das frações  $\beta$  e  $\gamma$ -celulose. Ainda, a quantidade de  $\beta$ -celulose na pasta está linearmente relacionada com a diferença entre as solubilidades em hidróxido de sódio de 10 e 18%.

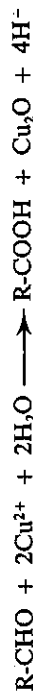
No caso de pastas de folhosas, o material removido por solução de hidróxido de sódio 5% consiste, praticamente, de xilanas.

Subtraindo-se de cem (100) o valor do teor de materiais solúveis em álcali, obtém-se a porcentagem de materiais resistentes ao álcali. A média entre as porcentagens de materiais resistentes ao álcali 18% ( $R_{18}$ ) e ao álcali 10% ( $R_{10}$ ) dá, aproximadamente, o valor de  $\alpha$ -celulose da amostra.

Deve ser lembrado, ainda, que os métodos de solubilidade em álcali fornecem informação mais qualitativa e, portanto, se aplicam preferencialmente para caracterizar e avaliar, em geral, a pasta celulósica. Estes métodos podem ser considerados empíricos, uma vez que as substâncias dissolvidas não se limitam àquelas de natureza química específica.

#### NÚMERO DE COBRE (TAPPI T430-om-83)

As soluções alcalinas de sais de cobre são usadas para determinar o número de cobre de pastas celulósicas. A reação envolvida pode ser escrita como:



O número de cobre é definido como o número de gramas de cobre reduzido do estado cúprico ( $Cu^{2+}$ ) para o cuproso ( $Cu^+$ ), por 100 gramas de celulose absolutamente seca.

O *número de cobre* é um método empírico que, embora seja falho em dar uma medida exata do conteúdo de grupos carbonílicos nos polissacarídeos, é amplamente empregado como um procedimento relativamente simples para avaliar pastas e outras preparações celulósicas que sofreram possíveis degradações por hidrólise ou oxidação.

#### VISCOSIDADE

Para sua determinação, a pasta celulósica é dissolvida em um solvente apropriado e é medida a viscosidade da solução. A viscosidade é uma propriedade que está relacionada com o tamanho, com a configuração das moléculas e, sob condições experimentais apropriadas, diretamente com a massa molecular média da amostra.

Os métodos de viscosidade são simples e rápidos, sendo largamente empregados para a caracterização da celulose e de outros polissacarídeos. A vis-

cosidade consiste em uma maneira sensível de detectar a degradação da celulose resultante da ação de aquecimento, luz, ácidos, álcalis e agentes oxidantes.

Os solventes mais empregados para a celulose são aqueles baseados nos complexos de cobre-amina: hidróxido de cupramônio e cupraetilindiamina (TAPPI-T230-om-82). Eles possuem a desvantagem de que a celulose dissolvida em soluções de cobre fortemente alcalina é sensível à degradação pelo oxigênio atmosférico. Os complexos de cádmio-amina (solvente, cadoxen) e tartrato de sódio férrico (MERKBLATT IV/50/69) foram desenvolvidos mais recentemente como solventes, e nas suas soluções a celulose é mais estável e menos sujeita à degradação.

A unidade comum de viscosidade é o *poise* (p) ou sua fração centesimal, o *centipoise* (cp). São definidas, a seguir, as viscosidades: relativa, específica, reduzida e intrínseca.

#### Viscosidade relativa ( $\eta_r$ )

É a viscosidade da solução relativa à do solvente:

$$\eta_r = \frac{\eta_1}{\eta_0}$$

onde:  $\eta_1$  = viscosidade da solução;  
 $\eta_0$  = viscosidade do solvente.

Normalmente, a viscosidade relativa pode ser calculada através da razão dos tempos de escoamento da solução e do solvente em um dado viscosímetro.

#### Viscosidade específica ( $\eta_{sp}$ )

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta_1 - \eta_0)}{\eta_0} = \eta - 1$$

#### Viscosidade reduzida

É definida com  $\eta_{sp}/C$ , onde C é a concentração do soluto.

