



**Marta Estanqueiro
Neves**

**Determinação da perda de rendimento da
deslenhificação por O₂**



**Marta Estanqueiro
Neves**

**Determinação da perda de rendimento da
deslenhificação por O₂**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin, Professor do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e co-orientação da Engenheira Catarina Rebelo do Instituto de Investigação da Floresta e do Papel-RAIZ.

Dedico esta dissertação aos meus pais e irmã

o júri

presidente

Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin
Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Ana Sílvia Marques Henriques
Engenheira do Departamento de Desenvolvimento de Produto da TOPSerie

agradecimentos

Começo por agradecer ao Professor Doutor Dmitry Evtuyugin pela disponibilidade, pelos conhecimentos transmitidos e a sua boa disposição.

Ao Instituto de Investigação da Floresta e do Papel – RAIZ, pela disponibilidade dos equipamentos e materiais necessários para a execução do trabalho. Em particular à Engenheira Catarina Rebelo, pela integração no RAIZ e apoio prestado. Aos técnicos do laboratório, nomeadamente ao Sr. Sousa pelo saber e a boa energia.

Gostaria também de agradecer ao laboratório da Universidade de Aveiro, que disponibilizou o reator e ao grupo de laboratório pela ajuda.

À universidade de Aveiro por me fazer tão feliz estes últimos anos e aos amigos que me acompanharam neste percurso de altos e baixos.

Quero agradecer ao Pedro, pelo carinho, paciência e por acreditar que eu ia conseguir alcançar os meus objetivos.

Um agradecimento especial aos meus pais e irmã pelo amor incondicional, por me ensinarem a nunca baixar os braços e o apoio incessante. Obrigada por me incentivarem a seguir os meus sonhos.

palavras-chave

Eucalyptus globulus, *Eucalyptus nitens*, *Eucalyptus urograndis*, viscosidade intrínseca, pentosanas, ácidos hexenurónicos, cozimento *kraft*, deslenhificação com O₂

resumo

A pré-deslenhificação com oxigénio tem sido implementada nas unidades de branqueamento, por apresentar benefícios ambientais, técnicos e económicos. Este processo permite diminuir a carga dos reagentes na sequência de branqueamento, como o dióxido de cloro, o que resulta numa diminuição dos AOX. No entanto, o uso de oxigénio como agente de deslenhificação é limitado devido à baixa seletividade.

O objetivo deste estudo é quantificar as perdas de rendimento da pré-deslenhificação por oxigénio de pastas *kraft* de *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus nitens* e *Eucalyptus urograndis* com diferentes índices kappa. Nesse sentido, as três espécies foram cozidas para obter um índice kappa na gama entre 12 e 20. Posteriormente, submetem-se as pastas à deslenhificação com oxigénio num reator PARR, com condições semelhantes à indústria, decorreu a 98 °C, 6 bar, 70 minutos, 2 % de NaOH e 4 % de consistência. Para caracterizar a pasta crua e deslenhificada recorreu-se à determinação do índice kappa, determinação da viscosidade intrínseca que permite avaliar o grau de degradação da celulose, o teor de ácidos hexenurónicos e o teor de pentosanas.

Os cozimentos *kraft* das madeiras revelaram a necessidade de uma maior carga alcalina ativa para a espécie *E. urograndis* para obter pastas com o mesmo índice kappa. O aumento da carga alcalina no cozimento *kraft* faz diminuir o valor de todas as características da pasta. Após a deslenhificação com oxigénio as pastas cruas com menor índice kappa demonstraram uma redução de aproximadamente 5 unidades, as pastas com maior índice kappa reduziram entre 7 e 9 unidades. A viscosidade intrínseca e o teor de pentosanas diminuíram face aos resultados obtidos para a pasta crua. Em relação à seletividade do processo, esta demonstrou ser mais seletiva para a espécie *E. globulus* e menos seletiva para o *E. urograndis*. O teor de ácidos hexenurónicos da pasta crua e da pasta deslenhificada foi semelhante, o que comprovou que estes não reagem numa etapa de oxigénio.

Por fim, a representação gráfica da variação da perda de rendimento com a queda do índice kappa é traduzida por uma função linear. A perda de rendimento da pré-deslenhificação por oxigénio variou entre 1 e 3 %, tendo sido superior na espécie *E. urograndis*. No *E. globulus* e *E. nitens* os rendimentos foram semelhantes, no entanto o *E. nitens* foi o que demonstrou ter menor perda de rendimento. A variação da perda de rendimento entre espécies pode ser explicada pela proporção da perda de lenhina e pentosanas.

keywords

Eucalyptus globulus, *Eucalyptus nitens*, *Eucalyptus urograndis*, intrinsic viscosity, pentosans, hexenuronic acid, *kraft* cooking, O_2 delignification

abstract

Oxygen delignification has been implemented in bleaching units, as it has environmental, technical, and economic benefits. This process reduces the reagents charge in the following bleaching steps, such as chlorine dioxide, which results in a decrease in AOX. However, the use of oxygen as a delignification agent is limited due to low selectivity.

The aim of this study is to quantify the yield loss of oxygen delignification of *kraft* pulp of *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus nitens* and *Eucalyptus urograndis* with different kappa numbers. In this sense, the three species were cooked to obtain a kappa number in the range between 12 and 20. Afterwards, the pulp was submitted to oxygen delignification in a PARR reactor, with conditions similar to the industry, it occurred at 98 °C, 6 bar, 70 minutes, 2 % NaOH and 4 % consistency. To characterize the raw and bleach pulp, the kappa number was determined, the intrinsic viscosity that permits to evaluate the degree of degradation of cellulose, the content of hexenuronic acids and the pentosans content.

The *kraft* cooking of the woods revealed the need for a higher active alkaline load for *E. urograndis* to obtain pulps with the same kappa number. The increase in alkaline load in *kraft* cooking decreases the value of all the characteristics of the pulp. After oxygen delignification, the raw pulps with the lowest kappa number showed a reduction of approximately 5 units, the pulps with the highest kappa number reduced between 7 and 9 units. The intrinsic viscosity and the pentosans content decreased in relation to the results obtained for the raw pulp. Regarding the selectivity of the process, it proved to be more selective for the species *E. globulus* and less selective for *E. urograndis*. The hexenuronic acid content of raw pulp and bleached pulp was similar, which proved that they do not react in an oxygen stage. Finally, the graphical representation of the variation of yield loss with the drop of the kappa number is translated by a linear function. The loss of oxygen delignification yield was between 1 and 3 %, being higher in the species *E. urograndis*. The *E. globulus* and *E. nitens* yield were similar, however the *E. nitens* was the one that showed the lowest loss. The variation in yield loss between species can be explained by the proportion of lignin and pentosans loss.

Conteúdo

Conteúdo	i
Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	iv
Acrónimos	v
Nomenclatura	vi
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	3
1.2 Organização da dissertação	3
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Madeira	4
2.1.1 Estrutura macroscópica e microscópica	5
2.1.2 Composição química	6
Celulose	7
Hemicelulose	8
Lenhina	8
Compostos Extractáveis	9
2.2 Produção da pasta	10
2.2.1 Preparação das madeiras	10
2.2.2 Processo de cozimento <i>kraft</i>	11
Reações no cozimento <i>kraft</i>	14
Formação de ácidos hexenurónicos	15
Formação dos compostos cromóforos	16
2.2.3 Branqueamento	16
Deslenhificação com oxigénio	19
Mecanismo da deslenhificação com oxigénio	20
Cinética e variáveis da deslenhificação com oxigénio	22
2.2.4 Secagem	23
2.3 Parâmetros de qualidade da pasta	23
2.3.1 Índice kappa	23
2.3.2 Viscosidade intrínseca	24
2.3.3 Brancura	24

3	Parte Experimental	25
3.1	Cozimento <i>kraft</i>	25
3.1.1	Preparação das aparas	26
3.1.2	Preparação do licor-Teste ABC	27
3.1.3	Processo <i>kraft</i>	29
3.2	Deslenhificação com oxigénio	29
3.3	Métodos analíticos para caraterização das pastas	31
3.3.1	Teor de massa seco e humidade	31
3.3.2	Rendimento	31
3.3.3	Índice kappa	32
3.3.4	Viscosidade intrínseca	34
3.3.5	Ácidos hexenurónicos	35
3.3.6	Teor de pentosanas	36
4	Análise e discussão de resultados	38
4.1	Cozimento <i>kraft</i>	38
4.1.1	Carga alcalina	38
4.1.2	Rendimento	40
4.2	Caracterização da pasta crua	42
4.2.1	Índice kappa	42
4.2.2	Viscosidade intrínseca	43
4.2.3	Teor de pentosanas	44
4.3	Deslenhificação com Oxigénio	45
4.3.1	Rendimento	46
4.4	Caracterização da pasta após deslenhificação com O ₂	47
4.4.1	Índice kappa	47
4.4.2	Viscosidade intrínseca	49
4.4.3	Seletividade	51
4.4.4	Teor de pentosanas	51
4.5	Avaliação da perda de lenhina e pentosanas com a perda de rendimento	52
5	Conclusões	54
	Bibliografia	56
A	Exemplos de cálculo	60
A.1	Caracterização das aparas	60
A.2	Preparação do licor	61
A.3	Teor de massa seco e humidade da pasta	62
A.4	Rendimento	63
A.5	Índice kappa	63
A.6	Viscosidade intrínseca	64
A.7	Ácidos hexenurónicos	65
A.8	Teor de pentosanas	66
A.9	Preparação da pasta para a deslenhificação com oxigénio	66
A.10	Rendimento e percentagem de deslenhificação após deslenhificação com oxigénio	67

B	Valores tabelados	68
B.1	Tabelas auxiliares para a determinação do índice kappa	68
B.2	Dados auxiliares para a determinação das pentosanas	68
B.2.1	Curva de Calibração	69
B.3	Tabelas auxiliares para a determinação da viscosidade intrínseca	70
C	Resultados	72

Lista de Figuras

2.1	Estrutura macroscópica de uma secção transversal do tronco (Adaptado de [1]).	5
2.2	Estrutura da molécula de celulose [2].	7
2.3	Estrutura abreviada da glucuronoxilana das hemiceluloses de folhosas [3]. . .	8
2.4	Álcoois precursores primários: guaiacilo (G), p-hidroxifenilo (H) e siringilo (S) [4].	9
2.5	Diagrama simplificado do processo de cozimento ao sulfato (<i>kraft</i>) (adaptado de [5]).	11
2.6	Fases da deslenhificação e as respetivas reações dos principais componentes da madeira (adaptado de [4]).	14
2.7	Representação da formação de ácido hexenurónico em meio alcalino (adaptado de [6]).	16
2.8	Formação dos compostos cromóforos a partir de lenhina fenólica (adaptado de [4]).	17
2.9	Variação do rendimento e do índice kappa com o cozimento e com a deslenhificação com oxigénio (adaptado de [7]).	19
2.10	Etapas da deslenhificação com oxigénio num único estágio (adaptado de [8]).	20
2.11	a) Efeito da temperatura na deslenhificação com oxigénio; b) Efeito do NaOH na deslenhificação com oxigénio (adaptado de [7]).	22
3.1	Representação esquemática do digestor [3].	25
3.2	a) Pasta do <i>E. globulus</i> após cozimento <i>kraft</i> ; b) Incozidos resultantes do cozimento <i>kraft</i> da espécie <i>E. globulus</i>	29
3.3	a) Reator PARR série 5100; b) Controlador série 4848; c) Pasta <i>E. globulus</i> durante a deslenhificação com oxigénio.	30
3.4	a) Soluções no agitador em banho-maria (copo 2 - pasta com solução de permanganato de potássio; copo 1 - mistura após adição de iodeto de potássio) ; b) Mistura após titulação com uma solução de tiosulfato; c) Titulação com uma solução de tiosulfato e indicador de amido.	32
3.5	a) Solução a passar no viscosímetro; b) Montagem experimental usada na determinação da viscosidade.	35
3.6	a) Montagem da filtração da mistura ; b) Espectrofotómetro UV/Vis utilizado na leitura das absorvâncias.	36
3.7	a) Montagem da destilação ; b) Balão com a pasta a ferver.	37

4.1	a)Relação do rendimento em pasta (RP) e a carga alacalina das espécies em estudo; b)Relação do rendimento em incozidos (RI) e a carga alacalina das espécies em estudo.	41
4.2	Variação da viscosidade intrínseca com o IK nas três espécies em estudo. . . .	44
4.3	Variação do teor de pentosanas com o IK nas três espécies em estudo.	45
4.4	Rendimento da deslenhificação com oxigénio em função do IK inicial nas três espécies em estudo.	46
4.5	Perda de rendimento em função da queda do IK nas três espécies em estudo.	47
4.6	Variação dos ácidos hexenurónicos presentes na pasta crua e na pasta deslenhificada com o IK da pasta crua, a) <i>E. globulus</i> , b) <i>E. urograndis</i> e c) <i>E. nitens</i> .	49
4.7	Variação da viscosidade intrínseca na pasta crua e na pasta deslenhificada com o IK, a) <i>E. globulus</i> , b) <i>E. urograndis</i> e c) <i>E. nitens</i>	50
4.8	Variação do teor de pentosanas na pasta crua e na pasta deslenhificada com o IK, a) <i>E. globulus</i> , b) <i>E. urograndis</i> e c) <i>E. nitens</i>	52
B.1	Desenvolvimento da cor de cada amostra, à esquerda encontra-se o branco. . .	69
B.2	Representação da curva de calibração.	69

Lista de Tabelas

2.1	Composição química da madeira [9, 10, 11].	6
2.2	Classificação dos principais reagentes de branqueamento, pH e reações em relação à lenhina e aos polissacarídeos (adaptado de [2]).	18
2.3	Seqüências de branqueamento [7].	18
4.1	Relação entre a carga alcalina ativa usada no cozimento com o índice kappa objetivo e obtido.	39
4.2	Variação dos HexA e influência no IK e lenhina residual (LR) para as diferentes espécies em estudo.	43
4.3	Variação do índice kappa, grau de deslenhificação e teor de lenhina residual da pasta quando submetida a um estágio de oxigénio.	48
4.4	Relação entre a perda de pentosanas e lenhina com a perda de rendimento e erro associado.	53
A.1	Dados das massas das aparas da espécie <i>E. nitens</i>	60
A.2	Teste ABC ao licor de cozimento para a espécie <i>E. nitens</i>	61
A.3	Massa da pasta seca e húmida da espécie <i>E. nitens</i> com carga alcalina 24,2 %.	63
A.4	Valores registados para a determinação do índice kappa.	64
B.1	Quantidade de pasta seca adequada para um índice kappa na gama de 10 a 25.	68
B.2	Factor de correcção “d” em função do valor V_a para a gama de índice kappa de 5 a 100.	68
B.3	Massa de pasta a pesar (em gramas) no caso de pasta crua e pasta branca.	68
B.4	Exemplos de massa de pasta seca a usar, função da viscosidade intrínseca (η), que será medida.	70
B.5	Valores de $[\eta] \times c$ correspondentes a diferentes viscosidades relativas.	71
C.1	Resultados da caracterização da pasta crua.	72
C.2	Resultados da caracterização da pasta deslenhificada com O_2	73

Acrónimos

AOX	Compostos orgânicos halogenados adsorvíveis
CQO	Carência química de Oxigênio
CPC	Companhia Portuguesa de Celulose
ECF	<i>Elemental chlorine free</i>
HCOD	<i>High consistency Oxygen Delignification</i>
HexA	Ácidos hexenurónicos
ISO	<i>International Organisation for Standardisation</i>
MCOD	<i>Medium Consistency Oxygen Delignification</i>
NP	Norma Portuguesa
SCAN-CM	<i>Scandinavian pulp, paper and board – Testing Committee</i>
TAPPI	<i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>
TCF	<i>Totally chlorine free</i>

Nomenclatura

Abs	Absorvância	nm
HexA	Ácidos hexenurónicos	mmol/kg
A.A	Alcali ativo	g/L como Na_2O
A.A/P.M	Alcali ativo por peso da madeira	g Na_2O /g madeira
A.E	Alcali efetivo	g/L como Na_2O
A.T	Alcali total	g/L como Na_2O
c	Concentração da solução	M
$C_{Na_2CO_3}$	Concentração de carbonato de sódio	g/L como Na_2O
C_{NaOH}	Concentração de hidróxido de sódio	g/L como Na_2O
C_{Na_2S}	Concentração de sulfureto de sódio	g/L como Na_2O
$C_{Na_2S_2O_3}$	Concentração de tiosulfato de sódio	g/L
h	Constante viscosimétrica	s^{-1}
d	Fator de correção	
f_D	Fator de diluição	
GD	Grau de deslenhificação	%
IK	Índice kappa	
IS	Índice sulfureto	%
LR	Lenhina residual	%
$m_{pasta\ húmida}$	Massa da pasta húmida	g
$m_{pasta\ seca}$	Massa da pasta seca	g
$m_{pasta\ seca\ deslenhificada}$	Massa da pasta seca após deslenhificação com O_2	g
$m_{aparas\ húmidas}$	Massa das aparas húmidas	g
$m_{aparas\ secas}$	Massa das aparas secas	g
m_{NaOH}	Massa de hidróxido de sódio	g
m_{xilana}	Massa de xilana	g
m_{xilose}	Massa de xilose	g
P.M	Peso da madeira	g
RI	Rendimento em incozidos	%
RP	Rendimento em pasta	%
RT	Rendimento total	%

t_m	Tempo de escoamento da solução	s
TMS_{pasta}	Teor massa seco da pasta	%
TMS_{aparas}	Teor massa seco das aparas	%
$V_{solução}$	Volume da solução	mL
V_{H_2O}	Volume de água	mL
V_{NaOH}	Volume de hidróxido de sódio	mL
$V_{lixivia}$	Volume de lixivia	mL
V_a	Volume de permanganato de potássio consumido	mL
V_1	Volume do ensaio branco	mL
V_2	Volume do ensaio com pasta	mL
$V_{filtrado}$	Volume do filtrado	mL
η	Viscosidade intrínseca	cm ³ /g
$\eta_{relativa}$	Viscosidade relativa	
ΔV	Varição da viscosidade intrínseca	
ΔIK	Varição do índice kappa	

Capítulo 1

Introdução

A fabricação de papel é uma vasta tecnologia, que ao longo dos últimos anos tem evoluído significativamente. A arte do papel chegou à Europa no século XI e, por volta do século XIV já existiam várias fábricas de papel, particularmente na Espanha, França e Alemanha. Ao longo de vários séculos o processo permaneceu praticamente inalterado utilizando trapos de linho e algodão. No entanto, a crescente demanda por papel levou à necessidade de optar por uma matéria-prima mais abundante, a madeira [4].

Na produção de pasta pretende-se remover a lenhina e os compostos extractáveis da madeira, e preservar ao máximo a celulose e as hemiceluloses, com recurso ao processo mecânico ou químico. O processo mecânico foi o primeiro a ser utilizado e usa exclusivamente energia. Posteriormente, com o intuito de melhorar as qualidades do papel introduziu-se o processo químico. Este processo baseia-se na utilização de reagentes químicos e energia térmica para dissolver a lenhina presente no material vegetal [12]. As pastas químicas podem ser obtidas em meio alcalino, nomeadamente o cozimento ao sulfato, ou em meio ácido, como o cozimento ao sulfito. O processo de cozimento ao sulfato (*kraft*) teve um crescimento lento durante muitos anos, uma vez que, a pasta possuía uma cor escura e difícil de branquear em comparação com a pasta proveniente do processo sulfito. No início da década de 1930, com a descoberta de novas técnicas de branqueamento com cloro tornaram o processo *kraft* comercialmente importante [4]. Contudo, surgiram as preocupações ambientais relativas ao uso de cloro durante o branqueamento. Como alternativa, foi introduzido o conceito de cozimento *kraft* modificado, que consiste em prolongar o cozimento, de modo a obter índice kappa mais baixo sem baixar a viscosidade. Contudo, o rendimento era inferior, o que revelou ser mais benéfico prolongar a deslenhificação com oxigénio em vez de prolongar o cozimento. A fase de deslenhificação com oxigénio foi portanto introduzida na indústria durante os anos 80. Esta consiste no uso de oxigénio e carga alcalina para remover a lenhina residual na pasta crua. As pastas submetidas à deslenhificação com oxigénio desenvolvem brancuras muito facilmente nos estágios de dióxido de cloro, necessitando de menores cargas de dióxido de cloro comparativamente com as pastas que não sofrem deslenhificação com oxigénio. Desta forma, a redução dos reagentes

químicos nas etapas seguintes, permitem reduzir o impacto ambiental (e.g. AOX, COD e cor) e também é benéfico a nível económico [13].

A indústria do papel teve um avanço significativo até aos dias de hoje e tornou-se um setor muito importante da economia. Os países com maior produção a nível mundial de pasta localizam-se na América do Norte (E.U.A. e Canadá), na Ásia (República Popular da China e Japão) e na Europa (Finlândia e Suécia). O sector português da pasta e do papel detém um peso significativo na economia do país [14]. Portugal é terceiro maior produtor europeu de pasta e o décimo-primeiro que produz mais papel e cartão.

Inicialmente, o eucalipto não era utilizado para a produção de pastas por serem de fibra curta e por isso consideradas de qualidade inferior [3]. No entanto, com o aparecimento das pastas *kraft* branqueadas, o eucalipto passou a ser a fonte de fibra mais importante para a produção de pasta e papel. Atualmente, o eucalipto é a principal fonte de matéria-prima para a produção de pasta, representando cerca de 84 % do total de produção nacional [3]. A pasta de eucalipto fabricada em Portugal é de elevada qualidade, devido à sua excelente aptidão para a produção de variados papéis (e.g. o papel de impressão, papel de uso doméstico e sanitário), o que representa uma grande vantagem competitiva das principais empresas portuguesas que exportam grande parte da sua produção de pasta para o mercado [14].