#### Viscosidade intrínseca [ $\eta$ ]

Também designada pelo símbolo  $i$ , é encontrada pela extrapolação da curva de viscosidade contra concentração para  $c=0$  (Figura IV.1).

A viscosidade intrínseca é expressa em mL/g, quando a concentração da solução do polímero é indicada em g/L. É uma função usada para relacionar medidas de viscosidade e massa molecular do polímero dissolvido:

$$[\eta] = K.M$$

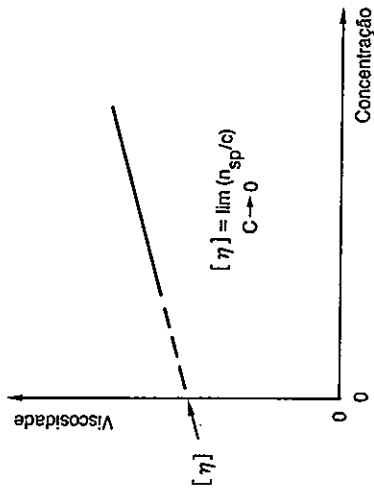


FIGURA IV.1 - Curva de viscosidade x concentração da pasta

onde:  $\eta$  = viscosidade molecular;  
K = constante de proporcionalidade;  
M = massa molecular.

## 4 DADOS ANALÍTICOS DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

A seguir são apresentadas tabelas contendo dados analíticos de materiais lignocelulósicos, sendo a maioria referentes ao Brasil.



TABELA IV.4 - Folhosas nativas do estado de Espírito Santo\*

ESPÉCIE	SOLÚVEL EM*				TEOR DE*					
	Água quente (%)	Água fria (%)	NaOH 1% (%)	Alcool-benzeno (%)	Alcool-benzeno (%)	NaOH 1% (%)	Celulose Cross-Beman (%)	Lignina (%)	Pentosanas (%)	Cinza (%)
Angelim amargoso	3,6	5,7	16,6	8,7	54,8	26,7	50,2	29,2	0,28	0,38
Angelim pedra	4,4	7,4	19,8	8,9	50,2	29,2	50,2	29,2	0,28	0,38
Araçá	1,9	3,6	25,9	5,3	43,8	30,5	43,8	30,5	0,83	0,83
Aranhá	3,2	7,1	20,4	11,7	53,2	24,2	53,2	24,2	0,49	0,49
Bapêba	4,0	7,9	19,3	7,6	50,6	29,9	50,6	29,9	0,66	0,66
Batuha	4,8	8,6	24,7	8,8	47,7	30,9	47,7	30,9	1,02	1,02
Brauna-preta	4,8	8,6	24,7	8,8	47,7	30,9	47,7	30,9	1,02	1,02
Caixeta	2,3	2,9	10,9	2,8	56,9	30,1	56,9	30,1	0,74	0,74
Canela-preta	2,2	4,5	15,2	6,4	57,9	25,7	57,9	25,7	0,45	0,45
Carne-de-vaca	0,7	1,4	10,3	0,7	62,2	30,7	62,2	30,7	0,25	0,25
Fala	4,2	6,1	16,9	6,6	52,9	27,4	52,9	27,4	0,33	0,33
Garapa-amarela	3,1	6,0	16,1	7,5	52,9	27,9	52,9	27,9	0,45	0,45
Gibatao	9,1	16,1	28,3	11,4	48,9	20,9	48,9	20,9	0,57	0,57
Imbitiba	1,6	2,8	9,1	2,0	58,7	13,5	58,7	13,5	0,69	0,69
Jucara	2,3	4,0	16,4	3,0	56,5	13,0	56,5	13,0	0,75	0,75
Ofitica	3,6	7,1	20,8	9,1	56,2	21,5	56,2	21,5	0,46	0,46
Óleo-de-copaba	4,3	8,2	19,7	4,8	58,7	22,7	58,7	22,7	0,40	0,40
Óleo-pardo	10,2	11,9	22,5	6,7	56,6	24,3	56,6	24,3	0,46	0,46
Pau-sangue	2,8	3,7	12,9	2,9	58,8	26,0	58,8	26,0	0,72	0,72
Pequiá	2,6	4,2	13,0	4,3	53,4	29,6	53,4	29,6	0,22	0,22
Pequiá-vinagreiro	9,7	11,6	22,8	8,9	56,4	20,4	56,4	20,4	0,40	0,40
Pitomba-preta	1,7	2,6	11,1	3,1	58,7	12,7	58,7	12,7	0,69	0,69
Roxinho	6,0	9,5	21,9	8,9	59,5	18,6	59,5	18,6	0,46	0,46
Sapucaia	3,6	5,3	17,4	7,2	55,3	30,6	55,3	30,6	0,23	0,23
Tambor	1,3	1,9	10,8	1,1	51,1	32,4	51,1	32,4	2,78	2,78
Eucaillipio	1,1	1,1	14,8	1,4	54,6	16,4	54,6	16,4	0,30	0,30