A empresa *The Navigator Company* é um dos principais setores na indústria do papel e pasta no mercado internacional. Esta é constituída por quatro polos industriais localizados em Cacia, Figueira da Foz, Vila Velha de Ródão e Setúbal. A história da *The Navigator Company* tem início em 1953, quando a Companhia Portuguesa de Celulose, CPC, arrancou no complexo de Cacia. Este complexo foi a primeira fábrica de pasta sediada em Portugal com produção de pasta crua de pinho e, que anos mais tarde, viria a ser a primeira a produzir pasta a partir de eucalipto pelo processo *kraft*. Nas décadas seguintes, a CPC cresceu e construiu novas fábricas, a Socel (Sociedade Industrial de Celulose) em Setúbal, a Portucel (Empresa de Celulose e Papel de Portugal) e por fim, a Soporcel (Sociedade Portuguesa de Papel) localizada na Figueira da Foz [15]. O Grupo Portucel Soporcel alterou o nome para *The Navigator Company*, de forma a criar uma marca comum que unisse ainda mais o grupo. O RAIZ - Instituto de Investigação da Floresta e do Papel foi criado em 1996 pela Soporcel e a Portucel, com o intuito de desenvolver atividades de investigação, consultoria, serviços especializados e formação nos domínios da floresta, pasta, papel e bio refinarias de base florestal [15]. De modo, a reduzir os compostos organoclorados a empresa introduziu um estágio de oxigénio no início do processo de branqueamento. No entanto, ao adicionar este estágio verificou-se uma perda de rendimento, a qual foi objeto de estudo neste trabalho.

O papel foi uma fonte vital no desenvolvimento cultural da humanidade e atualmente continua a ser fundamental na comunicação e em muitas outras áreas da sociedade. Não há dúvida de que este continuará a ter um lugar importante no futuro, no entanto, deve manter a sua competitividade através de desenvolvimento contínuo de produtos.

1.1 Objetivos

No presente trabalho têm-se como objetivo principal estudar as perdas de rendimento da pré-deslenhificação por oxigénio de pastas *kraft* de *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus nitens* e *Eucalyptus urograndis*. Para a concretização deste objetivo optou-se por:

- Realizar cozimentos *kraft*, com o intuito de produzir pasta com diferentes índices kappa para cada uma das espécies em estudo;
- Deslenhificação por oxigénio das pastas *kraft*, com as mesmas condições de operação, idênticas às usadas industrialmente, num único estágio, avaliando o rendimento das pastas;
- Analisar a relação entre o grau de deslenhificação da pasta, através do índice kappa, o teor de ácidos hexenurónicos, viscosidade intrínseca e teor de pentosanas nas pastas após o cozimento e a deslenhificação.

1.2 Organização da dissertação

A organização da dissertação é a seguinte:

- **Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica:** são abordados temas relacionados com o trabalho desenvolvido e a caracterização da madeira do ponto de vista morfológico e químico. De seguida, descreve-se todo o processo de produção de pasta com o cozimento *kraft* e o branqueamento, nomeadamente a deslenhificação com oxigénio. Por fim, é realizada uma secção sobre os parâmetros de qualidade da pasta.
- **Capítulo 3 – Parte Experimental:** é descrito o processo de cozimento, desde as aparas à obtenção de pasta, bem como a preparação do licor de cozimento. O processo de deslenhificação com oxigénio e as análises laboratoriais usadas na caracterização das pastas.
- **Capítulo 4 – Resultados e Discussão:** são apresentados os resultados obtidos experimentalmente e analisados.
- **Capítulo 5 – Conclusões:** são apresentadas as conclusões do trabalho realizado bem como sugestões de trabalho futuro.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Madeira

A madeira é um material orgânico de origem biológica, higroscópico, resistente e altamente organizado a nível molecular e celular [6]. As plantas podem ser classificadas conforme a sua reprodução em esporófitas, produzem esporos, e espermatófitas, que produzem sementes. As fibras de maior importância para a indústria da pasta e papel são provenientes das espermatófitas, sendo que estas podem ser divididas em gimnospermas, plantas sem flor e com sementes, como é o caso do pinheiro, e em angiospermas, plantas com frutos e sementes, como por exemplo o eucalipto. As madeiras podem ser classificadas como folhosas (angiospermas) ou resinosas (gimnospermas) [16]. As madeiras folhosas são a matéria-prima de preferência para a produção de pasta, uma vez que estas apresentam fibras de pequenas dimensões, o que implica um elevado número de fibras por unidade de massa da pasta, beneficiando as características do papel para impressão e escrita [17].

O eucalipto é uma árvore apreciada para uso industrial principalmente na produção de pasta e papel. Apesar de, existirem inúmeras espécies de eucalipto apenas algumas são usadas na indústria. A plantação de eucalipto encontra-se distribuída mundialmente nas zonas mediterrânicas (Portugal e Espanha), onde o *E. globulus* e o *E. nitens* são as espécies mais comuns. Enquanto, em zonas tropicais e subtropicais, *E. gradis*, *E. urophylla* e *E. urograndis* são as espécies que mais se destacam. O interesse pelas diversas espécies de eucalipto como matéria-prima na indústria da pasta está relacionado com o rápido crescimento, adaptabilidade a uma variedade de condições ecológicas, o comportamento durante o cozimento e branqueamento, bem como as excelentes propriedades da pasta produzida [18].

O *Eucalyptus globulus* apresenta fibras curtas e homogêneas que conferem mais massa volúmica, opacidade, flexibilidade e elasticidade do que outras madeiras. Estas características concedem excelente aptidão papelreira, ao nível do processo e da qualidade do papel. As propriedades das fibras do *globulus* sobressaem também, por consumir uma menor quantidade de produtos químicos nos processos de cozimento e de branqueamento. No entanto, esta

espécie é muito sensível às temperaturas negativas, o que impede que esta seja plantada por toda a Europa. Desta forma, não é possível utilizar o *E. globulus* exclusivamente na indústria, pois a demanda necessária na indústria do papel é superior à matéria-prima disponível o que obriga procurar outras espécies alternativas [19].

O híbrido *Eucalyptus urograndis* resulta de uma combinação da velocidade de crescimento do *E. grandis* com as propriedades físicas da celulose do *E. urophylla*. Esta espécie é característica de zonas tropicais, com níveis de humidade e calor intenso que favorecem o crescimento das árvores. Sob estas condições, esta espécie consegue atingir níveis de produtividade bastante superiores ao *E. globulus*. Contudo, o desenvolvimento desta espécie não ocorre fora deste clima [19].

No caso do *Eucalyptus nitens* é uma espécie que produz madeiras de mais baixa densidade e, consequentemente com maior consumo específico de madeira. As pastas produzidas são altamente fibrosas o que favorece opacidade e ligação entre fibras [20].

2.1.1 Estrutura macroscópica e microscópica

As características macroscópicas da madeira são caracterizadas em três direções, o plano transversal, o plano radial e o plano tangencial. No plano transversal apresentado na Figura 2.1, pode-se distinguir a periderme, o floema, o câmbio, o borne, os anéis de crescimento, a medula e o cerne.

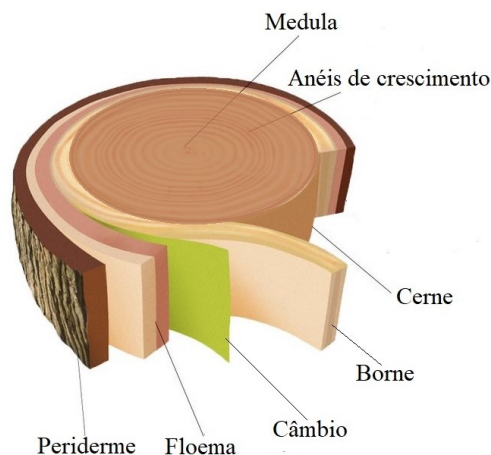


Figura 2.1: Estrutura macroscópica de uma secção transversal do tronco (Adaptado de [1]).

O conjunto do floema e a periderme é designado por casca. A periderme é uma estrutura de proteção e o floema é o principal tecido condutor da seiva que carrega os nutrientes das plantas vasculares [21]. O xilema é constituído pelo cerne, localizado no centro do tronco e com uma coloração mais escura, e o borne, mais claro e fisiologicamente ativo. O câmbio é um tecido muito fino situado entre o xilema e o floema [3]. De ano a ano o floema perde a sua atividade e desloca-se para o exterior formando um novo anel, ao contar o número de anéis é

possível determinar a idade da árvore. A medula é a parte central e escura original de cada árvore, que tem como função armazenar substâncias nutritivas.

Relativamente à estrutura microscópica, a madeira é constituída por vários tipos de células, que variam consoante o tipo de madeira. As madeiras resinosas têm uma estrutura mais simples, constituídas por apenas dois tipos de células, traqueídeos (90-95%) e raios (5-10%) [16]. Nas madeiras folhosas a composição é variável e heterogénea, constituída por vasos (7- 55%), fibras (26-56%), parênquima radial (5-25%) e parênquima axial (0-23%) [12].

Os vasos são células específicas para transporte de fluídos, são largos,ocos e com inúmeros orifícios. As parênquimas possuem dimensões pequenas e finas, têm como funções o transporte e o armazenamento de nutrientes. Estas podem estar dispostas quer radial quer axialmente. As fibras são mais robustas e alongadas, com função de suporte, estas existem exclusivamente nas madeiras folhosas [3].

2.1.2 Composição química

A madeira é composta por três elementos principais, o carbono (49%), o oxigénio (44%) e o hidrogénio (6%). Entre as diferentes espécies, pode-se afirmar que é quase nula a variação dos compostos elementares da madeira [4]. A nível molecular os principais compostos químicos da madeira podem ser divididos em dois grandes grupos. Os compostos de elevado peso molecular, como a lenhina (20-30%) e os polissacarídeos (70-80%), sendo estes a celulose (40-50%), a hemicelulose (15-30%) e pectinas (1-2%), e os compostos de baixo peso molecular, as cinzas (<1%) e os compostos extractáveis (<2%). As proporções de cada um destes compostos diferem dependendo do tipo de madeira. A Tabela 2.1 apresenta as proporções dos principais constituintes das madeiras *E. globulus*, *E. nitens* e *E. urograndis*.

Tabela 2.1: Composição química da madeira [9, 10, 11].

	<i>E. globulus</i> , %	<i>E. urograndis</i> , %	<i>E. nitens</i> , %
Lenhina:	24,7	28,1	25,7
Lenhina insolúvel	19,5	24,0	20,7
Lenhina solúvel	5,2	4,1	5,0
Celulose	51,0	51,3	47,6
Hemicelulose	22,7	19,6	26,0
Xilanas	14,2	11,6	16,7
Glucanas	52,0	49,0	52,1
Compostos extractáveis:			
Lipofílicos	0,26	0,50	0,33
Polifenólicos	0,87	2,60	1,15
Cinzas	0,31	0,26	0,21

Nas seguintes secções faz-se uma breve referência aos principais constituintes da madeira, a celulose, hemicelulose, lenhina e os compostos extractáveis, de modo a compreender o comportamento da pasta no cozimento e no branqueamento, assim como as suas propriedades.

Celulose

A celulose é um homopolímero linear composto por unidades de anidro- β -D-glucopiranoose, ligadas entre si por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$. A sua fórmula geral é $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n corresponde ao grau de polimerização médio, que pode chegar até aos 10 000 na madeira [16]. A celobiose é a unidade estrutural estereoregular que se repete ao longo da cadeia, que por sua vez é constituída por duas unidades de glucose, onde uma delas sofre uma rotação de 180 °C, presente na Figura 2.2.

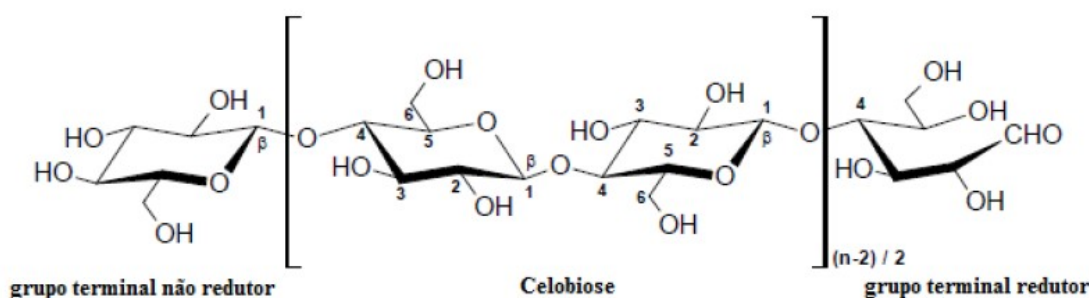


Figura 2.2: Estrutura da molécula de celulose [2].

Na formação da molécula de celulose, acontecem reações sucessivas entre os hidroxilos do carbono 1 de β -D-glucoses, com os hidroxilos do carbono 4 de outras β -D-glucoses, dando origem a um polímero linear. Cada unidade de glucose contém três grupos de hidroxilos livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6. Nesta molécula os dois grupos terminais diferem entre si, sendo um deles redutor devido ao grupo hemiacetil e o outro não-redutor [21]. As moléculas de celulose tendem a formar pontes de hidrogénio intramoleculares, entre as unidades de glucose da mesma molécula, e intermoleculares, entre unidades de glucose de moléculas adjacentes. A formação de fibras deve-se às ligações intermoleculares.

As fibras da celulose são semi-cristalinas, ou seja, são constituídas por regiões cristalinas (altamente ordenadas, apresentando o polimorfo da Celulose I) e regiões amorfas (desordenadas). Na região cristalina a celulose apresenta uma maior densidade, rigidez, uma forte resistência à tração, e menor capacidade de absorção de solventes e reatividade. Durante o cozimento o material amorfo é parcialmente degradado/removido e, conseqüentemente a pasta resultante possui um grau de cristalinidade superior[3].

Hemicelulose

A hemicelulose é um heteropolissacarídeo estrutural diferente da celulose, amorfo, ramificado e de baixo peso molecular [4]. Na sua composição podem aparecer condensados em proporções variadas unidades de β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glucose, β -D-galactose, β -D-galacturónico, β -D-glucourónico, β -L-arabinose [21]. As unidades de açúcar que possuem cinco átomos de carbono são denominadas de pentoses, a xilana e arabinana. As que contêm seis átomos de carbono denominam-se de hexoses, tais como a glucana, manana e galactana. Os polímeros formados pela condensação de pentoses são as pentosanas e a condensação de hexoses são as hexosanas, cuja fórmula geral é $(C_5H_8O_4)_n$ e $(C_6H_{10}O_5)_n$, respetivamente, onde n corresponde ao grau de polimerização, que varia entre 50 e 300. O teor de hemiceluloses varia substancialmente entre as espécies de madeira, nas folhosas varia entre 25-35 % e nas resinosas entre 25-30 %. A principal hemicelulose das folhosas é a glucuronoxilana, Figura 2.3, e nas resinosas é a glucomanana [22].

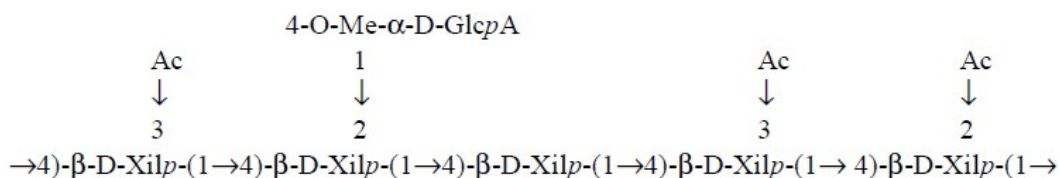


Figura 2.3: Estrutura abreviada da glucuronoxilana das hemiceluloses de folhosas [3].

As hemiceluloses são responsáveis por diversas propriedades presentes nas pastas celulósicas. Devido à ausência de cristalinidade, ao baixo peso molecular e à sua configuração irregular e ramificada, as hemiceluloses conseguem absorver facilmente a água, contribuindo para o entumescimento, mobilidade interna e aumento da flexibilidade das fibras. De um modo geral, pastas com alto teor em hemiceluloses produzem papéis de baixa opacidade, mas com muita resistência. No entanto, a resistência das fibras não pode ser totalmente explicada apenas com base na sua composição e teor em hemiceluloses. Deve-se ter em conta a distribuição interna das mesmas e as mudanças físicas da celulose durante o processo [21].

Lenhina

A lenhina é um heteropolímero aromático constituído por unidades de fenilpropano, amorfo, de alto peso molecular, ramificado e que confere rigidez à parede celular da madeira. A estrutura principal é proveniente da polimerização dehidrogenativa dos precursores primários, álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico e o álcool trans-para-cumarílico, Figura 2.4 [21]. O anel aromático destes álcoois é muitas vezes designado por p-hidroxifenilo (sem metóxilos), guaiacilo (um substituinte metóxilo) e seringilo (dois grupos metóxilos), que podem ser abreviadas pelas letras H, G e S, respetivamente.

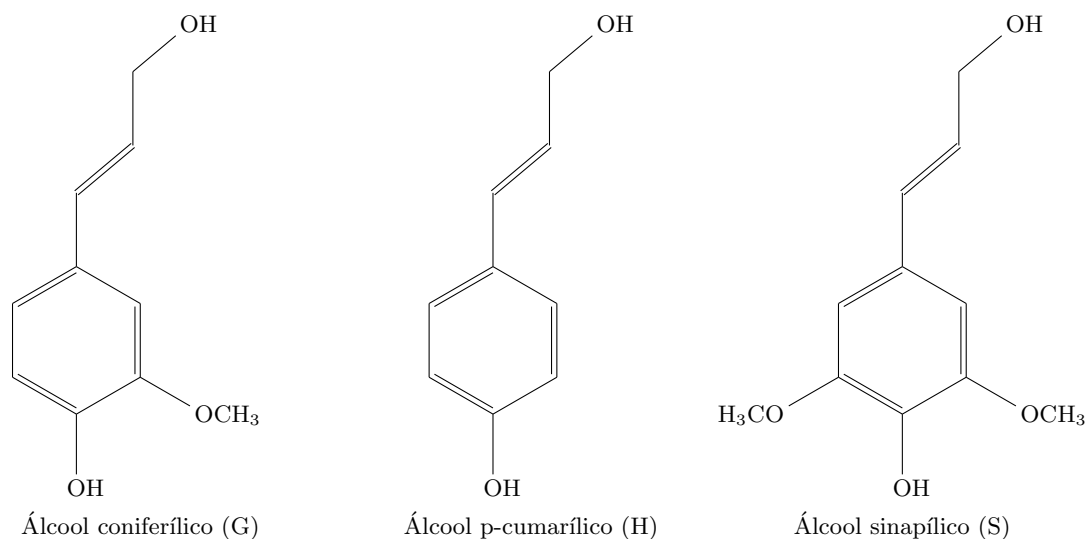


Figura 2.4: Álcoois precursores primários: guaiacilo (G), p-hidroxifenilo (H) e siringilo (S) [4].

Geralmente, as madeiras resinosas são compostas maioritariamente por lenhina do tipo guaiacilo e pequenas quantidades do tipo p-hidroxifenilo. Por sua vez, a lenhina das folhosas é constituída pelas três unidades aromáticas, contendo ligeiramente mais siringilo do que guaiacilo, e p-hidroxifenilo em muito baixas quantidades [23].

As ligações entre as unidades precursoras podem ser do tipo aquilo-arilo, arilo-arilo e aquilo-aquilo. As principais ligações incluem β -O-4, α -O-4, 4-O-5, β -5, 5-5, β -1 e β - β . A ligação entre éter é a ligação mais predominante, sendo a ligação β -O-4 a mais frequente. As madeiras folhosas contêm cerca de 1,5 a 2 vezes mais ligações β -O-4 do que as resinosas [23].

Até à data, a estrutura molecular exata da lenhina na sua forma nativa não é totalmente compreendida, apesar de décadas de estudo. Em parte, devido à heterogeneidade e natureza complexa da lenhina e devido à falta de ferramentas analíticas adequadas para analisar um polímero muito complexo [23].

A estrutura da lenhina está relacionada com a sua facilidade de deslenhificação. Durante o cozimento a remoção da lenhina permite que as fibras se separem. No caso do *Eucalyptus globulus*, esta apresenta uma maior facilidade de cozimento, que está diretamente associada à elevada proporção das unidades de siringilo. A razão siringilo e guaiacilo é de 4,3, 2,7 e 2,0 nas madeiras de *E. globulus*, *E. nitens* e *E. urograndis* respetivamente [9].

Compostos Extractáveis

Os compostos extractáveis são componentes não estruturais da madeira, de baixo peso molecular e que representam entre 1 e 3 % do peso da madeira. Estes são solúveis em solventes orgânicos (lipofílicos) ou água (hidrofílicos). Os lipofílicos incluem os compostos

terpênicos, álcoois, ácidos gordos e ceras, enquanto nos hidrofílicos estão abrangidos os compostos fenólicos, sacarídeos, péptidos e os sais inorgânicos [22, 3].

O teor dos compostos extractáveis é um parâmetro importante na qualidade das pastas e do papel. Pois, quando as madeiras possuem um alto teor destes compostos, à um aumento no consumo de reagentes e uma redução no rendimento da pasta. Além disso, embora a quantidade destes compostos seja pequena, eles podem-se aglomerar e formar depósitos denominados de *pitch*, que provocam problemas nas etapas de branqueamento [24] e no fabrico do papel.

2.2 Produção da pasta

A sequência geral de produção da pasta inicia-se com a preparação das madeiras, seguida do cozimento, lavagem, crivagem, branqueamento e por fim a secagem, que são abordadas nos subcapítulos seguintes.

2.2.1 Preparação das madeiras

De modo, a obter a matéria-prima desejada, as árvores são abatidas e cortam-se os ramos e o topo do tronco. De seguida, os toros são transportados para o parque de madeiras e dispostos em pilhas. No armazenamento é importante ter em conta o teor de casca, o empacotamento, a densidade e a humidade da madeira. Para remover a casca dos toros recorre-se ao descasque. O descasque pode ser húmido ou seco, sendo o seco o mais utilizado com recurso a descascadores de abrasão, de facas ou hidráulicos. Segue-se o corte dos toros e o destroçamento, com o intuito de produzir aparas, utilizando destroçadores de disco ou tambor, para facilitar a penetração dos reagentes e uniformizar os fenómenos de transferência de calor e massa. As aparas devem apresentar uma forma paralelepipedica com cerca de 15 a 20 mm de comprimento, 12 a 25 mm de largura e 3 a 6 mm de espessura. Quando as aparas possuem dimensões superiores às indicadas dão origem a uma elevada quantidade de incozidos. No caso de as dimensões serem inferiores, irá resultar num baixo rendimento da pasta [3]. Após, o destroçamento dos toros, as aparas são crivadas, para separar e homogeneizar o tamanho das estilhas. As aparas já crivadas devem ser armazenadas em pilhas com 30 a 40 cm de altura. A qualidade das aparas são um fator muito importante na operação de cozimento e na qualidade do produto final.

Antes de seguirem para o cozimento as aparas são submetidas a um tratamento rápido de vapor, a fim de desalojar o ar contido nos poros da madeira e proporcionar um aquecimento uniforme [25].

2.2.2 Processo de cozimento *kraft*

O cozimento tem como principais objetivos atacar a lenhina na lamela média de modo, a separar as fibras e remover a lenhina da parede celular, para tornar as fibras flexíveis. Os processos de cozimento podem ser mecânicos, termo-mecânicos, químicos e semi-químicos. No processo mecânico a pasta produzida tem um rendimento elevado, normalmente superior a 90 % e a pasta apresenta uma elevada opacidade e suavidade, porém uma baixa resistência e brilho. No processo químico, por outro lado, o rendimento é menor, mas possui elevada resistência mecânica. A produção de pastas químicas pode ocorrer em meio alcalino ou ácido. Os dois principais processos alcalinos são o cozimento ao sulfato (*kraft*) e o cozimento soda. Em meio ácido destaca-se o cozimento ao sulfito ácido, ao bissulfito e organosolve [16].

O processo *kraft* passou a competir com o processo sulfito por apresentar inúmeras vantagens. Entre elas, destaca-se a resistência do papel, a presença da caldeira de recuperação que permite recuperar os reagentes, cerca de 96 a 97% dos reagentes químicos são recuperados, e conseqüentemente diminuição de custos e impacto ambiental [26]. No entanto, a pasta resultante do cozimento *kraft* tem uma coloração mais escura, o que significa que terão de ser usados mais químicos no processo de branqueamento [26]. Na Figura 2.5, é possível observar um esquema das várias etapas que ocorrem ao longo do processo de cozimento *kraft*, que são explicadas em maior detalhe ao longo do subcapítulo.

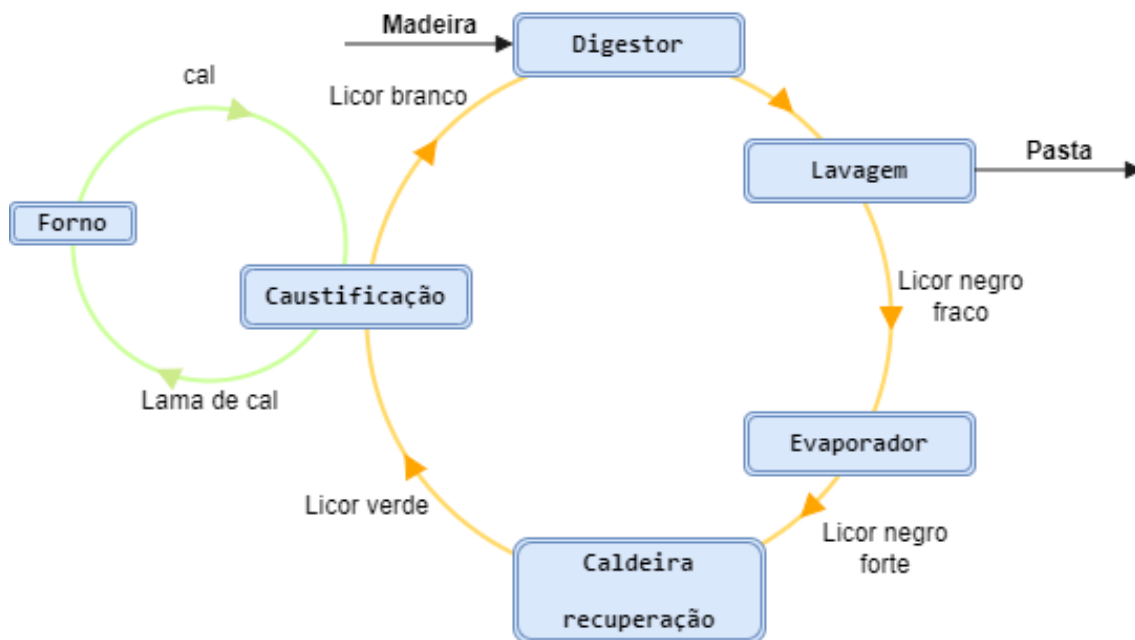


Figura 2.5: Diagrama simplificado do processo de cozimento ao sulfato (*kraft*) (adaptado de [5]).

O licor utilizado no cozimento *kraft* designa-se de “licor branco”. Este licor apresenta

uma cor amarela com uma ligeira turbidez proveniente da presença de partículas suspensas. Consiste essencialmente numa solução aquosa altamente alcalina de pH 13,5-14, composta fundamentalmente por hidróxido de sódio, $NaOH$ e o sulfureto de sódio, Na_2S . O controlo das quantidades dos reagentes, segundo a norma TAPPI, pode ser dado em termos de alcali-ativo (A.A), que corresponde ao conjunto dos dois reagentes ativos do cozimento, de alcali-efetivo (A.E), que representa a concentração real do ião hidróxido presente no licor, e de índice sulfureto (IS), expressos em Na_2S e $NaOH$, pelas Equações 2.1, 2.2 e 2.3, respetivamente. Ambos o alcali-ativo e alcali-efetivo são expressos em g/L ou %, a sulfidez é expressa em percentagem, % [7].

$$NaOH + Na_2S \quad (2.1)$$

$$NaOH + 1/2Na_2S \quad (2.2)$$

$$\frac{Na_2S}{NaOH + Na_2S} \quad (2.3)$$

A carga alcalina é a razão entre a massa de químicos existentes na lixívia e a massa das aparas introduzidas no digestor [25]. Esta varia consoante o tipo de madeira usada, o tamanho das aparas, do grau de deslenhificação que se pretende obter e das condições do processo de cozimento, tal como a temperatura, tempo e o índice de sulfidez do licor. Se forem utilizadas cargas inferiores, a madeira não é suficientemente cozida, o que irá afetar o rendimento da pasta [3]. Assim, de forma a garantir que todas as aparas ficam bem cozidas utiliza-se um ligeiro excesso de carga alcalina e o tempo de reação deve ser superior ao que na realidade é necessário [7].

O cozimento *kraft* pode ocorrer em digestores descontínuos ou contínuos, sendo este último o mais utilizado na indústria. Pode-se dividir o cozimento no digestor em três etapas principais, o aquecimento das aparas, a impregnação e o cozimento. Inicia-se o processo com a introdução da mistura de aparas e o licor branco no digestor, um “vaso” cilíndrico de grandes dimensões [25], Equação 2.4 [7]. Nesta fase é muito importante assegurar que todas as aparas recebem a mesma quantidade de reagentes químicos, à mesma temperatura e durante o mesmo intervalo de tempo.

A impregnação consiste no transporte dos reagentes químicos para o interior das aparas, com recurso a dois mecanismos, a penetração do licor nos espaços vazios das aparas e a difusão dos iões na madeira saturada de líquido [3]. A mistura é aquecida a uma temperatura entre 150-180 °C a pressão elevada, e é mantida até se atingir o grau de deslenhificação desejado [27]. O cozimento baseia-se nas reações químicas do ião hidróxido (OH^-) e o ião hidrogenossulfureto (HS^-) com as estruturas da lenhina.

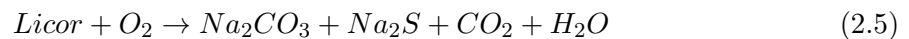
É ainda essencial ter em conta o valor do hidromódulo, que corresponde à razão entre a quantidade de licor e de madeira, em L/kg, no digestor. Quando esta razão tem valores muito baixos não permitem uma impregnação completa. Desta forma, para conseguir aumentar o hidromódulo, pode-se optar por manter a concentração do licor e aumentar a carga alcalina, ou manter a carga alcalina e utilizar um licor mais diluído. O hidromódulo nas madeiras folhosas é tipicamente entre 3,5 a 4 [7].



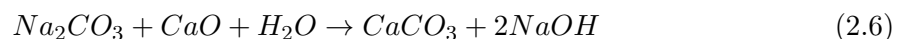
Uma vez cozidas, as aparas são descarregadas pelo digestor e desintegradas em fibras no tanque de expansão, produzindo a pasta para processamento. A pasta contém fibras e o excedente do licor de cozimento. Ao longo do cozimento, o licor sofre uma modificação gradual da sua composição química, enriquecendo em componentes orgânicos e enfraquecendo em inorgânicos. O licor passa a apresentar uma tonalidade castanho-escuro, devido aos componentes da madeira dissolvidos e degradados, designado de “licor preto” [25].

A pasta segue para a lavagem, onde o licor preto fraco é separado da pasta e recolhido. Na crivagem a pasta passa por um prato perfurado, com perfurações grandes para deixar as fibras individuais passarem enquanto os “incozidos” permanecem no crivo. Os “incozidos” correspondem às zonas de maior rigidez das aparas, nós ou aparas que não cozeram na sua totalidade. A pasta já crivada e lavada é direcionada para o branqueamento [25].

O licor preto recolhido na lavagem é submetido a evaporadores, de forma a concentrá-lo e depois queimado numa caldeira de recuperação. A caldeira possui duas funções, queimar o material orgânico e produzir dióxido de carbono, que por sua vez, irá gerar energia elétrica. A parte inorgânica é fundida no fundo da caldeira. As reações de combustão podem ser representadas pela Equação 2.5 [7].



Os produtos inorgânicos são arrefecidos e dissolvidos em água, formando o “licor verde”, a cor verde é provocada pela presença de compostos com ferro. Este licor é tratado na caustificação, cujo objetivo é recuperar o licor branco, com uma suspensão aquosa de hidróxido de cálcio para converter o carbonato de sódio em hidróxido de sódio. O licor branco clarificado segue para o digestor para ser reutilizado. Em simultâneo, o precipitado de carbonato de cálcio forma-se. Este precipitado é filtrado e cozido num forno de cal para regenerar o óxido de cálcio, a partir do qual, se regenera hidróxido de cálcio. Este é direcionado para o caustificador, fechando o ciclo de recuperação do licor. A reação de caustificação e calcinação são descritas pela Equação 2.6 e 2.7 [7], respetivamente.





Reações no cozimento *kraft*

O processo de remoção da lenhina da madeira durante o cozimento *kraft* não é seletivo e resulta em ataques químicos à celulose e hemicelulose, em três etapas distintas: inicial, principal (*bulk*) e residual, presentes na Figura 2.6 .

As principais reações dos polissacarídeos que ocorrem no cozimento *kraft* são a deacetilação, reações de *peeling* e *stopping* e hidrólise alcalina. As reações de deacetilação envolve a saponificação de grupos acetilo nas hemiceluloses acetiladas. Na reação de *peeling*, as unidades terminais da cadeia dos polissacarídeos são removidas gradualmente, quebra de ligações glicosídicas dos grupos terminais redutores, até ocorrer a reação de *stopping*, que estabiliza a molécula. A hidrólise alcalina ocorre de uma forma aleatória e resulta na quebra dos polissacarídeos a meio. No caso das reações com a lenhina, pode ocorrer a clivagem das ligações éter, carbono-carbono (em menor quantidade) e reações de condensação [28].

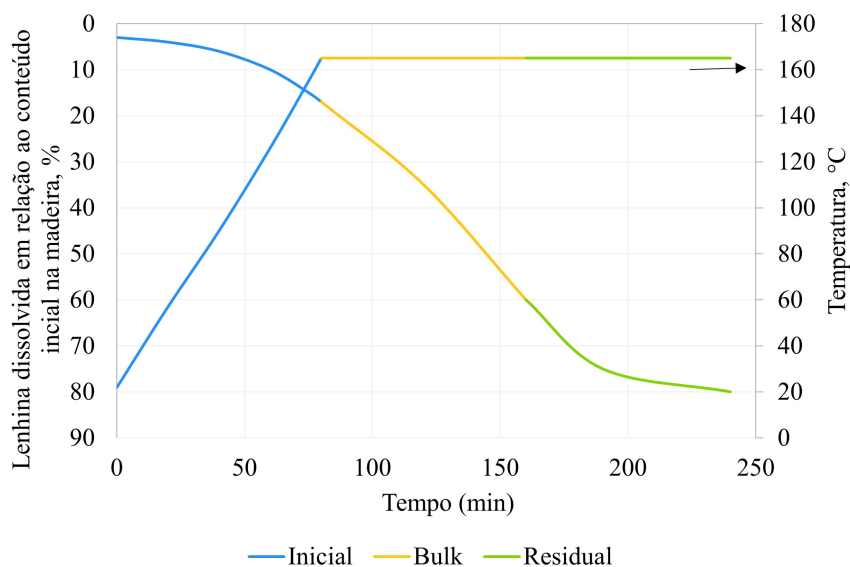


Figura 2.6: Fases da deslenhificação e as respectivas reações dos principais componentes da madeira (adaptado de [4]).

A fase inicial ocorre durante a impregnação das aparas, onde à um aumento da temperatura, até cerca de 140 °C, durante este período de tempo, uma pequena percentagem de lenhina, 20-25 % é dissolvida. A deslenhificação é causada pela clivagem de ligações α -O-4, β -O-4 nas unidades fenólicas da lenhina e reações de condensação. Apesar de ser indesejável ocorrem reações de *peeling*, quer nas hemiceluloses quer nas celuloses [4]. As hemicelulo-

ses possuem um baixo grau de polimerização e carácter amorfo, o que resulta numa maior degradação comparativamente às celuloses, quando sujeitas a um ataque alcalino. Por esse motivo, grande parte das hemiceluloses dissolvem-se quando a temperatura atinge entre 100 e 130 °C. A degradação dos polissacarídeos resultam numa perda de rendimento e qualidade da fibra [29].

A fase principal (*bulk*) começa quando a temperatura atinge aproximadamente 140 °C. Nesta etapa cerca de 70 % da lenhina é dissolvida [2], devido à clivagem das ligações α -O-4, β -O-4 tanto nas unidades fenólicas como nas não-fenólicas. As reações aos hidrocarbonetos (hemiceluloses e celuloses) caracterizam-se pelas reações de *peeling* e *stopping*, que são favorecidas a temperaturas elevadas. O metanol libertado das cadeias do ácido 4-O-metilglucurónico formam ácidos hexenurónicos [4].

Após se atingir cerca de 80 % de deslenhificação, a velocidade de deslenhificação diminui resultando na fase residual [2]. É muito difícil remover a lenhina residual enquanto a degradação dos polissacarídeos continua a aumentar, pelo que o cozimento deve ser interrompido no início desta etapa. Nesta fase existe formação de compostos cromóforos e a degradação da celulose é mais intensa, resultando numa redução do rendimento [4].

O fator H é um parâmetro cinético que relaciona o tempo e a temperatura de cozimento. Este corresponde à área abaixo da linha de variação da temperatura com o tempo. Uma vez que, as madeiras folhosas têm uma menor quantidade de lenhina, exigem uma menor quantidade de reagentes e temperatura, resultando num fator H menor. As madeiras resinosas contêm mais lenhina, logo o fator H é superior. Assim, conhecendo o valor do fator H, pode-se adaptar a temperatura e/ou o tempo de cozimento, de forma a manter o valor do fator.

Formação de ácidos hexenurónicos

Como mencionado anteriormente, durante o processo de cozimento, paralelamente às reações com a lenhina existem reações indesejáveis do licor com os polissacarídeos. Quando as xilanas são sujeitas a temperaturas elevadas durante o processo de cozimento, ocorre a formação de ácidos hexenurónicos (HexA) após perda de um grupo metóxilo do ácido 4-O-metilglucurónico, como se pode observar na Figura 2.7.

Ao comparar as madeiras folhosas com as resinosas verifica-se que a formação dos ácidos hexenurónicos é superior na pasta de madeiras folhosas do que nas resinosas, uma vez que a madeira folhosa possui uma maior quantidade de xilanas [30].

A formação e estabilidade dos ácidos hexenurónicos é influenciada pelas condições de cozimento, principalmente pela temperatura e carga alcalina. O HexA é estável em ambientes alcalinos, pelo que não reage quimicamente numa fase de deslenhificação de oxigénio. No entanto, em fases ácidas de branqueamento, como o dióxido de cloro e o ozono, o HexA reage e favorece o consumo dos reagentes de branqueamento. Adicionalmente, o HexA reduz a estabilidade de brilho e provoca a reversão do brilho de uma pasta branqueada no armazenamento

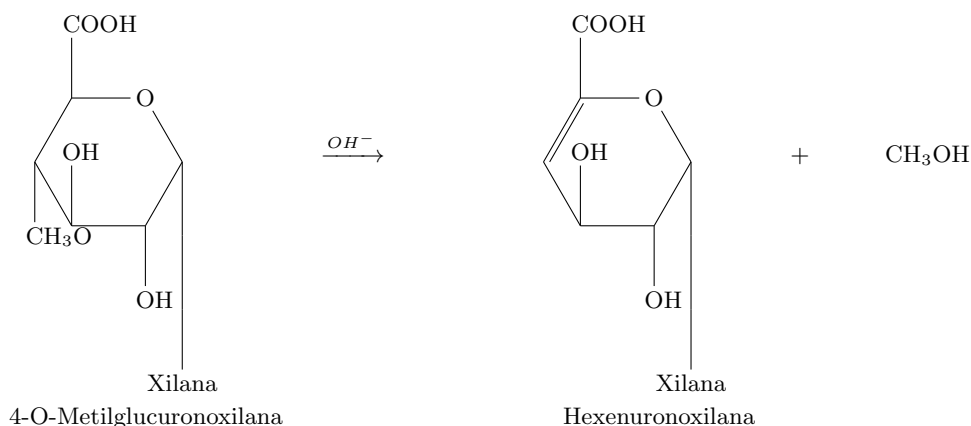


Figura 2.7: Representação da formação de ácido hexenurónico em meio alcalino (adaptado de [6]).

[31, 32].

Formação dos compostos cromóforos

Após a etapa de cozimento *kraft*, as pastas não branqueadas apresentam uma cor escura. Esta cor deve-se à presença de compostos de ferro, casca de madeira, extratáveis, incozidos, outras sujidades provenientes da madeira e dos compostos cromóforos. Apesar de, no cozimento uma grande parte da lenhina tenha sido removida, a pasta ainda contém cerca de 1,5 % a 4 % de lenhina. Os grupos cromóforos presentes na lenhina conseguem absorver a luz de comprimentos de onda específicos [6]. A formação dos cromóforos juntamente com a alteração dentro da própria lenhina residual levam a uma diminuição da capacidade de branqueamento de pastas *kraft*. Desta forma, conclui-se que quanto maior a remoção dos cromóforos melhor é a estabilidade e brancura da pasta resultante [6].

2.2.3 Branqueamento

O branqueamento é um processo de purificação e modificação química para reduzir a lenhina e conferir brancura à pasta com a degradação de compostos cromóforos. Pretende-se aumentar a brancura para valores superiores a 90 % ISO e assegurar boas propriedades mecânicas e óticas. O branqueamento da pasta química envolve diversos estágios, uma vez que, não é possível atingir a brancura desejada num só estágio de branqueamento sem dar origem a uma degradação significativa dos polissacarídeos.