(\* Ensaes executados de acordo com os métodos recomendados pela Associação Técnica Brasileira em Celulose e Papel (ABCP).

TABELA IV.5 - Madeiras do estado de São Paulo\*

ESPÉCIE	TEOR DE				SOLÚVEL EM			
	Celulose Cross-Beman (%)	Lignina (%)	Pentosanas (%)	Cinza (%)	Alcool-benzeno (%)	NaOH 1% (%)	Água fria (%)	Água quente (%)
Eucaillipio	54,6	25,5	16,4	0,3	14,8	1,4	1,1	2,0
Caroba	56,7	22,3	18,4	2,6	21,8	0,6	6,5	8,0
Pindalba	57,7	26,7	12,0	0,6	16,0	2,0	3,0	4,7
Araçá-rosa	54,3	22,5	13,5	0,8	28,2	17,4	1,1	2,0
Bacuraté	56,4	29,4	13,6	0,2	16,4	1,5	3,3	4,1
Bucuvucu	57,3	26,0	14,0	0,5	18,2	3,2	3,0	4,0
Guacá	53,7	27,1	15,8	1,1	20,0	3,2	5,8	8,5
Guapeva	57,7	25,4	11,4	0,6	12,5	1,6	3,4	4,0
Macurá	55,5	27,0	14,8	0,3	17,4	0,9	4,1	4,6
Pau-sangue	53,3	25,6	13,4	1,0	13,7	3,0	4,2	5,6
Canela-ferrugem	56,5	31,3	6,7	0,2	11,8	2,2	0,8	2,7
Jequitibá-branco	58,7	24,2	13,3	0,4	13,7	1,8	3,2	5,6
Amaracilinho	54,6	25,5	16,4	0,3	14,8	1,4	1,1	2,0
Coração-de-negro	48,1	26,4	13,2	1,4	21,9	12,2	7,2	10,2
Mandigau	53,6	28,4	10,9	0,3	12,2	1,3	2,1	3,2

(\* Ensaes executados de acordo com os métodos recomendados pela Associação Técnica Brasileira em Celulose e Papel (ABCP). Dados retirados do livro de Centro Técnico em Celulose e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