Os agentes de branqueamento são selecionados tendo em conta o preço, a seletividade, impacto ambiental e a eficiência de branqueamento. O cloro é um agente de branqueamento muito eficaz a despolimerizar a lenhina e de baixo custo, porém é o principal responsável pela formação de dioxinas e compostos organoclorados resistentes à biodegradação. A presença

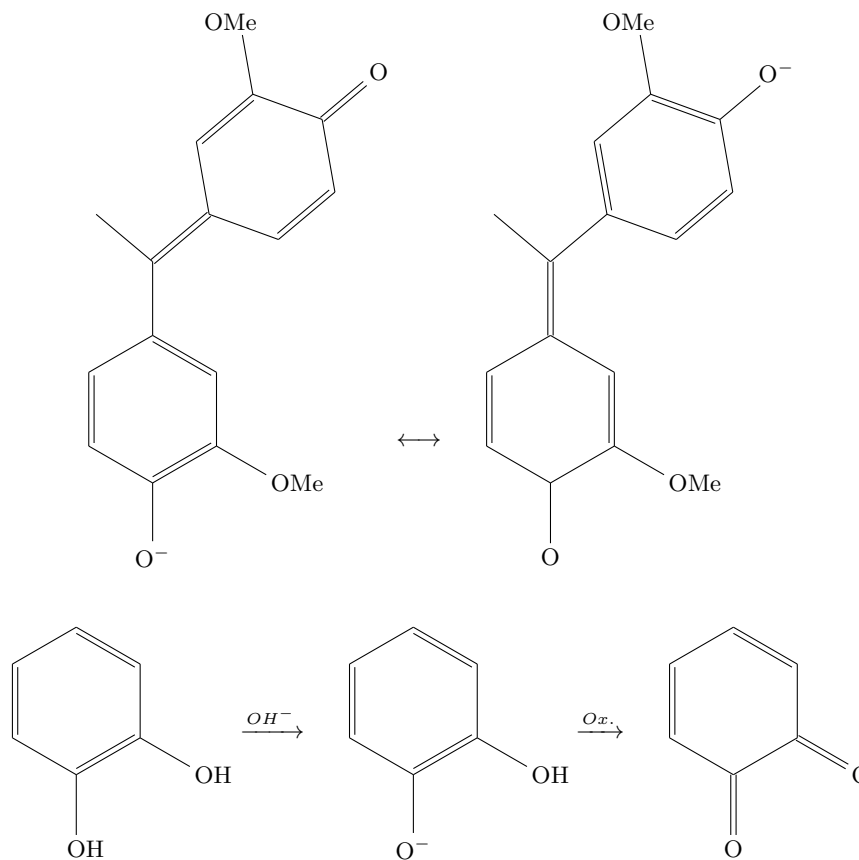


Figura 2.8: Formação dos compostos cromóforos a partir de lenhina fenólica (adaptado de [4]).

destes compostos nos efluentes motivou à eliminação progressiva do cloro nos processos de branqueamento, sendo substituído pelo dióxido de cloro. Sendo assim, uma sequência de branqueamento que não contenha cloro é referida como *Elemental Chlorine Free* (ECF). Contudo, o dióxido de cloro é um composto tóxico, corrosivo e que ao reagir com a lenhina promove a formação de algum cloro elementar. De modo, a reduzir o consumo de cloro, opta-se por sequências *Totally Chlorine Free* (TCF), experimentado pela primeira vez em 1990, que não possui qualquer base de cloro. Estas sequências utilizam como reagentes, oxigênio, ozono ou peróxido de hidrogênio. No entanto, estes reagentes não são tão seletivos como o dióxido de cloro, levando à despolimerização da celulose [31, 3].

Cada estágio do processo de branqueamento tem uma notação atribuída consoante o tipo de reagente de branqueamento usado, presentes na Tabela 2.2. No caso, em que são usados dois ou mais reagentes num único estágio, são identificados como C_D , estágio de cloração com dióxido de cloro, E_O , extração alcalina com oxigênio e E_{OP} , extração alcalina reforçada com peróxido de hidrogênio e oxigênio [6]. Um branqueamento sequencial é normalmente designado através das letras de cada químico usado no branqueamento, indicadas pela ordem de atuação, como por exemplo OC_DEOD .

Tabela 2.2: Classificação dos principais reagentes de branqueamento, pH e reações em relação à lenhina e aos polissacarídeos (adaptado de [2]).

Notação	Reagente de branqueamento	pH	Locais de reação
C	Cloro	Ácido	Lenhina: estruturas oleofínicas; aromáticas Polissacarídeos: HexA
D	Dióxido de cloro	Ácido	Lenhina: grupos fenólicos livres; ligações duplas Polissacarídeos: HexA
H	Hipoclorito	Alcalino	Lenhina: grupos carbonilo; ligações duplas conjugadas
P	Peróxido de Hidrogénio	Alcalino	Lenhina: grupos carbonilo; ligações duplas conjugadas
O	Oxigénio	Alcalino	Lenhina: grupos fenólicos livres; ligações duplas
Z	Ozono	Ácido	Lenhina: estruturas oleofínicas; aromáticas Polissacarídeos: HexA

É possível dividir as sequências de branqueamento em duas partes, a deslenhificação e brancura. Os primeiros estágios são etapas de deslenhificação, por vezes chamadas de pré-branqueamento, onde grande parte da lenhina residual é removida, sendo o parâmetro kappa o principal parâmetro de controlo. Os estágios de branqueamento que se seguem têm como principal intuito eliminar os compostos cromóforos, de forma a obter um grau de brancura elevado. Na Tabela 2.3 estão descritas sequências parciais da deslenhificação e brancura [7].

Tabela 2.3: Sequências de branqueamento [7].

Deslenhificação	Brancura
CE	H
$C_D E$	D
CE_O	HD
OCE	HED
$DE_O D$	HDED
	DED

Existem diversas sequências de branqueamento, a escolha da sequência de branqueamento ótima deve ter em conta o custo dos reagentes, o custo dos equipamentos, custos energéticos [2], das características da pasta e da finalidade da mesma.

Deslenhificação com oxigénio

O oxigénio foi reconhecido como um potencial agente de deslenhificação em 1867 [33], mas apenas em 1970 foi introduzido pela primeira vez, representando hoje um dos processos mais importantes do branqueamento [13]. A deslenhificação com oxigénio é um processo que utiliza oxigénio sob pressão e carga alcalina, para remover uma fração substancial da lenhina que permanece após o cozimento [33].

As vantagens da deslenhificação com oxigénio são tanto ambientais como económicas. Ao utilizar um estágio de deslenhificação com oxigénio, é possível remover cerca de 30 a 45 % da lenhina residual do cozimento. Ao observar o gráfico na Figura 2.9, pode-se concluir que quando se prolonga o cozimento, o rendimento tem um comportamento decrescente. No entanto, se o cozimento for interrompido mais cedo e deslenhificado na etapa de deslenhificação com oxigénio, o rendimento também decresce, mas não é tão decadente. Assim, nas unidades mais recentes, o branqueamento inicia-se com a deslenhificação com oxigénio, reduzindo o consumo de reagentes na fase de branqueamento, bem como a redução de CQO, AOX e cor [34]. Além disso, o efluente gerado pela fase de oxigénio não contém compostos à base de cloro e pode ser reciclado de volta ao forno de recuperação. A principal desvantagem da utilização do estágio de oxigénio é o facto de este apresentar uma menor reatividade e uma menor seletividade comparativamente com a fase de dióxido de cloro. Outra desvantagem é o elevado custo de capital da instalação de um sistema de deslenhificação de oxigénio [33].

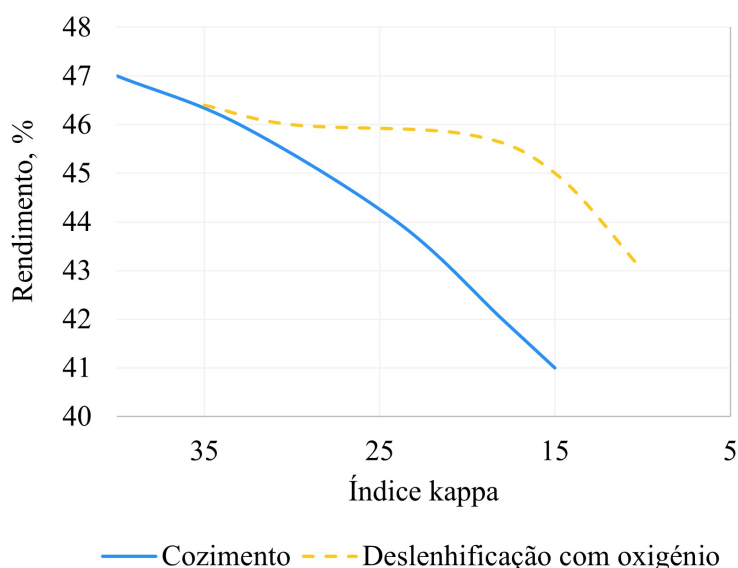


Figura 2.9: Variação do rendimento e do índice kappa com o cozimento e com a deslenhificação com oxigénio (adaptado de [7]).

A deslenhificação com oxigénio ocorre entre o cozimento e o branqueamento, a altas temperaturas e pressões. As pastas podem ser de consistência média (10-14 %), MCOB, ou de

consistência alta (25-35 %), HCOD, embora ocorra tipicamente a uma consistência média, com madeiras folhosas ou resinosas, num ou dois estágios [33].

Numa instalação típica MCO, Figura 2.10, a pasta armazenada no tanque é movida através de uma bomba para um misturador de vapor, onde é controlado o aumento da temperatura até ao valor pretendido. Após atingir o valor ótimo da temperatura, a pasta é misturada com a carga alcalina e o oxigénio é injetado a uma pressão entre 400 e 1000 kPa, num misturador de alto cisalhamento [35]. De seguida, a pasta passa por um reator de *up-flow*, de forma a fornecer o tempo de retenção necessário para a realização das reações, e é descarregada na parte superior do reator. Os gases são separados e a pasta é bombeada para a lavagem para remoção dos compostos dissolvidos e para acerto de pH para o estágio seguinte [27].

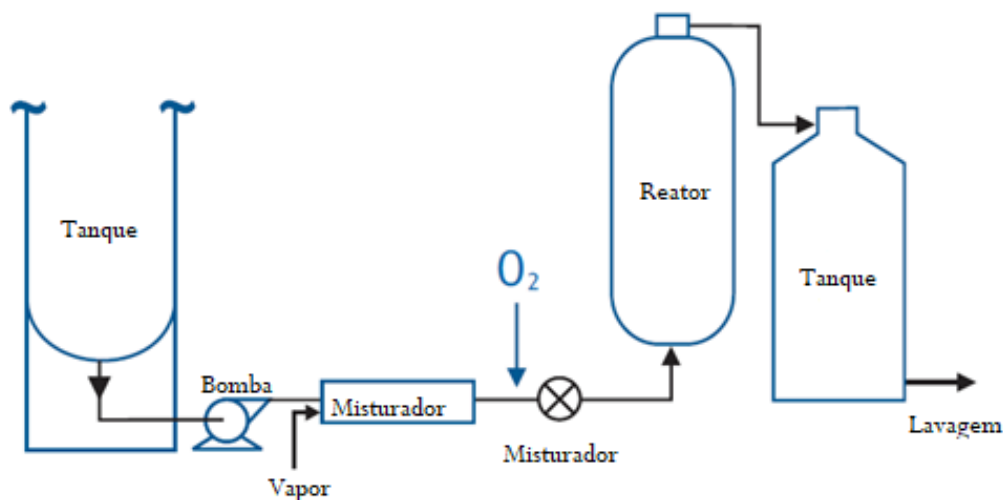


Figura 2.10: Etapas da deslenhificação com oxigénio num único estágio (adaptado de [8]).

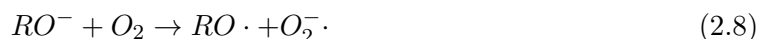
Mecanismo da deslenhificação com oxigénio

A cinética da deslenhificação com oxigénio é complexa devido à complexidade da estrutura de lenhina, bem como, o número de diferentes espécies de oxigénio formadas durante a reação. O oxigénio contém dois eletrões desemparelhados e portanto, tem tendência a reagir em cadeia com a lenhina e os polissacarídeos, dando origem a radicais livres. O mecanismo da deslenhificação por oxigénio ocorre em três passos distintos, iniciação, propagação e terminação [27].

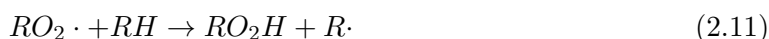
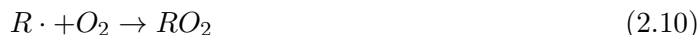
O oxigénio no seu estado normal é um agente oxidante fraco e ineficaz na deslenhificação. Mas o seu poder oxidante pode ser promovido através do aumento da temperatura e de substrato reativo, em condições alcalinas, que ionizam os grupos hidroxilo livres na estrutura da lenhina residual. A temperaturas mais elevadas o oxigénio tem uma forte tendência para

reagir com substâncias orgânicas, e iniciam-se reações radicais em cadeia. Da reação (Equação 2.8) o oxigênio ganha um elétron e forma o radical anião superóxido e um radical fenóxido. O processo também pode ser iniciado pela fixação de um hidrogênio pelo oxigênio, o que resulta na formação de um radical orgânico e de um radical hidroperóxido, Equação 2.9. A reação de propagação continua com reações entre o oxigênio e o radical orgânico, Equações 2.10 e 2.11. A reação em cadeia é terminada por acoplamento, Equação 2.12 [27, 33, 29].

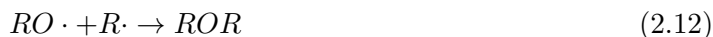
Iniciação:



Propagação:

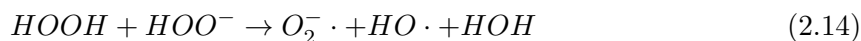
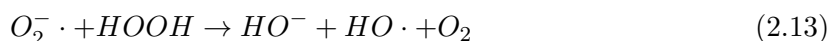


Terminação:



As reações envolvidas com os polissacarídeos podem ser divididas em duas categorias, uma é a degradação oxidativa, que provoca a clivagem aleatória da cadeia por espécies radicais, e a outra são as reações de *peeling*. As espécies radicais responsáveis pela clivagem da cadeia provêm principalmente dos radicais peróxido e hidroperóxido gerados por reações de oxidação da lenhina. Ambas as reações são indesejáveis, pois o grau médio de polimerização dos polissacarídeos diminui.

A deslenhificação com oxigênio pode ser prejudicada pela presença de metais de transição, como o ferro, o manganês e o cobre. Estes metais atuam como catalisadores de decomposição de peróxidos, originando radicais hidroxilo que reagem tanto com a lenhina como com os polissacarídeos, Equação 2.13 e 2.14.



Cinética e variáveis da deslenhificação com oxigénio

Os estudos da cinética da deslenhificação com oxigénio são inúmeros e vários modelos cinéticos foram propostos. Alguns autores dividem as reações em duas fases, a fase inicial, mais rápida, e a fase final, mais lenta. No entanto, outros autores consideram a deslenhificação com oxigénio uma única fase com múltiplas reações. Ambas as derivações cinéticas concordam que a deslenhificação depende da concentração de oxigénio na fase líquida e do pH. A expressão geral é dada pela Equação 2.15 [27].

$$\frac{-dK}{dt} = k_i e^{\frac{-E_a}{RT}} [OH^-]^x [O_2]^y K_i^z \quad (2.15)$$

A eficiência da deslenhificação com oxigénio varia consoante diversas variáveis do processo, tais como, a temperatura, a carga alcalina e de oxigénio, o índice kappa, consistência, seletividade, entre outras. Na Figura 2.11, é possível diferenciar as duas fases da deslenhificação com oxigénio. A primeira fase ocorre rapidamente, nos primeiros 30 minutos e começa a diminuir no segundo estágio.

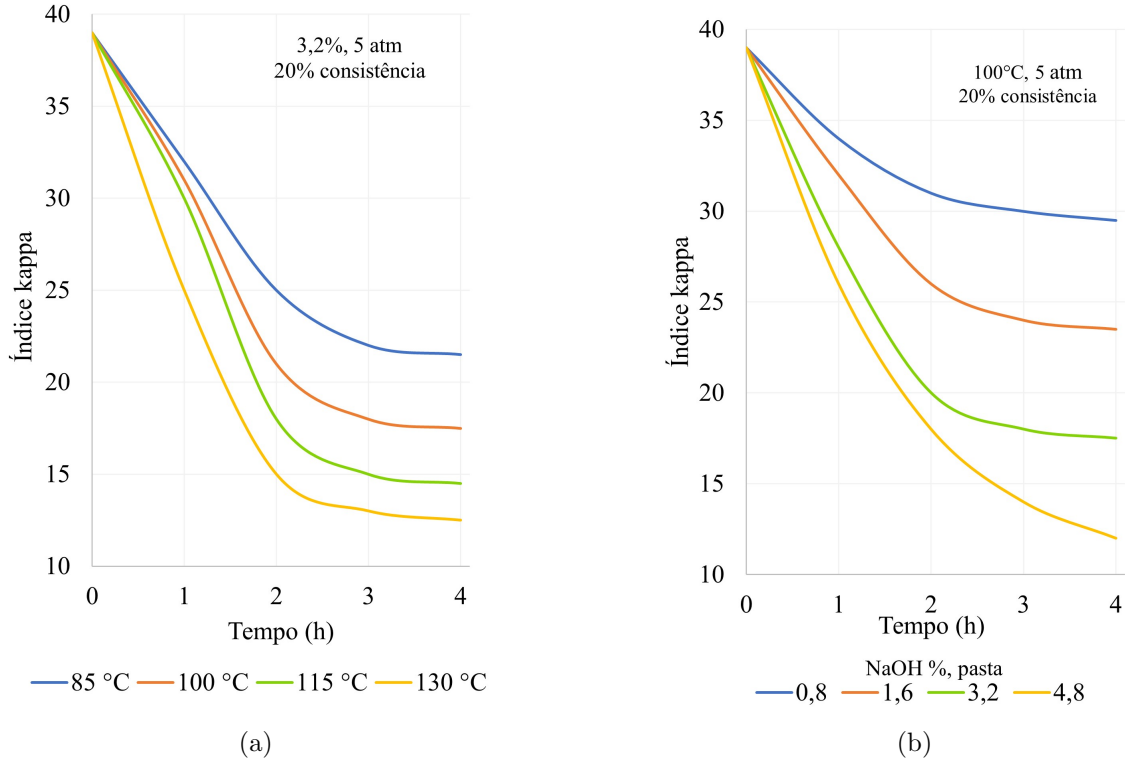


Figura 2.11: a) Efeito da temperatura na deslenhificação com oxigénio; b) Efeito do NaOH na deslenhificação com oxigénio (adaptado de [7]).

Ao analisar a Figura 2.11 a) é possível compreender a influência da temperatura no estágio de deslenhificação com oxigênio. Verifica-se que quanto maior for a temperatura, mais rápida é a deslenhificação nos estágios iniciais e menor é o índice kappa obtido. Contudo, ao fim de algum tempo, a deslenhificação diminui drasticamente e permanece quase constante. Por esse motivo, a deslenhificação é terminada ao fim de 1 a 2 horas dependendo da consistência, pois o índice kappa já não varia e a degradação dos polissacarídeos é superior à da lenhina. Tal como referido anteriormente, a carga alcalina está relacionada com a concentração de reagentes, de modo a ajustar a razão entre o licor e a madeira. No caso de serem utilizadas cargas alcalinas superiores, a velocidade de deslenhificação aumenta e o índice kappa diminui, como se pode verificar na Figura 2.11 b). No entanto, apesar da deslenhificação aumentar o rendimento decresce, bem como as propriedades de resistência do papel.

A seletividade pode ser descrita como a razão entre a variação do índice kappa e a variação da viscosidade. Quando comparamos a deslenhificação do oxigênio com a sequência de branqueamento CE e CEH, a seletividade é inferior quando é usado oxigênio. Uma forma de diminuir este efeito negativo é a adição de sais de magnésio. O desempenho da deslenhificação com oxigênio é significativamente afetado pelo índice kappa de entrada. É vantajoso iniciar a deslenhificação com valores de índice kappa mais elevados. Por fim, em relação à pressão, esta não tem um papel muito importante na deslenhificação [35, 27].

2.2.4 Secagem

De um modo geral a pasta branqueada ou não branqueada é seca antes de ser enviada, com uma humidade de aproximadamente 10 % e compactada em cargas com 600-800 kg/m^3 . A secagem é tradicionalmente realizada em cilindros aquecidos com vapor. A pasta é seca por duas razões, esta não deve ser armazenada húmida, uma vez que iria alterar a atividade química e biológica, e em segundo o transporte para pasta húmida é limitado, por esse motivo deve-se remover a quantidade de água até valores baixos [27].

2.3 Parâmetros de qualidade da pasta

2.3.1 Índice kappa

Para determinar o teor de lenhina restante na pasta após o cozimento, recorre-se à determinação do índice kappa, que consiste numa reação de oxidação-redução. Segundo a norma NP 9186, o índice kappa é definido como o volume de solução de permanganato de potássio consumido por um grama de pasta seca [6].

Quanto maior o valor do índice kappa, maior é o teor de lenhina presente na pasta celulósica. O que resulta na necessidade de utilizar uma maior quantidade de reagentes e o processo de branqueamento será mais intenso. Por outro lado, se o índice kappa for baixo, o

aumento da carga alcalina ativa provoca uma diminuição no rendimento da pasta produzida, bem como das propriedades físicas [12].

No caso de a pasta possuir um baixo teor em lenhina recorre-se à determinação do índice micro-kappa, que varia entre 0 e 5.

2.3.2 Viscosidade intrínseca

Este parâmetro permite avaliar a degradação dos polissacarídeos após a deslenhificação, através da determinação do grau de polimerização. A viscosidade intrínseca varia entre 500 e 1500 cm^3/g , as pastas *kraft* apresentam uma viscosidade habitualmente acima de 1100 cm^3/g [36]. Para valores baixos de viscosidade intrínseca, as propriedades mecânicas das fibras diminuem e resultam em piores propriedades do papel, como a diminuição da resistência à tracção e ao rasgamento [3].

2.3.3 Brancura

A brancura da pasta, de acordo com a *International Organisation for Standardisation* (ISO), é quantificada segundo uma escala de refletância absoluta na luz na região do visível ($\lambda=457$ nm). A brancura é expressa em percentagem (% ISO) numa escala de zero a cem. A pasta resultante do cozimento *kraft* apresenta uma brancura inferior à do processo sulfito, sendo cerca de 20-40 % e 50-60 %, respetivamente.

Capítulo 3

Parte Experimental

Nesta secção são abordados os diferentes métodos experimentais, desde o cozimento, à deslenhificação com oxigénio, bem como os métodos de caracterização da pasta, nomeadamente o índice kappa, a viscosidade intrínseca, os ácidos hexenurónicos e o teor de pentosanas.

3.1 Cozimento *kraft*

Os cozimentos foram realizados, às três espécies de madeira em estudo, *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus nitens* e *Eucalyptus urograndis*, com o objetivo de obter um índice kappa diferente, na gama dos 12, 16 e 20. Inicialmente, era previsto realizar apenas 3 cozimentos para cada espécie, no entanto, o valor do índice kappa diferiu do pretendido, tendo de se realizar novos cozimentos. No caso do *E. globulus* e *E. urograndis* foram realizados 4 cozimentos e no caso do *E. nitens* 3 cozimentos. Os cozimentos foram realizados num digestor rotativo como ilustra a Figura 3.1.

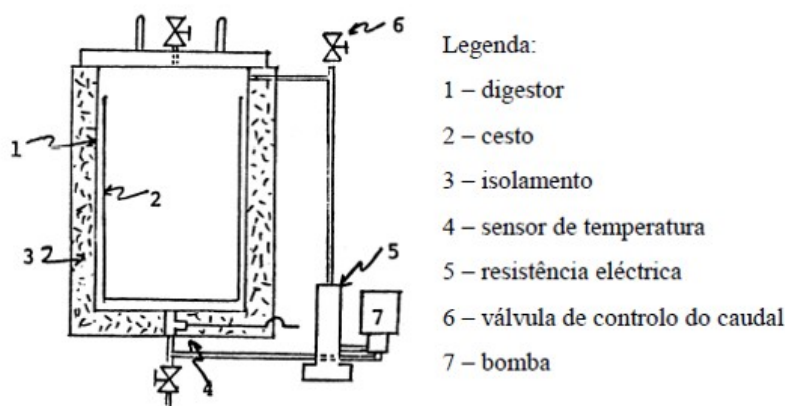


Figura 3.1: Representação esquemática do digestor [3].

O digestor é um cesto cilíndrico, que pode ser utilizado na sua totalidade, ou podem-se utilizar quatro digestores de 200 gramas, que encaixam no digestor e ficam a cozer em banho-de-maria. Sendo assim, é possível realizar mais do que um tipo de cozimento ao mesmo tempo. Neste estudo, utilizaram-se os quatro digestores, sendo que dois deles eram usados para um cozimento, e os outros dois para outro cozimento diferente. A quantidade de aparas, o tempo, temperatura, atividade e o índice sulfureto foram constantes em todos os cozimentos, variando a carga alcalina ativa adicionada às aparas.

O cozimento pode ser subdividido em várias etapas, a preparação das aparas, a preparação do licor de cozimento e todo o processo de cozimento *kraft*, desde a saída do digestor, lavagem, crivagem e centrifugação. Nas secções 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.3 são abordadas em detalhe cada uma das etapas, respetivamente.

3.1.1 Preparação das aparas

Os toros são destrocados com um descascador de discos piloto para a produção de aparas e posteriormente, são classificadas de acordo com o procedimento PA-02-101 do RAIZ. As aparas crivadas do *E. globulus*, *E. nitens* e *E. urograndis* foram fornecidas pelo Instituto de Investigação da Floresta e Papel – RAIZ, com uma espessura inferior a 8 mm e granulometria entre 7 e 42 mm.

Inicialmente procede-se à caracterização das madeiras, ou seja, a determinação do teor de humidade associado às aparas. No caso da madeira do *Eucalyptus globulus*, esta já estava caracterizada, ou seja, a humidade das aparas era conhecida. No entanto, para a madeira do *Eucalyptus nitens* e *Eucalyptus urograndis*, foi necessário caracterizá-las. Para isso, utilizaram-se três cuvetes de alumínio, previamente pesadas, para cada espécie. De seguida, colocaram-se algumas aparas a cobrir o fundo das cuvetes e voltaram-se a pesar. Estas foram levadas à estufa a 105 °C durante 24 horas. Após este tempo, regista-se o peso final das cuvetes com as aparas secas. Desta forma, é possível determinar a massa das aparas húmidas e secas e assim, obter o teor seco e consecutivamente a humidade, pela Equação 3.1 e 3.2, respetivamente. Os exemplos de cálculo para a determinação da humidade, estão presentes no Apêndice A.

$$TMS_{aparas}(\%) = \left(\frac{m_{aparas\ secas}}{m_{aparas\ húmidas}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

$$Humidade(\%) = 100 - TMS_{aparas}(\%) \quad (3.2)$$

Com o intuito de pesar 200 gramas de aparas secas, recorre-se à Equação 3.3, para determinar a quantidade de aparas a adicionar ao digestor tendo em conta a sua humidade associada, previamente determinada.

$$m_{aparas\ húmidas} = \left(\frac{m_{aparas\ secas}}{100 - Humidade} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

3.1.2 Preparação do licor-Teste ABC

Para a preparação do licor começou-se por pesar o hidróxido de sódio, o sulfureto de sódio e o carbonato de sódio e dissolveram-se em 3 litros de água destilada. Uma vez que, a reação é endotérmica, deixa-se arrefecer até atingir a temperatura ambiente de aproximadamente 20 °C. De notar, que na preparação do licor é necessário definir as condições padrão do licor que se pretende obter. A atividade e o índice sulfureto (IS), tomam um valor fixo de 90 % e 28 %, respetivamente. O alcali ativo em percentagem (A.A (%)) varia de cozimento para cozimento dependendo da espécie de madeira e o índice kappa que se pretende obter. Definindo estes três parâmetros é possível calcular os restantes em g de Na_2O , como o alcali ativo, alcali total, a concentração de Na_2CO_3 , Na_2S e NaOH, pelas Equações 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8, respetivamente.

$$A.A = \frac{A.A(\%) \times P.M}{100} \quad (3.4)$$

$$A.T = \left(\frac{A.A}{Atividade} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

$$C_{Na_2CO_3} = A.T - A.A \quad (3.6)$$

$$C_{Na_2S} = \frac{A.A \times IS}{100} \quad (3.7)$$

$$C_{NaOH} = A.A - C_{Na_2S} \quad (3.8)$$

De seguida, para determinar o hidróxido, sulfureto e carbonato de sódio no licor é realizado o teste ABC, de acordo com o procedimento P1-05-108 do RAIZ. Neste método, a amostra de licor é titulada com ácido clorídrico de concentração conhecida, para detetar os pontos de equivalência. Sabendo a quantidade de ácido necessário para atingir cada um dos pontos de inflexão, determina-se o alcali efetivo, que corresponde ao 1º ponto de inflexão, o alcali ativo, 2º ponto de inflexão e por último o alcali total, 3º ponto de inflexão.

Na caracterização do licor começa-se por adicionar 50,00 mL de água destilada, 25,00 mL de cloreto de bário para um copo com agitador e pipetam-se 5,00 mL do licor. Adicionam-se 2 a 3 gotas de fenolftaleína e titula-se com uma solução de ácido clorídrico até ao ponto de viragem. No ponto de viragem a cor da solução muda de rosa para incolor, que corresponde a um pH de 8,3. Anota-se o volume de ácido consumido, que corresponde ao alcali efetivo (A). De seguida, adicionam-se 5,00 mL de formaldeído e continua-se a titulação, sem levar o volume a zero, reaparecendo a cor rosa. Assim que a solução passa de rosa para branco, regista-se o volume, correspondente ao alcali ativo (B). Por fim, adicionam-se algumas gotas de alaranjado de metilo à solução e titula-se até ao ponto de viragem, pH=4, registando o

volume final, que corresponde ao alcali total (C). São realizados pelo menos 2 ensaios e é feita a média dos volumes.

Com os volumes de cada ponto de equivalência anotados no teste ABC, são calculados os valores reais de cada parâmetro em g/L de Na_2O , utilizando o fator de 3,1. Este fator resulta da relação entre o número de moles com a massa molecular das espécies, NaOH e Na_2O . As Equações 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15 e 3.16 são referentes ao alcali efetivo, alcali ativo, alcali total, concentrações dos reagentes do licor, atividade e índice sulfureto. Posteriormente, são convertidos para g de Na_2O , ao multiplicar pelo volume de líxivia a adicionar a cada digestor, com exceção da atividade e do índice sulfureto que estão em percentagem. O erro entre os valores obtidos pelo teste ABC, podem diferir no máximo 3 % dos valores dos parâmetros definidos inicialmente.

$$A.E = A \times 3,1 \frac{g}{L} Na_2O \quad (3.9)$$

$$A.A = B \times 3,1 \frac{g}{L} Na_2O \quad (3.10)$$

$$A.T = C \times 3,1 \frac{g}{L} Na_2O \quad (3.11)$$

$$C_{Na_2CO_3} = (C - B) \times 3,1 \frac{g}{L} Na_2O \quad (3.12)$$

$$C_{NaOH} = (2A - B) \times 3,1 \frac{g}{L} Na_2O \quad (3.13)$$

$$C_{Na_2S} = 2(B - A) \times 3,1 \frac{g}{L} Na_2O \quad (3.14)$$

$$Atividade = \left(\frac{B}{C} \right) \times 100 \quad (3.15)$$

$$IS = \left(\frac{C_{Na_2S}}{AA} \right) \times 100 \quad (3.16)$$

A carga alcalina é recalculada segundo a Equação 3.4, mas a A.A corresponde ao valor obtido pela Equação 3.10 em g de Na_2O e A.A(%) é o valor calculado. Com recurso à ferramenta de cálculo do Excel, *Solver*, varia-se o volume de líxivia a adicionar por digestor e iguala-se a carga alcalina recalculada ao valor definido inicialmente. Desta forma, obtêm-se o volume de líxivia que é necessário adicionar. A quantidade de água a adicionar é determinada, tendo em conta a humidade presente na madeira. No Apêndice A estão presentes os exemplos de cálculo para a preparação do licor. Por fim, mistura-se a líxivia e a água.

3.1.3 Processo *kraft*

Nos digestores de 200 gramas são colocadas as aparas e o licor previamente preparado. Os quatro digestores de 200 gramas são colocados no interior do digestor, que é cheio com água de modo a cozer as aparas em banho-de-maria. Fecha-se o digestor e programa-se o tempo e temperatura de cozimento. A temperatura foi definida a 160 °C para todos os cozimentos e demora cerca de 3 horas, onde 2 horas são para atingir os 160 °C e mais 1 hora com a temperatura constante, o hidromódulo foi de 3,5. Após o cozimento é necessário descomprimir o digestor para diminuir a pressão antes de retirar a tampa. Retiram-se os digestores de 200 gramas e colocam-se em água fria para promover o arrefecimento. De seguida, recolhem-se as aparas e seguem para a lavagem, onde se separa o licor preto da pasta. Uma vez que, a pasta ficou com uma grande quantidade de água vai a centrifugar. Depois segue para a crivagem para recolher as fibras curtas e a espremedura para posteriormente medir a condutividade. Durante a crivagem os “incozidos” permanecem no crivo e são recolhidos, Figura 3.2 b). A pasta resultante da crivagem contém uma grande quantidade de água e por isso, é novamente colocada a centrifugar. Por fim, recolhe-se a pasta húmida, Figura 3.2 a) para um saco, pesa-se e guarda-se na arca frigorífica a fim de prevenir a ação de microrganismos.

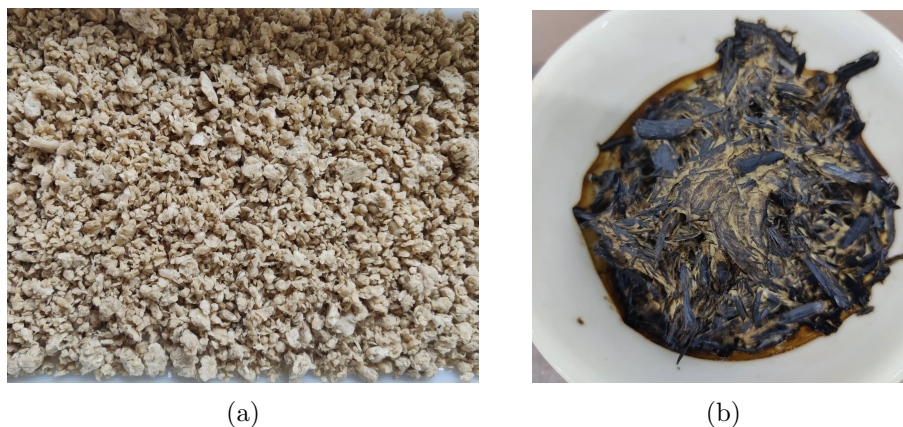


Figura 3.2: a) Pasta do *E. globulus* após cozimento *kraft*; b) Incozidos resultantes do cozimento *kraft* da espécie *E. globulus*.

3.2 Deslignificação com oxigénio

A deslignificação com oxigénio é realizada num reator PARR série 5100 com um controlador 4848, presentes na Figura 3.4 a) e b). Este reator resulta da combinação de um recipiente de vidro de 1,5 L com uma cabeça de metal, agitador interno e uma manta de aquecimento móvel. O vaso de vidro permite observar diretamente a agitação da mistura e alteração de cor, Figura 3.4 c). O controlador possibilita selecionar a temperatura do reator, a potência

de aquecimento da manta e ajustar as rotações por minuto. A pressão é lida no medidor de pressão no topo do reator e regulada com a válvula manualmente.

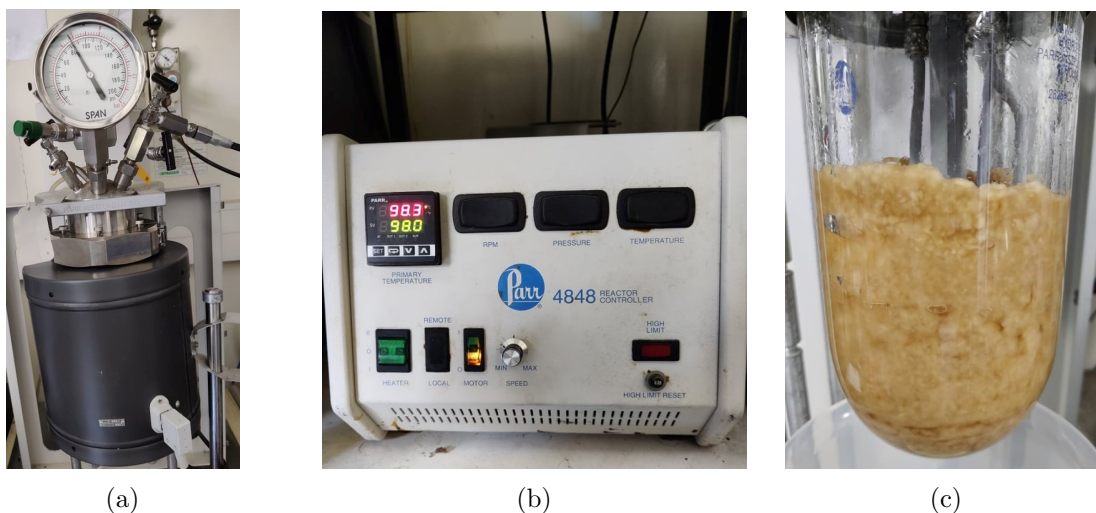


Figura 3.3: a) Reator PARR série 5100; b) Controlador série 4848; c) Pasta *E. globulus* durante a deslenhificação com oxigênio.

A pasta a adicionar no reator consiste numa mistura de 30,00 gramas de pasta seca com uma solução de $NaOH$ de 2,0 % e uma consistência de 4,0 %. Os cálculos realizados para a preparação da solução estão presentes no Apêndice A. Começa-se por pesar a pasta húmida que equivale a 30,00 gramas de pasta seca e adiciona-se a solução de $NaOH$. O reator já com a mistura é fixado no equipamento com cuidado e apertam-se os parafusos em estrela, por fim, sobe-se a manta de aquecimento. No controlador ajusta-se a temperatura para 98 °C, liga-se o aquecimento na potência máxima e as rotações. Seguidamente, é injetado o oxigénio até atingir os 2,0 bar. A potência mais forte é mantida até atingir 70-75 °C, alterando de seguida para a potência de aquecimento mais fraca. Quando atinge uma temperatura próxima do set-point desejado desliga-se o aquecimento. De notar, que pode haver a necessidade de baixar a manta de aquecimento quando a temperatura aumenta rapidamente ou ligar novamente a manta na potência máxima caso seja necessário um aquecimento rápido ou na menor potência para um aumento gradual. A temperatura demora cerca de 30 minutos até atingir o set-point e quando estabiliza, conecta-se o oxigénio e regula-se a pressão, até atingir 6,0 bar. Após, os minutos de reação, descomprime-se o reator e deixa-se a arrefecer. O tempo de reação foi de 70 minutos em todos os ensaios. Os valores da variação da temperatura e pressão foram registados ao longo dos minutos de reação, verificando-se uma oscilação de 1-3 °C ao longo do tempo em relação ao *set-point* desejado.

A pasta depois de submetida ao ensaio de deslenhificação com oxigénio é lavada com o intuito de remover os compostos orgânicos e inorgânicos solúveis. A solução é filtrada num

funil de *bückner* com um papel de filtro e lavada com água destilada até o pH do filtrado ser 7. A pasta depois de lavada e filtrada é retirada do funil de *bückner* e guardada num saco plástico devidamente identificado.

3.3 Métodos analíticos para caracterização das pastas

3.3.1 Teor de massa seco e humidade

O teor de massa seco e a humidade são determinados de acordo com a norma T210-cm. Começa-se por pesar numa balança analítica os três copos secos, previamente retirados da estufa. Em cada um dos copos é colocado cerca de 7 a 8 gramas de pasta húmida, são pesados e colocados na estufa a 105 °C cerca de 12 horas. Findo esse tempo, são retirados e novamente pesados. Desta forma, com as massas da pasta húmida e seca, recorre-se à Equação 3.17, para obter o teor de massa seco. A humidade da pasta é determinada a partir da Equação 3.18. Os exemplos de cálculo encontram-se no Apêndice A.

$$TMS_{pasta}(\%) = \left(\frac{m_{pasta\ seca}}{m_{pasta\ húmida}} \right) \times 100 \quad (3.17)$$

$$Humidade(\%) = 100 - TMS_{pasta}(\%) \quad (3.18)$$

Em alternativa, pode-se recorrer à balança térmica de determinação da humidade da pasta. Primeiramente certifica-se que o recipiente está limpo e tara-se a balança. De seguida, é colocado aproximadamente 1 g de pasta húmida espalhada sobre o prato. Fecha-se a balança e esta começa a aquecer a 105 °C. Após alguns minutos a humidade é apresentada no visor. Este método é mais simples e rápido comparativamente com o anterior.

3.3.2 Rendimento

Na determinação do rendimento da pasta é necessário ter em conta o teor de massa seco da pasta, o peso da pasta húmida e a massa de aparas secas adicionadas ao digestor. Os incozidos são colocados na estufa a 105 °C de um dia para o outro, e são pesados, para determinar rendimento de incozidos. O rendimento da pasta é determinado pela Equação 3.19 e a dos incozidos pela Equação 3.20. Assim, o rendimento total, Equação 3.21, consiste na soma do rendimento da pasta e dos incozidos.

$$RP(\%) = \left(\frac{m_{pasta\ húmida} \times TMS_{pasta}(\%)}{m_{aparas\ secas}} \right) \times 100 \quad (3.19)$$

$$RI(\%) = \left(\frac{m_{incozidos\ secos}}{m_{aparas\ secas}} \right) \times 100 \quad (3.20)$$

$$RT(\%) = RP(\%) + RI(\%) \quad (3.21)$$

Relativamente, ao rendimento da pasta após a deslenhificação com oxigénio, este é determinado através da Equação 3.22. Que por sua vez, corresponde à razão entre a pasta seca deslenhificada e a pasta seca crua. Os exemplos de cálculo encontram-se no Apêndice A.

$$Rendimento_{pasta\ deslenhificada}(\%) = \left(\frac{m_{pasta\ seca\ deslenhificada}}{m_{pasta\ seca}} \right) \times 100 \quad (3.22)$$

3.3.3 Índice kappa

A determinação do índice kappa é realizada segundo o procedimento PE-02-038 do RAIZ e a norma NP 3186. Para desintegrar a pasta começa-se por medir 750,0 mL de água pura para um copo de 2000,0 mL. O copo é colocado em banho-maria até atingir $25,0 \pm 0,2$ °C e ajusta-se o agitador. Enquanto a água atinge a temperatura desejada pesa-se a pasta, determinada com auxílio da Equação 3.17, sabendo o teor de massa seco, anteriormente determinado. Coloca-se a pasta pesada no copo e liga-se o agitador para desintegrar a amostra, a montagem experimental está presente na Figura 3.4 a).

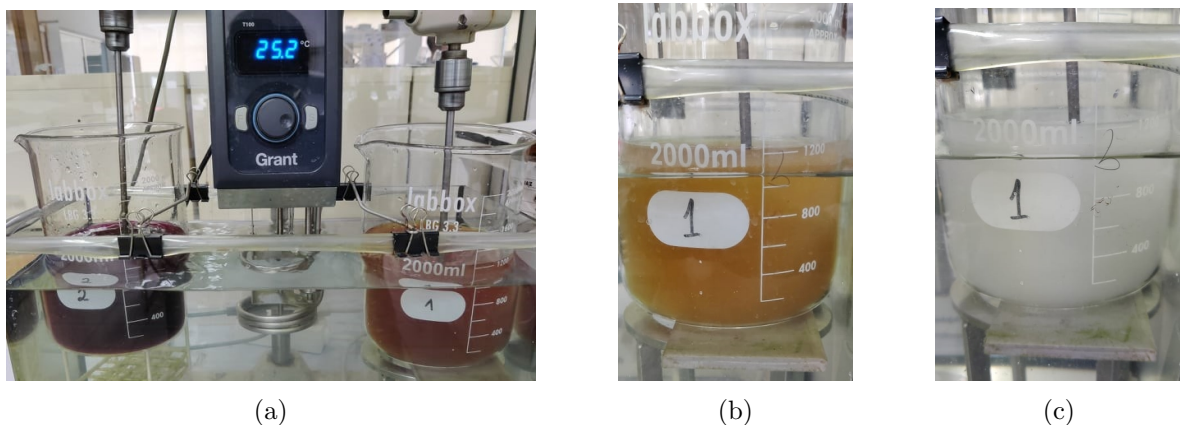
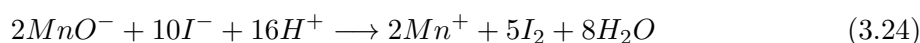
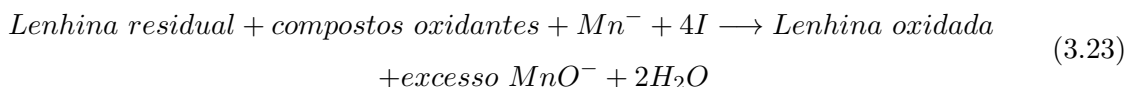


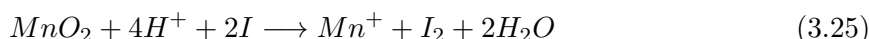
Figura 3.4: a) Soluções no agitador em banho-maria (copo 2 - pasta com solução de permanganato de potássio; copo 1 - mistura após adição de iodeto de potássio) ; b) Mistura após titulação com uma solução de tiosulfato; c) Titulação com uma solução de tiosulfato e indicador de amido.