TABELA IV.6 - Composição química de madeiras de eucaliptos do Brasil\*

ESPÉCIE	IDADE (anos)	SOLÚVEL EM				TEOR DE				PROCEDÊNCIA DOS DADOS
		Água quente (%)	Alcool-benzeno (%)	Celulose (%)	Lignina (%)	Pentosanas (%)	Cinza (%)			
<i>E. saligna</i>	4	3,2	2,0	47,8	26,4	18,2	0,3	ESALQ <sup>1</sup>		
	5	1,6	1,0	50,8	24,3	18,9	0,4	IPT <sup>2</sup>		
	5	3,0	4,0	54,9	26,4	16,5	0,2	ESALQ		
	5	4,2	3,2	50,2	23,0	17,8	0,3	ESALQ		
	5	5,0	2,4	54,1	26,3	17,8	—	ESALQ		
	7	4,7	3,6	54,6	25,8	16,7	0,2	ESALQ		
	8	2,8	1,6	49,5	24,5	16,2	0,4	IPT		
	8	4,7	1,6	61,5	18,7	18,8	0,3	ESALQ		
	10	5,2	2,2	47,5	24,4	16,9	0,2	IPT		
	15	3,2	1,7	49,5	25,6	16,3	0,3	IPT		
	13	7,4	1,7	57,4	21,6	16,9	0,2	ESALQ		
	20	4,6	2,1	45,8	27,8	16,8	0,3	IPT		
<i>E. grandis</i>	5	1,2	1,8	56,4	27,0	—	0,4	ESALQ		
	7	3,2	2,6	55,0	26,2	17,3	—	ESALQ		
<i>E. ponticulata</i>	6	4,3	0,9	62,9	17,8	25,0	0,4	ESALQ		
	10	5,5	1,3	58,4	26,5	19,6	0,6	ESALQ		
<i>E. citriodora</i>	7	4,1	2,9	61,4	15,3	23,5	0,2	ESALQ		
	13	4,5	2,7	56,7	17,8	18,1	0,3	ESALQ		
<i>E. urophylla</i> T.P. <sup>3</sup>	3	1,9	1,4	52,7	23,6	18,9	—	ESALQ		
<i>E. dunhill</i>	5	1,8	1,6	56,3	22,6	—	0,5	ESALQ		
<i>E. maculata</i>	7	4,6	2,1	58,8	17,5	24,7	0,3	ESALQ		
<i>E. tereticornis</i>	7	5,0	0,6	60,2	22,8	19,2	0,3	ESALQ		
<i>E. deanei</i>	7	1,6	1,4	53,8	26,8	—	0,4	ESALQ		
<i>E. viminalis</i>	11	3,8	1,6	56,3	22,6	—	0,5	ESALQ		

<sup>1</sup> *E. urophylla* Timor Português = *E. decussata*.  
<sup>2</sup> ESALQ - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".  
<sup>3</sup> IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

TABELA IV.7 - Composição química de casca de eucaliptos do Brasil\*

ESPÉCIE	IDADE (anos)	SOLÚVEL EM		TEOR DE			
		Água quente (%)	Álcool-benzeno (%)	Celulose (%)	Lignina <sup>a</sup> (%)	Pentosanas (%)	Cinza (%)
<i>E. saligna</i>	5	35,8	10,0	39,7	11,2	13,0	8,0
	7	14,8	3,2	47,3	17,1	16,0	4,5
<i>E. urophylla</i> ( <i>E. alba</i> de Rio Claro)	7	16,4	4,8	40,5	18,9	14,0	4,8
<i>E. grandis</i>	5	33,7	10,2	40,0	11,1	13,5	6,4
	6	21,3	7,5	44,5	16,0	16,0	1,9
<i>E. citriodora</i>	5	30,3	9,7	44,0	16,3	21,5	2,6
<i>E. urophylla</i> Timor (Port. = <i>E. decaisneana</i> )	5	31,4	7,9	43,9	12,2	14,5	2,6

(\*) Lignina Klason.

TABELA IV.8 - Análises químicas de madeiras\*

ENSAIO	MADEIRA			
	<i>Pinus elliottii</i> <sup>a</sup> (São Paulo) (%)	<i>Pinus elliottii</i> <sup>a</sup> Americano (%)	Pinho-do-paraná <sup>a</sup> (%)	Acácia negra <sup>a</sup> (%)
Solubilidade em água fria	1,7	1,7	—	2,3
Solubilidade em água quente	2,5	2,5	2,5	2,7
Solubilidade em soda 1%	8,4	10,6	9,9	17,6
Solubilidade em álcool-benzeno	1,7	0,9	2,6	2,6
Lignina	27,8	28,5	28,0	20,8
Celulose Cross-Bevan	59,4	58,3	—	62,0
Pentosanas	8,3	6,1	8,6	18,6
Cinza	0,3	0,3	0,2	0,5

(\*) Dados retirados do acervo do Centro Técnico em Celulose e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

(\*) Ensaios efetuados de acordo com métodos recomendados pela Associação Técnica Brasileira em Celulose e Papel (ABCP).

(\*) Citado em "Pulping Processes", Sven A. Rydholm, Interscience, 1965.

TABELA IV.9 - Análise química de diversos materiais lignocelulósicos\*

ENSAIO	AMOSTRA											
	Estirpe de palmeiteiro				Palha de folha de carnaúba		Endocarpo de babaçu	Plama de Bambu	Bagaço de cana	Casca de coco	Soqueira de algodão	
	Açaí	Branco	Macho	Vermelho	Não-hidrolisada	Hidrolisada						
Celulose Cross-Bevan (%)	57,3	61,2	65,9	61,6	32,8	34,3	—	45,0	59,7	57,1	41,6	50,4
Pentosanas (%)	—	—	—	—	16,1	15,1	23,0	—	—	26,4	—	17,8
Lignina Klason (%)	19,8	15,7	18,6	14,2	26,9	37,1	37,9	21,9	22,1	19,0	36,6	20,6
Solúveis em água fria (%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,0	—	5,5
Solúveis em água quente (%)	—	—	—	—	—	—	11,7	—	—	—	—	8,4
Solúveis em Álcool-benzeno (%)	—	—	—	—	7,6	6,5	2,1	3,3	—	3,1	—	1,6
Solúveis em éter (%)	—	—	—	—	3,1	3,0	26,1	—	—	—	—	—
Solúveis em soda 1% (%)	26,3	31,9	23,8	24,5	48,9	34,7	—	—	27,7	31,4	14,9	31,4
Cinza (%)	—	—	—	—	—	—	—	6,4	—	1,1	—	4,3

(\*) Ensaios executados de acordo com os métodos recomendados pela Associação Técnica Brasileira em Celulose e Papel (ABCP).

Dados retirados do acervo do Centro Técnico em Celulose e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

TABELA IV.10 - Composição química de madeira de folhosas do norte dos Estados Unidos\*

ESPÉCIE	ANÁLISE									
	Cinza (%)	Lignina (%)	Acetil (%)	Anidrido urônico (%)	Glicanas (%)	Galactanas (%)	Mananas (%)	Arabinanas (%)	Xilanas (%)	Celulose (%)
<i>Populus tremuloides</i>	0,2	16,3	3,4	3,3	57,3	0,8	2,3	0,4	16,0	5,3
<i>Ulmus americana</i>	0,3	23,6	3,9	3,6	53,2	0,9	2,4	0,6	11,5	4,9
<i>Fagus grandifolia</i>	0,4	22,1	3,9	4,8	47,5	1,2	2,1	0,5	17,5	4,2
<i>Betula papyrifera</i>	0,2	18,9	4,4	4,6	44,7	0,6	1,5	0,5	24,6	4,1
<i>Betula lula</i>	0,3	21,3	3,3	4,2	46,7	0,9	3,6	0,6	20,1	4,0
<i>Acer rubrum</i>	0,2	24,0	3,8	3,5	46,6	0,6	3,5	0,5	17,3	4,1
<i>Acer saccharum</i>	0,3	22,7	2,9	4,4	51,7	—	2,3	0,8	14,8	—

TABELA IV.11 - Composição química de madeira de coníferas do norte dos Estados Unidos\*

ESPÉCIE	ANÁLISE									
	Cinza (%)	Lignina (%)	Acetil (%)	Anidrido urônico (%)	Glicanas (%)	Galactanas (%)	Mananas (%)	Arabinanas (%)	Xilanas (%)	Celulose (%)
<i>Abies balsamea</i>	0,2	29,4	1,5	3,4	46,8	1,0	12,4	0,5	4,8	4,4
<i>Thuja occidentalis</i>	0,2	30,7	1,1	4,2	45,2	1,5	8,3	1,3	7,5	4,4
<i>Taxus canadensis</i>	0,2	32,5	1,7	3,3	45,3	1,2	11,2	0,6	4,0	4,2
<i>Pinus banksiana</i>	0,2	28,6	1,2	3,9	45,6	1,4	10,6	1,4	7,1	4,1
<i>Picea glauca</i>	0,3	27,1	1,3	3,6	46,5	1,2	11,6	1,6	6,8	4,4
<i>Larix laricina</i>	0,2	28,6	1,5	2,9	46,1	2,3	13,1	1,0	4,3	4,3