De seguida, pipetam-se 100,0 mL de permanganato de potássio com uma concentração de 0,020 M com uma pipeta volumétrica para um erlenmeyer. Posteriormente, são adicionados 100,0 mL de ácido sulfúrico com uma concentração de 2,0 M. A mistura é aquecida até aos $25,0 \pm 0,2$ °C e vertida para o copo com a pasta já desintegrada, ligando simultaneamente o cronómetro (copo 2 na Figura 3.4 a)). De salientar a necessidade de lavar o erlenmeyer

várias vezes com água e juntar à mistura em reação para garantir que todo o permanganato de potássio reage. A pasta desintegrada vai reagir com o permanganato de potássio. A quantidade de amostra escolhida tem de ser de modo, que 50 % da capacidade oxidação total do permanganato é deixada por consumir no final do tempo de reação. A reação da lenhina na pasta com o permanganato pode ser descrita pelas Equações 3.23 e 3.24.



Após decorrerem 10,0 minutos exatos adicionam-se 20,0 mL de solução de iodeto de potássio, Equação 3.25, para interromper a reação. A mistura que tinha uma tonalidade roxa passa a ficar num tom acastanhado (copo 1 na Figura 3.4 a)).



Titula-se com uma solução de tiosulfato, com uma concentração de 0,2 M, até ficar amarelo-palha (Figura 3.4 b)). De seguida, adicionam-se algumas gotas de indicador de amido, até a solução ficar escura. Volta-se a titular com a solução de tiosulfato, até ocorrer mudança de cor para branco turvo, Equação 3.26, e regista-se o volume consumido no ponto de viragem, (Figura 3.4 c)). O ensaio do branco procede-se do mesmo modo, mas sem adicionar a pasta à água para ser desintegrada.



O volume de permanganato de potássio consumido é calculado como está descrito na Equação 3.27, onde V_1 , corresponde ao volume obtido do ensaio do branco e V_2 , ao volume do ensaio com pasta. O índice kappa é determinado com a Equação 3.28, com o valor tabelado do fator de correção, d , a massa da amostra totalmente seca e o volume de permanganato de potássio consumido, determinado anteriormente. Os exemplos de cálculo encontram-se no Apêndice A.

$$V_a \text{ (mL)} = \frac{(V_1 - V_2) \times [Na_2S_2O_3]}{0,1} \quad (3.27)$$

$$IK = \frac{V_a \times d}{m_{\text{pasta seca}}} \quad (3.28)$$

3.3.4 Viscosidade intrínseca

A viscosidade é uma propriedade que está relacionada com o tamanho, com a configuração das moléculas e com a massa molecular média da amostra. A viscosidade consiste numa forma de detetar o grau de degradação da celulose resultante da ação de aquecimento, luz, ácidos, álcalis e agentes oxidantes, segundo a Norma SCAN-C 16:62 e ISO 5351. Devido à elevada massa da celulose e grau de cristalinidade, a celulose não é solúvel na grande maioria dos solventes. Os solventes mais empregados para a celulose são aqueles baseados nos compostos cobre-amina, sendo o cupri-etilenodiamina (CED) o mais vulgar.

Para a determinação da viscosidade segundo o procedimento PE-02-014 do RAIZ, pesa-se a pasta para frascos com rolha, tendo em conta a Tabela B.4 no Apêndice B, ou seja, é necessário ter uma noção da viscosidade que se irá obter para saber a quantidade de massa a pesar. De seguida, adiciona-se 25,0 mL de água destilada com uma pipeta graduada e algumas esferas de vidro e pedaços de cobre. Os frascos, já fechados, são colocados num agitador durante cerca de 30 minutos para desintegrar a pasta. Quando a pasta estiver desintegrada, adicionam-se 25,0 mL da solução CED com auxílio de uma pipeta graduada. De forma, a expulsar todo o ar existente no frasco são adicionadas mais esferas de vidro e pedaços de cobre até a solução chegar ao topo. Os frascos são novamente fechados e colocados num agitador mecânico rotativo durante 30 minutos. É importante que as amostras estejam completamente solubilizadas para evitar a possível existência de grumos. Após este período, coloca-se o frasco num banho termostático até estabilizar em $25,0 \pm 0,1$ °C.

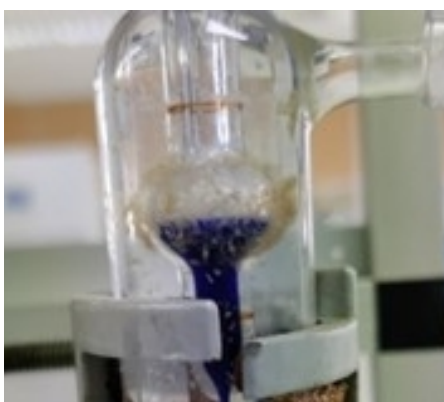
No viscosímetro, presente na Figura 3.5, aspira-se a solução uma ou duas vezes para lavar o capilar. Seguidamente, aspira-se de novo a solução e mede-se o tempo de escoamento entre o menisco superior e inferior do viscosímetro, com uma precisão de $\pm 0,2$ s. De cada solução são cronometrados dois tempos de escoamento e posteriormente determinado o tempo médio de escoamento.

A viscosidade relativa é calculada através da Equação 3.29, que corresponde à razão entre a contante do viscosímetro (h) obtida por calibração, que toma um valor de $0,1050 \text{ s}^{-1}$, e o tempo médio de escoamento obtido no ensaio, t_m , em segundos.

$$\eta_{relativo} = h \times t_m \quad (3.29)$$

A partir do valor da viscosidade relativa obtida anteriormente, consulta-se a Tabela B.5, presente no Apêndice B, que permite obter o valor correspondente a $[\eta] \times c$. A viscosidade intrínseca é calculada pela Equação 3.30, onde c , corresponde à concentração da pasta no solvente. Por fim, o resultado final advém da média das viscosidades nos dois ensaios. Os exemplos de cálculo estão presentes no Apêndice A.

$$\eta = \frac{[\eta] \times c}{c} \quad (3.30)$$



(a)



(b)

Figura 3.5: a) Solução a passar no viscosímetro; b) Montagem experimental usada na determinação da viscosidade.

3.3.5 Ácidos hexenurónicos

Na determinação dos ácidos hexenurónicos, a pasta tem de possuir um teor seco entre 90-93 %. Para isso, deixa-se a pasta a secar durante dois dias no interior da hotte. Quando a pasta estiver seca é moída e pesam-se 0,25 g de pasta seca para frascos de vidro com tampa. De seguida, é adicionado 15,0 mL de tampão de formato de sódio com uma concentração de 0,01 M com uma pipeta graduada. De notar, que é necessário garantir que o pH da solução não é superior a 3,5, de modo a garantir a hidrólise ácida. Para remover o ar nos frascos, eles são purgados com azoto, agitados no vortex e colocados na estufa durante 6 horas a 105 °C. Os frascos são agitados no vortex de 30 em 30 minutos durante o tempo em que permanecem na estufa. Após as 6 horas, estes são colocados em água à temperatura ambiente durante cerca de 5 minutos para parar a reação.

A mistura é filtrada a vácuo com um cadinho de vidro com filtro (G3), a montagem experimental encontra-se na Figura 3.6 a). Durante a filtração é adicionado 50,0 mL de água ultra pura para lavagem. O filtrado remanescente no kitasato é vertido para um balão de 100,0 mL e feito com água ultra pura. A amostra nos balões é vertida para um copo e filtrada com uma seringa com filtro de nylon, de 0,45 μm de diâmetro dos poros, para a cuvette. No espectrofotómetro, Figura 3.6 b), são lidas as absorvâncias a um comprimento de onda de 245 nm e 480 nm. O comprimento de onda de 245 nm corresponde ao máximo de absorção por parte do ácido 2-furóico e a leitura do comprimento 480 nm é usado para correção da linha de base.

O ensaio branco é realizado da mesma forma, mas sem adição de pasta. O valor da absorvância do branco lida em cada comprimento de onda é subtraído ao das amostras. A

quantidade de HexA presente na pasta é obtida segundo a Equação 3.31.

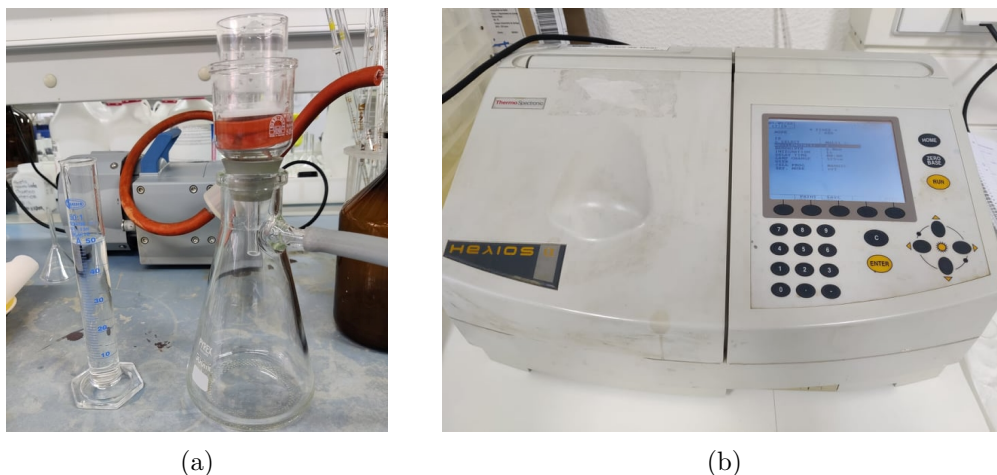


Figura 3.6: a) Montagem da filtração da mistura ; b) Espectrofotômetro UV/Vis utilizado na leitura das absorvâncias.

$$HexA \left(\frac{mmol}{kg} \right) = \frac{[(Abs_{245} - Abs_{245 \text{ branco}}) - (Abs_{480} - Abs_{480 \text{ branco}})] \times V_{filtrado}}{8,7 \times m_{pasta \text{ seca}}} \quad (3.31)$$

3.3.6 Teor de pentosanas

O teor de pentosanas permite avaliar a perda das hemiceluloses durante o cozimento e após o processo de branqueamento. A determinação do teor em pentosanas é realizado de acordo com o procedimento PE-01-007 do RAIZ e a Norma T223cm-84. Este método consiste na hidrólise e conversão de pentosanas em furfural, por ação do ácido sulfúrico. O furfural presente no destilado é recolhido e doseado colorimetricamente com o reagente orcinol.

As pastas são secas até possuírem um teor seco entre 90-93 % e pesadas de acordo com a Tabela B.3, presente no Apêndice B. Prepara-se a montagem do equipamento, tal como ilustra a Figura 3.7 a) e liga-se a água. A montagem é composta por uma manta de aquecimento, onde se coloca o balão de fundo redondo de 250,0 mL, um funil de decantação graduado, um refrigerante de serpentina e o destilado é recolhido num balão de 250,0 mL imerso num banho de gelo.

No balão de destilação de 250,0 mL adiciona-se a pasta, 20,0 g de NaCl e 100,0 mL de ácido clorídrico com uma concentração de 3,85 M. Coloca-se o balão na manta e inicia-se o aquecimento na posição 2. Numa proveta são medidos 250,0 mL de ácido e é colocado no funil carga. Assim que a mistura começa a ferver, Figura 3.7 b), e a pingar no balão de recolha do destilado, abre-se o funil de carga, para deixar cair gota a gota ácido para o balão. Continua-se com a destilação até recolher $225,0 \pm 10,0$ mL de destilado.

O balão com destilado é guardado no frio e posteriormente colocado num banho termostático para atingir 20 °C. Após atingir a temperatura, perfaz-se o volume com HCl até à marca e mistura-se bem. São pipetados 5,0 mL de destilado para um balão volumétrico de 50,0 mL e adicionado 25,0 mL de orcinol com uma pipeta graduada na hotte. De notar, que quando se adiciona o orcinol, no caso de a cor da solução ficar muito escura é necessário proceder à diluição do destilado. Neste caso, dilui-se o destilado 5 vezes, ou seja, foi pipetado um volume de 10,0 mL do destilado e perfeito com ácido clorídrico. Desta solução, foi pipetado os 5,0 mL para um balão volumétrico de 50,0 mL e adicionado 25,0 mL de orcinol. Coloca-se o balão no banho termostático a 25 °C durante 60 ± 5 minutos. Após esse tempo, é adicionado etanol até à marca dos 50,0 mL e mistura-se bem antes de colocar novamente no banho termostático durante mais 60 ± 5 minutos. Por último, lê-se as absorvâncias a 630 nm no espectrofotómetro, que devem estar compreendidas entre 0,1 e 0,8. O ensaio em branco é realizado da mesma forma, mas é constituído por 5,0 mL de HCl (3,85 M) em vez do destilado.

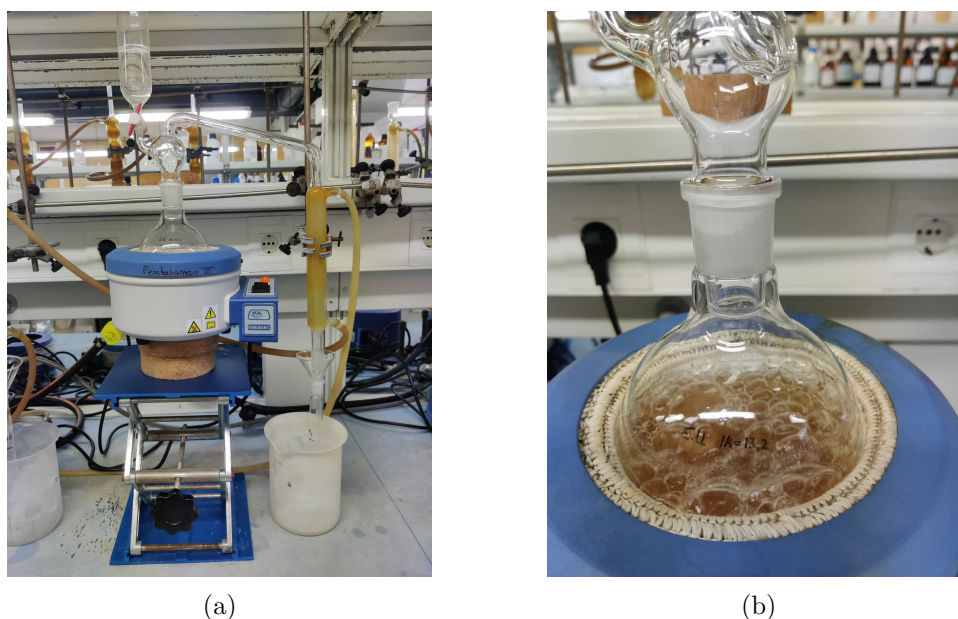


Figura 3.7: a) Montagem da destilação ; b) Balão com a pasta a ferver.

Com o valor da absorvância lida e a curva de calibração é possível determinar a quantidade de xilana presente na toma e conseqüentemente o teor de pentosanas, que é dado pela Equação 3.32. A preparação da curva de calibração está presente no Apêndice B e os exemplos de cálculo no Apêndice A.

$$Pentosanas(\%) = \frac{m_{xilana}}{m_{pasta\ seca}} \times 100 \quad (3.32)$$

Capítulo 4

Análise e discussão de resultados

4.1 Cozimento *kraft*

Neste estudo foram utilizadas aparas de madeira da espécie *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus nitens* e *Eucalyptus urograndis*. As três espécies foram cozidas conforme descrito no Capítulo 3, sob as mesmas condições, para produzir pastas com um índice kappa 12, 16 e 20. No cozimento *kraft* o grau de deslenhificação, a solubilização dos polissacarídeos e o rendimento do processo são influenciados por diversas variáveis, como o teor dos compostos presentes no licor, a temperatura e o tempo de cozimento. Uma vez que, a temperatura e tempo de cozimento foram constantes, estudou-se a principal variável que afetou o cozimento, nomeadamente a carga alcalina ativa, seguindo-se da caracterização da pasta crua. Para caracterizar a pasta determinou-se primeiramente o índice kappa, de modo a verificar se estava dentro da gama pretendida ou se era necessário aferir a carga alcalina ativa do cozimento. Posteriormente, estudou-se a viscosidade intrínseca, o teor de pentosanas e o teor de ácidos hexenurónicos.

4.1.1 Carga alcalina

As cargas alcalinas foram selecionadas tendo em conta estudos anteriormente realizados no RAIZ, tendo sido continuamente ajustadas conforme os resultados que se obtinham, de modo a conseguir aproximar o valor do índice kappa à gama pretendida. Inicialmente, era previsto que uma carga alcalina ativa de 20,0 % seria o indicado para produzir uma pasta com IK 12 na espécie *E. globulus*, no entanto, isto não se verificou, sendo necessário aferir a carga. O mesmo aconteceu na espécie *E. urograndis* quando se pretendia obter um IK de 16, a carga inicialmente usada foi de 21,0 % o que resultou num IK próximo de 18, sendo necessário reduzir a carga alcalina usada. Na Tabela 4.1 está presente a relação entre a carga alcalina ativa utilizada com o índice kappa objetivo e o obtido.

Tabela 4.1: Relação entre a carga alcalina ativa usada no cozimento com o índice kappa objetivo e obtido.

Espécie de madeira	Carga alcalina ativa, %	IK objetivo	IK obtido
<i>E. globulus</i>	21,9	12,0	12,7
	20,0	12,0	15,0
	17,0	16,0	16,4
	14,0	20,0	21,5
<i>E. urograndis</i>	26,2	12,0	13,2
	23,0	16,0	15,5
	21,0	16,0	17,7
	16,4	20,0	22,8
<i>E. nitens</i>	24,2	12,0	12,8
	21,0	16,0	14,9
	17,0	20,0	19,3

A carga alcalina ativa influencia duas variáveis de grande importância no cozimento da madeira, o índice kappa e rendimento do processo [25]. Quanto maior for a carga alcalina ativa utilizada, menor será o índice kappa obtido, uma vez que o aumento da carga alcalina resulta numa diminuição contínua do teor de lenhina. Contudo, isto significa um aumento relativamente ao consumo de reagentes, diminuição do teor de pentosanas, viscosidade intrínseca e rendimento, o que deve ser evitado [3]. Por outro lado, para o rendimento ser alto, a carga alcalina ativa tem de ser baixa o que resulta num índice kappa superior. Desta forma, é importante controlar a carga alcalina ativa para que haja remoção máxima do teor de lenhina, mas sem prejudicar o rendimento global.

Ao analisar a relação entre a carga alcalina utilizada em cada espécie e o índice kappa, é possível concluir que a madeira *E. urograndis* necessita de uma carga alcalina ativa superior comparativamente com as outras espécies, para obter o mesmo índice kappa. Em contrapartida, o *E. globulus* é a espécie que requer uma menor de carga alcalina ativa e, por isso possui uma maior facilidade de deslenhificar. A necessidade de maior ou menor carga alcalina pode estar associada ao teor de lenhina presente em cada espécie de madeira. O teor de lenhina do *E. urograndis* é superior comparativamente às outras duas espécies daí a necessidade de maior carga alcalina. Contudo, a quantidade de lenhina do *E. globulus* e do *E. nitens* são muito semelhantes, com exceção do *E. nitens* possuir uma quantidade ligeiramente superior, mas não o suficiente para justificar a variação da carga alcalina empregada.

Desta forma, a eficiência no cozimento do *E. globulus* está associada com a estrutura da lenhina. O *E. globulus* possui uma elevada proporção de unidades seringilo e consequentemente maior valor da razão S/G [3]. Segundo a literatura, a razão S/G é de 4,3 para o *E.*

globulus, de 2,7 para o *E. nitens* e de 2,0 para o *E. urograndis* [9]. A lenhina com maior teor de unidades S possui baixo grau de condensação e superior teor de estruturas β -O-4 (ligações éter). As ligações éter são degradadas com mais facilidade do que ligações C-C, o que justifica o facto do *E. globulus* utilizar menor carga alcalina e facilidade no cozimento [37]. As unidades seringilo localizam-se na parede secundária, já as unidades guaicilo encontram-se na lamela média. Uma vez que, as unidades seringilo são as mais reativas no cozimento *kraft*, a parede secundária é deslenhificada mais rapidamente do que a lamela média. Por isso, é de esperar que a lenhina residual presente após cozimento seja composta apenas por unidades G [38].