TABELA IV.12 - Teores de lignina de pinus\*

AMOSTRA	LIGNINA KLASON (%)
<i>Pinus Caribaea hondurensis</i> (5 anos)	30,1
<i>Pinus Caribaea hondurensis</i> (7 anos)	29,8
<i>Pinus Caribaea hondurensis</i> (10 anos)	26,1
<i>Pinus Caribaea hondurensis</i> (15 anos)	27,8
<i>Pinus occarpa</i> (5 anos)	33,4
<i>Pinus occarpa</i> (7 anos)	27,0
<i>Pinus occarpa</i> (10 anos)	33,4
<i>Pinus occarpa</i> (15 anos)	27,8

(\*) Dados retirados do acervo do Centro Técnico em Celulose e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

TABELA IV.13 - Análises em pastas celulósicas não-branqueadas\*

ENSAIO	AMOSTRA	
	Pasta celulósica para papel	Pasta celulósica para dissolução
Número Kappa (segundo a norma ABCP C5/69)	14,8	9,7
Viscosidade intrínseca em tartrato de sódio férrico (segundo a norma MERKBLATT IV/50/69)	1336 mL/g	1165 mL/g
Solubilidade em NaOH 5% (segundo a norma TAPPI — T235-os-76)	9,8	1,2
Solubilidade em NaOH 10% (segundo a norma TAPPI — T235-os-76)	13,8	4,7
Solubilidade em NaOH 18% (segundo a norma TAPPI — T235-os-76)	9,6	2,9

(\*) Dados retirados do acervo do Centro Técnico em Celulose e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de Estado de São Paulo.

TABELA IV.14 - Características de uma pasta celulósica NSSC não-branqueada de folhosa originária da África do Sul\*

EXAME MICROSCÓPICO	
Espécie e composição fibrosa	80,00
<i>Eucalyptus grandis</i> (%)	20,00
<i>Acacia mearnsii</i> (%)	
ANÁLISE QUÍMICA	
Celulose Cross-Bevan (%)	74,20
Pentosanas (%)	12,80
Cinza (%)	1,99
Número Kappa	127

(\*) NSSC: "Neutral Sulphite Semi Chemical".

TABELA IV.15 - Propriedades químicas de pastas celulósicas sulfato não-branqueadas de folhosas\*

AMOSTRA	PAÍS DE ORIGEM	TIPO DE FIBRA	COMPOSIÇÃO	CELULOSE	LIGNINA	KLASON	PENTOSANAS	KAPPA	CINZA (%)
1	Brasil	<i>Eucalyptus</i> spp	100	94,3	3,47	18,1	20,0	21,8	0,91
2	Brasil	<i>Eucalyptus</i> spp	100	94,7	1,92	20,5	20,5	21,4	0,49
3	Finlândia	<i>Betula verrucosa</i> <i>Populus</i> spp <i>Pinus</i>	85,2 10,4 4,4	88,4	2,47	25,3	20,5	21,4	0,49
4	Suécia	<i>Betula verrucosa</i> <i>Populus</i> <i>Pinus</i> spp e <i>Picea</i> spp	85,8 7,7 6,5	87,2	2,74	25,3	20,5	17,2	1,09
5	África do Sul	<i>Eucalyptus grandis</i> <i>Eucalyptus meurnsi</i>	80,0 20,0	94,3	1,83	15,8	15,7	15,7	0,52
6	África do Sul	<i>Eucalyptus</i> spp <i>Acacia meurnsi</i>	60,0 40,0	96,7	1,76	18,1	19,5	19,5	0,73
7	Canadá	<i>Acer</i> spp <i>Betula</i> spp <i>Populus</i> spp <i>Pinus</i> spp e <i>Tunga</i> spp	62,8 27,4 7,0 2,8	92,8	1,74	20,4	14,5	14,5	0,74

TABELA IV.16 - Número de permanganato de pastas de folhosas\* do estado do Espírito Santo<sup>1</sup>

ESPÉCIE	RENDIMENTO DEPURADO (%)	REJEITOS (%)	NÚMERO DE KMnO <sub>4</sub> DA PASTA CELULÓSICA <sup>2</sup>
Angelim-amargoso	43,8	3,6	24,0
Angelim-pedra	38,3	5,0	22,2
Aracá	24,0	13,5	19,8
Aratibá	44,0	2,0	16,5
Bapeba	36,4	4,7	29,6
Batinga	33,3	4,3	15,1
Brauna-preta	31,6	10,3	25,6
Caixeta	45,2	—	15,5
Canela-preta	40,8	2,6	13,9
Carne-de-vaca	45,5	3,4	17,2
Fala	38,3	0,5	11,5
Garapa-amarela	40,1	1,8	13,8
Gibatão	33,5	13,8	18,0
Imbiriba	44,0	3,4	19,5
Juerana	48,2	0,6	11,2
Oiticica	47,1	2,7	14,1
Óleo-de-copaliba	43,0	7,2	16,5
Óleo-pardo	40,4	1,2	10,0
Pau-sargado	46,9	1,7	12,4
Pequiá	42,5	1,8	19,4
Pequi-vinagreiro	37,8	7,3	12,3
Pitomba-preta	41,9	7,4	22,6
Roxinho	41,8	6,0	15,6
Sapucaia	39,6	3,6	14,6
Tambor	34,5	5,6	30,0
Eucalipto	49,7	—	8,8

(<sup>1</sup>) Pastas celulósicas obtidas pelo cozimento das madeiras nas seguintes condições: 16% de alcalinidade ativa (em Na<sub>2</sub>O), 25% de sulfidez (em Na<sub>2</sub>O), 170°C de temperatura máxima, 60 minutos de tempo de cozimento.

(<sup>2</sup>) Segundo a norma ABCEP — CA/71.

TABELA IV.17 - Propriedades químicas e físico-químicas de pastas celulósicas branqueadas\*

AMOSTRA	α-Celulose (%)	Solúveis em éter (%)	Viscosidade (cp)	Cinza (%)
Linter purificado	98,1	—	153	0,60
Pasta celulósica kraft branqueada de coníferas	85,6	0,03	12,9	0,13
Pasta celulósica kraft branqueada de folhosas	81,9	0,10	7,7	0,47
Pasta celulósica sulfito branqueada de coníferas	81,7	0,19	9,2	0,45
Pasta celulósica sulfito branqueada de folhosas	87,4	0,20	10,0	0,54
Pasta celulósica para dissolução	93,7	0,12	8,7	0,09

(\*) Enaios realizados de acordo com métodos recomendados pela Associação Técnica Brasileira em Celulose e Papel (ABCEP). Dados retirados do arquivo do Centro Técnico em Celulose e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BROWING, B.L. *Methods of wood chemistry*. New York, Interscience, 1967. 2 v.
2. WILSON, W.K. & MANDEL, J. Determination of pentosans. *Tappi*, 43(12):998-1006, 1960.
3. JONES, A.D. The determination of pentosans by ultra violet absorption spectrophotometry. *Tappi*, 44(10):745-747, 1961.
4. LIMA, A.F. et alii. *Solubilidade em soda a 1% como ensaio indicativo da degradação de material fibroso*. São Paulo, IPT, 1979. p.33-56. (Publicações Especiais, 8; Publicação IPT, 1149).
5. PHILIPP, P.; BAPTISTA, S.L.B. & BERGMAN, S. Estudo de folhosas de uma floresta nativa do estado do Espírito Santo. IN: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, 9., São Paulo, 1976. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1976. p.295-9.
6. MELLO, A.H. Aspectos da cultura e melhoramento genético do eucalipto e sua utilização como matéria-prima para celulose e papel. IN: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, 10., São Paulo, 1977. *Anais*. São Paulo, ABCP, 1977. p.53-73.
7. RYDHOLM, S.A. *Pulping process*. New York, Interscience, 1965. 1269p.
8. BUGAJER, S. *Eucalipto brasileiro comparado com outras pastas celulósicas comerciais de folhosas*. São Paulo/IPT, s.d. n.p. (Datilografado).
9. ———. *Pastas celulósicas sulfato branqueada de folhosas, ênfase especial ao eucalipto brasileiro*. São Paulo/IPT, s.d. n.p. (Datilografado).