Para além do teor de lenhina, os compostos extractáveis na madeira também são responsáveis pelo consumo de carga alcalina ativa. O conteúdo de extractáveis lipofílicos é muito semelhante entre as diferentes espécies de *Eucalyptus*, contudo o *E. urograndis* é o que possui maior teor de extractáveis lipofílicos, o que pode indicar o motivo pelo qual é requerida mais carga alcalina no cozimento [39]. As madeiras que possuem altos teores de extratáveis polifenólicos, como os taninos, aumentam o consumo de reagentes e diminuem o rendimento de pasta, o que acontece com o *E. urograndis*. Além disso, os polifenóis podem reagir com a lenhina o que dificulta a deslenhificação. Ao analisar a quantidade de compostos polifenólicos das diferentes espécies em estudo, o *E. globulus* possui uma quantidade reduzida comparativamente com o *E. nitens* e *E. urograndis*, o que volta a reforçar a facilidade de cozimento [3].

4.1.2 Rendimento

As características da pasta são de elevada importância para avaliar o seu potencial papelero. No entanto, é importante ter em conta o rendimento total, o rendimento de pasta e de incozidos para o ponto de vista económico. O rendimento da pasta após o cozimento *kraft* é influenciada por diversos fatores, entre eles, o tipo de madeira, a composição química, as condições de cozimento, o equipamento, entre outros.

A composição química da madeira é provavelmente o fator principal que afeta o rendimento no cozimento *kraft*. Quanto maior for o teor de polissacarídeos, especialmente de celulose e menor a quantidade de lenhina e compostos extractáveis, maior é o rendimento. Desta forma, é de esperar um maior rendimento da espécie *E. globulus*, pois é a que possui maior quantidade de celulose e menor de lenhina comparativamente com as restantes espécies em estudo. A humidade e espessura das aparas usadas também intervêm no rendimento.

A humidade das aparas utilizadas variaram entre 13 e 19 %, quando a madeira possui um teor de humidade muito baixo, os capilares dentro da madeira colapsam e diminuem de tamanho, o que resulta numa maior dificuldade de impregnação. No entanto, se a humidade for elevada, os vasos contêm água e a substituição da água pelos agentes de difusão demora muito tempo [16]. A espessura das aparas depende do tipo de espécie e condições de cozimento,

mas deve rondar os 5 mm para garantir que ficam bem impregnadas e a deslenhificação é uniforme ao longo da fibra [16]. Quando as aparas são sobredimensionadas o exterior da aparas fica muito cozido o que resulta numa maior degradação dos polissacarídeos, além disso o interior fica pouco cozido dificultando a transferência de massa e calor, o que origina mais incozidos. No caso das aparas subdimensionadas a deslenhificação é elevada o que promove a degradação da celulose.

A variação do rendimento em pasta e incozidos com a carga alcalina, encontra-se na Figura 4.1 a) e 4.1 b), respetivamente. O rendimento da pasta varia entre 47 e 56 % e o rendimento em incozidos variou entre 0 e 4 %. No Apêndice C encontram-se tabelados os resultados obtidos para o rendimento em pasta, incozidos e total para cada espécie nos diferentes IK. O comportamento do rendimento em pasta face ao índice kappa obtido, é semelhante para a espécie *E. globulus* e *E. nitens*, apesar do *E. globulus* apresentar um rendimento tanto em pasta com total superior às restantes espécies em estudo. A espécie *E. urograndis* apresenta um comportamento linear crescente, contudo será de esperar que para índices kappa superiores comece a estabilizar como acontece com as outras espécies em estudo. Esta espécie é a que apresenta menor rendimento em pasta e rendimento total, que corresponde à soma do rendimento de pasta e incozidos. Isto pode ser justificado pelo facto, de ser a espécie em que é usada uma maior quantidade de carga alcalina ativa, o que resulta numa maior degradação das hemiceluloses e celulosas.

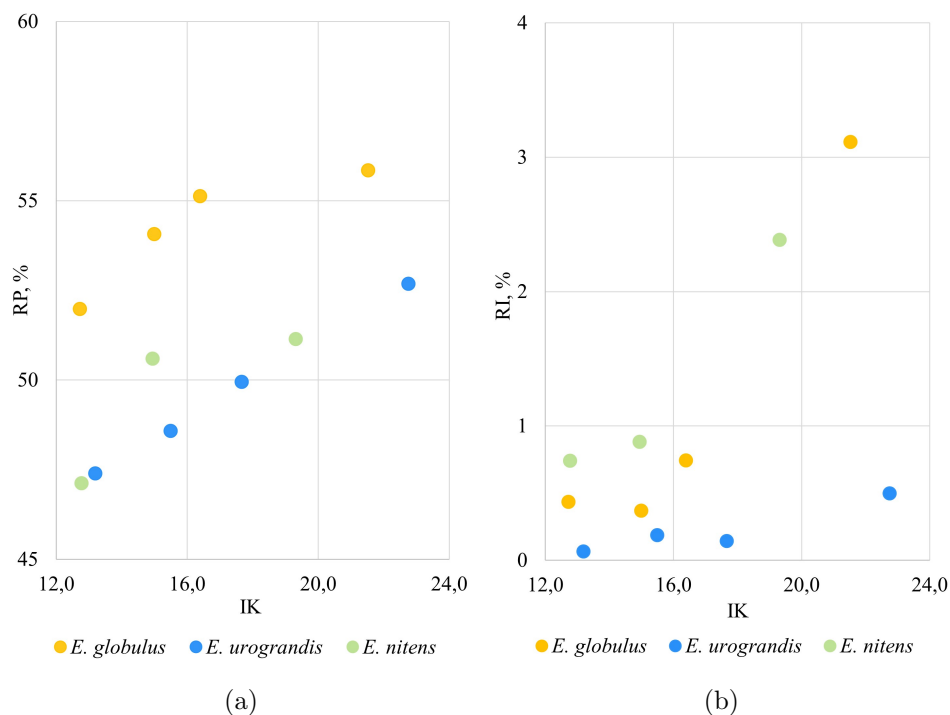


Figura 4.1: a)Relação do rendimento em pasta (RP) e a carga alcalina das espécies em estudo; b)Relação do rendimento em incozidos (RI) e a carga alcalina das espécies em estudo.

O teor de incozidos apresenta uma dependência do tipo exponencial com o índice kappa, com exceção do *E. urograndis* que aparenta ter um comportamento linear até o IK de 22,8, mas é expectável que o teor de incozidos aumente exponencialmente quando a carga alcalina aplicada for inferior. O *E. nitens* é o que apresenta maior teor em incozidos, seguido do *E. globulus* e por fim o *E. urograndis*. Na generalidade, o rendimento da pasta e dos incozidos diminuem continuamente com o aumento do grau de deslenhificação [3].

Na Figura 4.1 a) é ainda possível observar que nas espécies *E. globulus* e *E. nitens*, para valores baixos do índice kappa a reta possui uma maior inclinação porque o cozimento entrou na fase de deslenhificação residual provocando uma diminuição no rendimento. Na fase residual os polissacáridos continuam a degradar-se e a lenhina é mais resistente, afetando negativamente a seletividade do cozimento *kraft* e o declive é cada vez mais severo. De um modo geral, produzir pastas com índice kappa superior é benéfico em termo de rendimento, mas é necessário ter em conta o custo acrescente nas seguintes fases do processo para a remoção da lenhina residual [40].

4.2 Caracterização da pasta crua

4.2.1 Índice kappa

O cozimento tem como principal intuito a deslenhificação da madeira, ou seja, diminuir o teor de lenhina, mas sem degradar os polissacarídeos em excesso, para não comprometer as propriedades de resistência da pasta. A quantidade de lenhina total, que corresponde à soma da lenhina Klason e a lenhina solúvel, podem ser determinadas laboratorialmente. Contudo, com o valor do índice kappa, determinado conforme descrito no Capítulo 3.3.3, é possível relacionar diretamente com o teor de lenhina residual, pela correlação empírica de Tasman e Berzins (1957) [3, 41], Equação 4.1. Esta relação foi aplicada em todas as espécies em estudo, no entanto esta proporcionalidade é influenciada quer pelo tipo de cozimento, quer pela espécie da madeira. O erro associado na determinação do IK variou entre 0,1 e 2,6 %.

$$\text{Lenhina residual}(\%) = 0,15 \times IK \quad (4.1)$$

As pastas que possuem menor índice kappa resultam do uso excessivo de carga alcalina ativa que dissolvem a lenhina. A perda de lenhina deve-se à quebra da ligação entre as ligações éter α -arilo e éter β -arilo na unidade propano. Ao analisar os dados obtidos na Tabela 4.2, constata-se que uma pasta com um índice kappa superior, menor carga alcalina ativa, não degradou tanta lenhina e por isso, contém mais teor de lenhina residual comparativamente com as pastas que foram cozidas com maior carga alcalina ativa.

Contudo, na determinação do índice kappa não está a ser quantificada apenas a lenhina, mas também outras estruturas oxidáveis, nomeadamente o HexA, que também são oxidados pelo permanganato de potássio. O ácido hexeneurónico é formado durante o processo *kraft*,

quando as xilanas são desacetiladas e o ácido metilglucurónico (MeGlcA) dá origem aos HexA. Além do mais, a influência destes ácidos é mais relevante nas madeiras folhosas do que nas resinosas, uma vez que as folhosas apresentam maior quantidade. Desse modo, procedeu-se à determinação do teor de ácidos hexenurónicos, presentes na Tabela 4.2. O teor de HexA é inferior para pasta que possuem um IK menor e aumenta com o aumento do IK. Contudo, na espécie *E. globulus* o teor de HexA diminui para a pasta de maior índice kappa e no *E. nitens* o aumento do teor de HexA para a pasta de maior IK é muito subtil. Diversos estudos [42] demonstraram que cada 10 mmol de HexA correspondem a cerca de 0,70 a 1,05 unidades do índice kappa, sendo possível determinar a contribuição dos HexA no IK e consequentemente determinar o valor do IK corrigido. O valor mais utilizado e usado neste estudo para determinar a influência do HexA é 0,85.

Tabela 4.2: Variação dos HexA e influência no IK e lenhina residual (LR) para as diferentes espécies em estudo.

Espécie de madeira	IK	LR,%	HexA, mmol/kg	Contribuição HexA no IK	IK corrigido	LR,% (IK corrigido)
<i>E. globulus</i>	12,7	1,9	39,5	3,4	9,4	1,4
	15,0	2,2	46,0	3,9	11,1	1,7
	16,4	2,5	46,0	3,9	12,5	1,9
	21,5	3,2	40,1	3,4	18,1	2,7
<i>E. urograndis</i>	13,2	2,0	29,7	2,5	10,7	1,6
	15,5	2,3	41,0	3,5	12,0	1,8
	17,7	2,7	47,4	4,0	13,6	2,0
	22,8	3,4	54,5	4,6	18,1	2,7
<i>E. nitens</i>	12,8	1,9	39,6	3,4	9,4	1,4
	14,9	2,2	49,4	4,2	10,7	1,6
	19,3	2,9	50,6	4,3	15,0	2,3

4.2.2 Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca é um parâmetro que permite avaliar o grau de degradação da pasta após o processo de cozimento. Ao observar a Figura 4.2 destaca-se o facto de todas as espécies apresentarem um comportamento semelhante, o que leva a concluir que a viscosidade varia com a carga alcalina ativa usada, mas não com a espécie de madeira [43]. Para além disso, a viscosidade aumenta com o aumento do valor do índice kappa, e a partir de índices kappa entre 16 e 18 a viscosidade estabiliza. No caso da espécie *E. nitens* a viscosidade não

chega a estabilizar, no entanto, será de esperar que para índices kappa superiores a 19,3 o valor da viscosidade estabilize.

Ao analisar a Figura 4.2, quando as pastas possuem índice kappa inferior à gama de 15-20 o valor da viscosidade tem uma redução significativa. Quando a pasta está sujeita a cargas alcalinas mais elevadas, as ligações entre as fibras são degradadas pelas reações de *peeling* e hidrólise alcalina o que diminui a força das fibras e aumenta a solubilidade da pasta. Uma pasta com menos viscosidade, possui um grau de polimerização mais baixo e consequentemente uma cadeia de celulose mais curta.

Quando a pasta apresenta viscosidades superiores espera-se uma pasta de melhor qualidade, em particular na resistência à tração. A viscosidade é superior para índices kappa superiores devido à densidade das fibras ou das ligações entre elas serem mais fortes. Contudo, isto não significa que não ocorram reações de degradação da celulose. Ao comparar as viscosidades obtidas para as três espécies, é de esperar que a pasta do *E. globulus* e *E. nitens* possuam melhor resistência comparativamente com o *E. urograndis* [44, 36]. Os resultados obtidos para a viscosidade intrínseca estão presentes no Apêndice C.

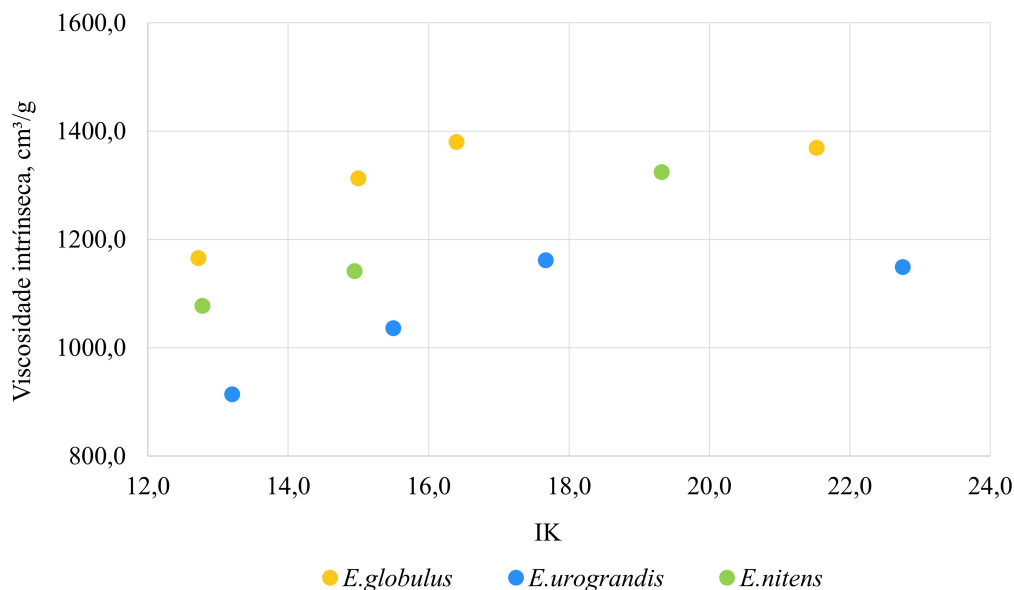


Figura 4.2: Variação da viscosidade intrínseca com o IK nas três espécies em estudo.

4.2.3 Teor de pentosanas

As hemiceluloses das madeiras folhosas são predominantemente pentosanas, isto é, derivados de glucoronoxilanas, podendo representar até 90 % das hemiceluloses [45]. Assim, ao determinar o teor de pentosanas presente na pasta é possível compreender a perda ou retenção das hemiceluloses durante o processo de cozimento e de branqueamento. As hemiceluloses contribuem para a melhoria das propriedades mecânicas das fibras, por isso é desejável que o

teor de pentosanas seja elevado [3]. Durante o processo kraft estão em causa diversas variáveis, como a carga alcalina, a temperatura, a duração do cozimento, entre outras, que afetam a remoção das xilanas e a sua localização na parede celular [46]. Devido à particular resistência das xilanas à degradação em condições alcalinas, estas revelam uma retenção relativamente elevada em pastas *kraft*, contribuindo assim notavelmente para o rendimento [45].

Pela Figura 4.3 é possível verificar que o teor de pentosanas diminui continuamente com o aumento da carga alcalina ativa empregada no cozimento, resultando numa menor quantidade de hemiceluloses retidas na pasta. Esta diminuição pode ser explicada pelo aumento da dissolução das hemiceluloses no licor, reações de *peeling* e hidrólise alcalina. Comparando o teor de pentosanas entre espécies, o *E. urograndis* possui um teor notavelmente inferior às do *E. globulus* e *E. nitens*. Isto porque, a madeira do *E. urograndis* é a que possui menor quantidade de hemiceluloses segundo a literatura [47]. Os resultados obtidos do teor de pentosanas estão presentes no Apêndice C.

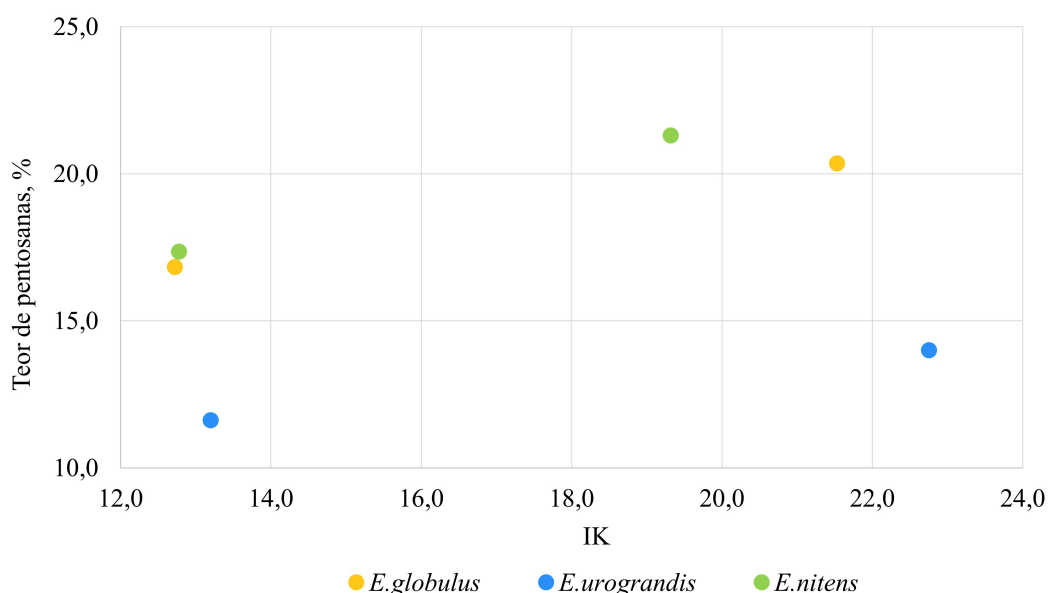


Figura 4.3: Variação do teor de pentosanas com o IK nas três espécies em estudo.

4.3 Deslenhificação com Oxigénio

Após a obtenção e caracterização das pastas cruas procedeu-se à deslenhificação com oxigénio no reator PARR, utilizando as condições processuais referidas no Capítulo 3. Inicialmente, procedeu-se à deslenhificação com 20,00 gramas de pasta, no entanto aquando da montagem do reator, verificou-se que a pasta não tinha sido suficiente para tapar os dois agitadores. Por esse motivo, os ensaios foram realizados com 30,00 gramas de pasta seca de modo a garantir que ambos os agitadores ajudavam na agitação da pasta. A carga alcalina

empregada é geralmente cerca de 2 a 3 %, neste estudo foi utilizada uma carga de 2 %, que corresponde à carga usada na indústria. Industrialmente, a deslenhificação com oxigénio é realizada em alta ou em média consistência, contudo foi utilizada uma consistência de 4 % o que não é comercialmente viável [48].

O principal objetivo deste estudo é compreender a perda de rendimento após a deslenhificação com oxigénio. Nesse sentido, representou-se graficamente a perda de rendimento face à queda do índice kappa para as três espécies em estudo. De modo, a conseguir explicar o que sucedeu, procedeu-se à caracterização da pasta deslenhificada, nomeadamente o índice kappa, os ácidos hexenurónicos, a viscosidade e teor de pentosanas e comparou-se com o obtido da caracterização da pasta crua. Os resultados da caracterização da pasta deslenhificada estão presentes no Apêndice C.

4.3.1 Rendimento

A evolução do rendimento da pasta após a deslenhificação com oxigénio com o índice kappa da pasta crua, encontra-se na Figura 4.4. A espécie *E. nitens* foi a que apresentou maior rendimento, tendo variado entre 98,9 e 98,1 %, seguida do *E. globulus* que variou entre 98,6 e 97,7 %. No caso do *E. urograndis* as pastas com menor índice kappa possuem rendimentos semelhantes às restantes espécies em estudo, no entanto, com o aumento do IK o rendimento decaí mais rapidamente chegando a rendimentos próximos de 97 %. De um modo geral, as pastas com menor índice kappa inicial são as que possuem maior rendimento.

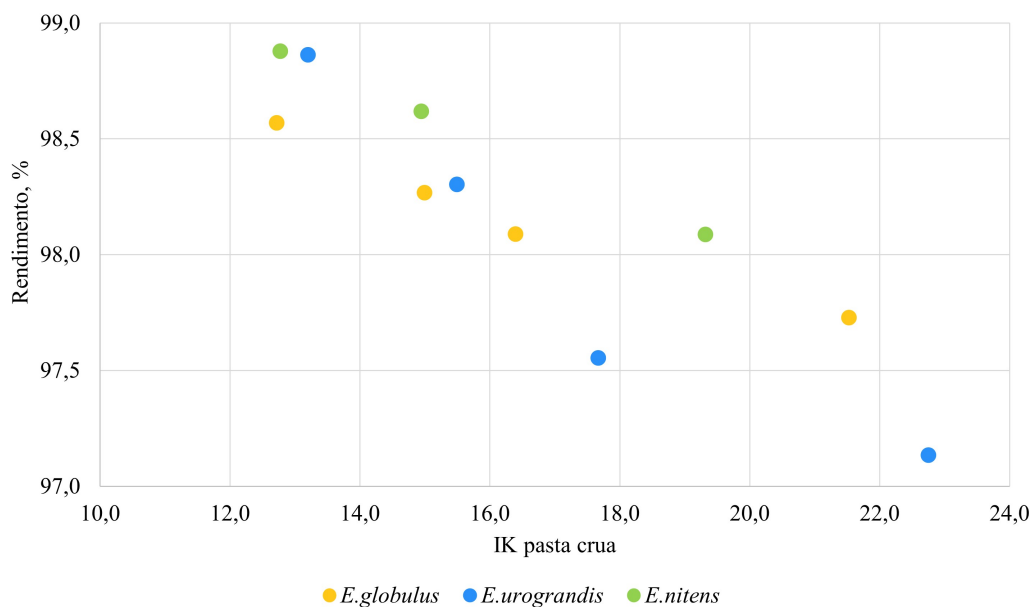


Figura 4.4: Rendimento da deslenhificação com oxigénio em função do IK inicial nas três espécies em estudo.