TABELA IV.18 - Propriedades químicas de pastas celulósicas sulfato branqueada de folhosas\*

PAIS DE ORIGEM	TIPOS DE FIBRAS	SOLÚVEL EM				TEOR DE CINZA (%)
		NaOH5% (%)	NaOH10% (%)	NaOH18% (%)	α-Celulose Pentosanas (%)	
Brasil	Eucalyptus spp	9,4	11,0	7,3	89,4	0,19
Brasil	Eucalyptus spp	9,7	12,8	9,0	87,8	0,13
Brasil	Eucalyptus spp	10,0	13,7	10,0	87,6	0,28
Brasil	Eucalyptus spp	10,0	12,0	8,3	89,7	0,25
Austrália	Eucalyptus spp	10,0	13,5	8,7	84,1	0,36
Austrália	Eucalyptus spp	100,0	14,4	8,7	84,1	19,6
Austrália	Eucalyptus spp	100,0	14,3	8,8	87,1	19,7
África do Sul	Eucalyptus spp	60,0	16,1	11,0	90,1	17,6
África do Sul	Acacia mearnsii	40,0	16,1	11,0	90,1	17,6
Finlândia	Betula verrucosa	85,2	10,6	7,7	84,3	26,0
Finlândia	Pinus spp	4,4	10,4	10,4	85,7	24,0
Finlândia	Betula verrucosa	89,0	6,9	8,9	85,7	24,0
Finlândia	Pinus spp	4,1	6,9	8,9	85,7	24,0
Finlândia	Betula verrucosa	85,8	7,7	7,9	83,0	21,4
Finlândia	Pinus spp e Picea spp	6,5	7,7	7,9	83,0	21,4
Suécia	Betula verrucosa	81,8	15,6	8,5	83,1	23,1
Suécia	Pinus spp	2,6	15,6	8,5	83,1	23,1
Estados Unidos	Acer spp	46,9	32,9	9,0	85,2	19,3
Estados Unidos	Populus spp	17,0	32,9	9,0	85,2	19,3
Estados Unidos	Betula spp e Picea spp	3,2	17,0	9,0	85,2	19,3
Estados Unidos	Pinus spp e Picea spp	3,2	17,0	9,0	85,2	19,3
Estados Unidos	Liquidambar spp	51,6	32,9	9,0	85,2	19,3
Estados Unidos	Acer spp	18,8	32,9	9,0	85,2	19,3
Estados Unidos	Liriodendron spp	14,1	32,9	9,0	85,2	19,3
Estados Unidos	Magnolia spp	—	32,9	9,0	85,2	19,3
Canadá	Acer spp	71,1	19,8	8,3	84,4	21,1
Canadá	Betula spp	19,8	19,8	8,3	84,4	21,1
Canadá	Populus spp	9,1	19,8	8,3	84,4	21,1

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

- \* Assumpção , R.M.V. , " Curso de Fabricação de Celulose - Química da Madeira e da Celulose", ABCP .
- \*\* Vários autores , " Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica" , 2ª ed , SENAI e IPT , S.Paulo , 1988
- Sadov , F. et al , " Chemical Technology of fibrous materials".

\* existe na biblioteca da ESTT

\*\* " " " " " " , e interessa sobretudo o capítulo IV (fornecido em fotocópia!)