A relação entre a perda de rendimento e a queda do índice kappa, ou seja, a seletividade da deslenhificação com oxigênio, está presente na Figura 4.5. A perda de rendimento variou entre 1 e 3 %, o que vai de encontro com a literatura [28]. É possível verificar, que para todas as espécies em estudo a função é linear e a perda de rendimento é menor, quando a queda do índice kappa também é menor. Ao comparar entre espécies, a *E. globulus* e *E. nitens* possuem um comportamento muito semelhante, enquanto a *E. urograndis* apresenta um declive mais acentuado, o que resulta numa maior perda de rendimento. O coeficiente de determinação, R^2 , variou entre 0,9831 e 0,9796 o que indica que o modelo linear se ajusta bem às amostras.

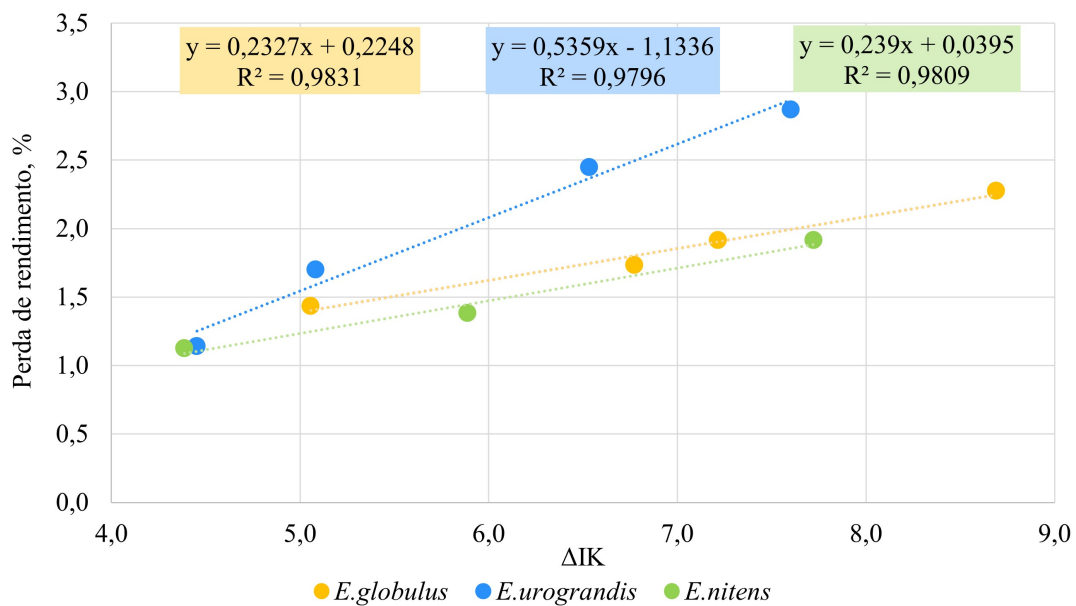


Figura 4.5: Perda de rendimento em função da queda do IK nas três espécies em estudo.

4.4 Caracterização da pasta após deslenhificação com O_2

4.4.1 Índice kappa

A determinação do índice kappa é um dos parâmetros mais importantes no processo de deslenhificação da pasta, pois este indica a quantidade de lenhina na pasta, o que permite avaliar a eficiência da fase de branqueamento e qual a sequência mais adequada. Tal como era de esperar, o valor do índice kappa reduziu face ao valor do cozimento, Tabela 4.3, uma vez que o oxigênio atacou a lenhina. O grau de deslenhificação foi definido pela Equação 4.2 [35].

$$GD(\%) = \left(\frac{IK_{pasta\ crua} - IK_{pasta\ deslenhificada}}{IK_{pasta\ crua}} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

O grau de deslenhificação tem uma tendência crescente com o aumento do índice kappa da pasta crua, como se pode observar pela Tabela 4.3. As pastas com IK mais alto contêm mais lenhina disponível para reação comparativamente com IK inferiores e, portanto, produziram pastas com maior grau de deslenhificação. O *E. globulus* e *E. nitens* possuem valores mais próximos, já a *E. urograndis* apresenta uma percentagem de deslenhificação inferior.

Tabela 4.3: Variação do índice kappa, grau de deslenhificação e teor de lenhina residual da pasta quando submetida a um estágio de oxigénio.

Espécie de madeira	IK pasta crua	IK pasta deslenhificada	Δ IK	Grau de deslenhificação, %	Lenhina residual, %
<i>E. globulus</i>	12,7	7,7	5,1	39,7	1,15
	15,0	8,2	6,8	45,2	1,23
	16,4	9,2	7,2	44,0	1,38
	21,5	12,8	8,7	40,4	1,93
<i>E. urograndis</i>	13,2	8,7	4,5	33,7	1,31
	15,5	10,4	5,1	32,8	1,56
	17,7	11,1	6,5	37,0	1,67
	22,8	15,2	7,6	33,4	2,27
<i>E. nitens</i>	12,8	8,4	4,4	34,3	1,26
	14,9	9,1	5,9	39,4	1,36
	19,3	11,6	7,7	40,0	1,74

Para compreender a variação dos HexA após a deslenhificação com oxigénio, representou-se graficamente o teor de ácidos hexenurónicos da pasta crua e da pasta deslenhificada, presente na Figura 4.6. O erro associado às amostras variou entre 1,0 e 10,0 %. O teor de ácidos hexenurónicos aumenta até atingir um máximo e depois começa a diminuir. Isto pode ser explicado por uma relação mais elevada de degradação/dissolução, para as pastas com IK intermédios. Ou seja, para estas pastas a formação de HexA é mais rápida do que a degradação da lenhina, o que resulta num teor de HexA superior [42]. O teor de HexA permaneceu praticamente inalterável o que comprova que os grupos de ácidos hexenurónicos não são reativos com o oxigénio, o pequeno decréscimo de HexA pode ser explicado pela perda de hemiceluloses. Desta forma, a sua influência não foi tida em conta, porque o efeito na determinação do índice kappa para cada grau de deslenhificação é sempre o mesmo. Assim, o teor de lenhina residual, foi determinado pela relação empírica usada na pasta crua.

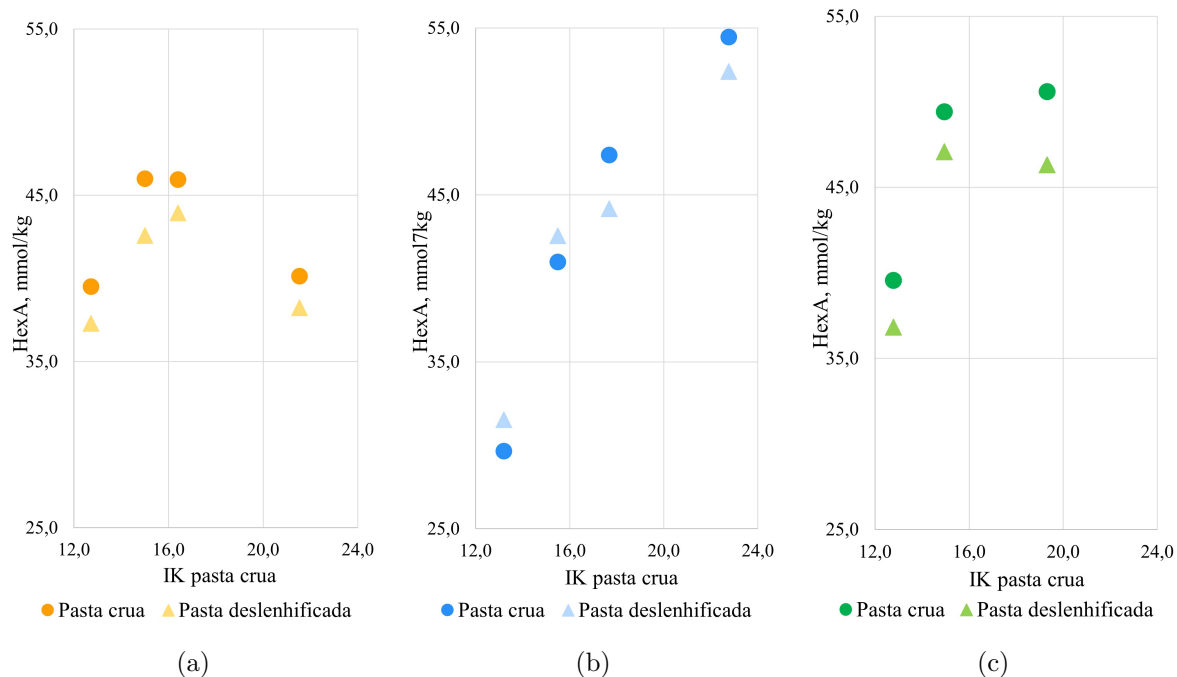


Figura 4.6: Variação dos ácidos hexenurónicos presentes na pasta crua e na pasta deslenhificada com o IK da pasta crua, a) *E. globulus*, b) *E. urograndis* e c) *E. nitens*.

4.4.2 Viscosidade intrínseca

A variação da viscosidade da pasta crua e da pasta deslenhificada com oxigénio está presente na Figura 4.7, os erros associados às amostras variaram entre 0,5 e 2,0 %. Ao analisar a Figura 4.7, verifica-se que as pastas com índice kappa inferior possuem menor viscosidade, quer na pasta crua quer na pasta deslenhificada. Ao aplicar um estágio de oxigénio a viscosidade da pasta diminui face à viscosidade da pasta crua. Além do mais, apesar de não ser tão visual graficamente, a queda da viscosidade é cada vez maior quanto menor o índice kappa, os valores podem ser consultados no Apêndice C. O que sugere que para IK inferiores, a degradação foi superior, ou seja, maior perda de celuloses, o que deveria indicar uma maior perda de rendimento. No entanto, na Figura 4.5 analisada anteriormente, as pastas com índice kappa inferior são as que possuem menor perda de rendimento. Isto pode ser explicado pelas reações de degradação da celulose e hemicelulose.

A viscosidade está relacionada com o grau de polimerização das moléculas e, por conseguinte, com a massa molecular. Durante a deslenhificação com oxigénio ocorre degradação dos polissacarídeos por degradação oxidativa, onde ocorre clivagem aleatória da cadeia, ou por reações de *peeling*. Uma vez que, o grau de polimerização da celulose é muito superior ao da hemicelulose, quando as hemiceluloses são degradadas, a massa molecular média aumenta o que resulta num aumento de viscosidade. A celulose é altamente suscetível a agentes oxidantes, sendo facilmente oxidada. A degradação oxidativa ocorre a temperaturas elevadas e

resulta na cisão da cadeia de celulose e na introdução de grupos carbonílicos e carboxílicos. Os grupos hidroxilo e as extremidades terminais redutoras são os locais mais suscetíveis ao ataque[49]. A cisão da cadeia pode ocorrer em qualquer local da cadeia, desta forma uma molécula de celulose com aproximadamente 10000 unidade de glucose pode ser subdividida em várias moléculas, no entanto o conjunto delas continua a ter as mesmas unidades, mas cada polímero apresenta diferentes pesos moleculares, o que diminui o peso molecular médio e consequentemente a viscosidade. A reação de *peeling* provoca uma diminuição gradual da cadeia de celulose, através da reação de β -eliminação. Esta reação ocorre normalmente no terminal redutor da molécula de celulose. Contudo, se a celulose já tiver sido anteriormente oxidada e o grupo carboxilo estiver presente, a degradação alcalina irá continuar até à rutura da cadeia. A reação de *peeling* remove cerca de 40-50 unidades de glucose de cada extremo da cadeia, sem afetar o grau de polimerização, até que a reação de stopping forneça uma nova unidade terminal estável em meio alcalino. A reação de stopping é a que interrompe a reação de *peeling*, prevenindo de futuras remoções e estabiliza a cadeia de celulose [49, 29, 50].

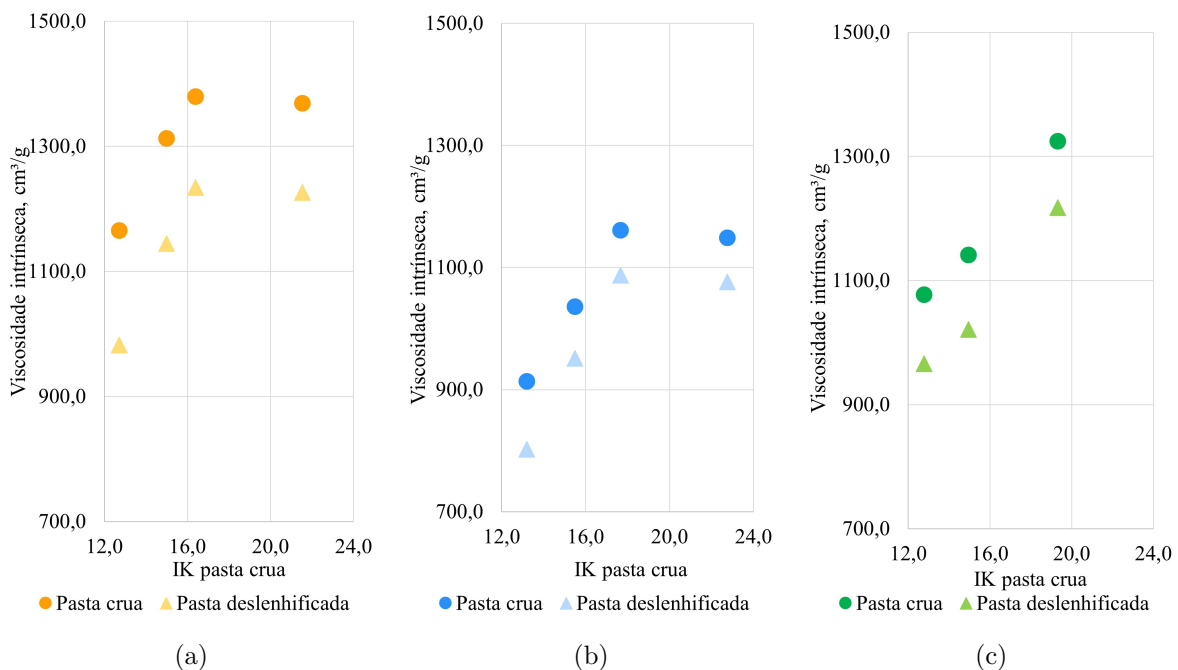


Figura 4.7: Variação da viscosidade intrínseca na pasta crua e na pasta deslenhificada com o IK, a) *E. globulus*, b) *E. urograndis* e c) *E. nitens*.

Conclui-se, que a degradação oxidativa não afeta o rendimento, mas afeta a viscosidade, já a reação de *peeling* afeta o rendimento, mas não altera a viscosidade. Ou seja, a celulose foi degradada por degradação oxidativa. Apesar da degradação das hemiceluloses aumentar a viscosidade, a degradação da celulose por degradação oxidativa resulta numa queda da viscosidade, sendo esta tanto maior quanto maior a carga alcalina usada no cozimento.

4.4.3 Seletividade

A seletividade de um processo de deslenhificação consiste na razão entre o ataque à lenhina e o ataque aos polissacarídeos. Esta pode ser expressa como a razão entre o rendimento em pasta pelo IK ou ainda como, a viscosidade da pasta pelo IK [3]. Normalmente a seletividade é representada graficamente, relacionando a viscosidade intrínseca com o índice kappa, presente na Figura 4.7. A seletividade é das características mais importantes na deslenhificação com oxigénio, uma vez que determina até que ponto a deslenhificação pode prosseguir sem uma perda crítica das propriedades de resistência e brilho da pasta. Uma boa seletividade indica maior deslenhificação e menor degradação de polissacarídeos.

Observa-se que a seletividade das espécies em estudo possuem o mesmo comportamento no entanto, a espécie *E. globulus* é mais seletiva, seguida pelo *E. nitens* e do *E. urograndis*. Pastas cruas com índice kappa mais elevado, apresentam maior seletividade em relação à celulose durante a deslenhificação com oxigénio, comparativamente com pastas de índice kappa mais baixo. Conclui-se, que o aumento da carga alcalina reduz sempre a seletividade do cozimento, o que implica menor viscosidade e menor rendimento.

Contudo, as pastas submetidas à deslenhificação com oxigénio apresentam viscosidade mais baixa comparativamente a pastas submetidas a sequências convencionais. Isto porque o oxigénio tem uma tendência natural a formar radicais livres reativos que atacam a lenhina, mas também a celulose e a hemicelulose [35].

4.4.4 Teor de pentosanas

O teor de pentosanas foi determinado em todas as espécies, mas apenas nos extremos dos índices kappa obtidos, ou seja, foi determinado para o menor e maior IK de cada espécie. Tal como acontece com a viscosidade, o teor de pentosanas após a deslenhificação com oxigénio diminui face ao teor de pentosanas da pasta crua, Figura 4.8. Contudo o decaimento do teor de pentosanas é superior nas pastas com maior IK, em todas as espécies.

Comparando os gráficos da variação de pentosanas com o índice kappa, é possível observar que o decaimento do teor de pentosanas é muito semelhante entre o *E. globulus* e o *E. urograndis*. A grande diferença entre ambos é o facto do *E. urograndis* possuir menos quantidade de pentosanas. O *E. nitens* apesar de inicialmente possuir um teor de pentosanas semelhante ao do *E. globulus*, a perda de pentosanas após deslenhificação foi muito baixa.

A remoção das xilanas está relacionada com a sua localização. Com o aumento da carga alcalina, as xilanas migram para as camadas exteriores da fibra e são removidas. No entanto, à xilanas localizadas no espaço interfibrilar e estão presas dentro da parede celular o que dificulta a remoção em soluções alcalinas. Isto é o que provavelmente acontece nas xilanas da espécie *E. nitens* e justifica a baixa queda do teor de pentosanas [46, 45].

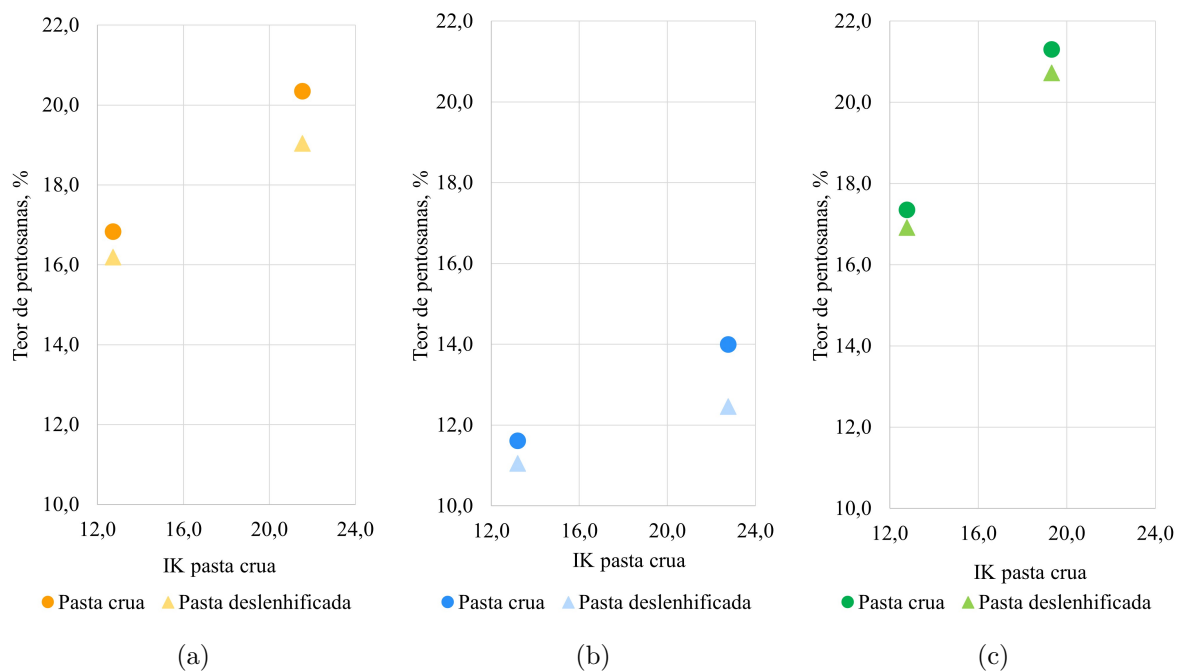


Figura 4.8: Variação do teor de pentosanas na pasta crua e na pasta deslignificada com o IK, a) *E. globulus*, b) *E. urograndis* e c) *E. nitens*.

4.5 Avaliação da perda de lenhina e pentosanas com a perda de rendimento

Após a caracterização da pasta foi possível determinar o teor de pentosanas e lenhina na pasta crua e na pasta deslignificada, o que permite quantificar a perda de pentosanas e lenhina, e relacionar com a perda de rendimento obtida. Pela análise da Tabela 4.4, a perda total (lenhina e pentosanas) vai de acordo ao obtido na perda de rendimento, com um erro que varia entre 3-13 %. O erro associado pode estar relacionado com o facto de o teor de lenhina ter sido determinado segundo a mesma correlação empírica para todas as espécies e não se quantificar o teor de celulosas e compostos extractáveis perdidos.

Desta forma, é possível explicar a perda de rendimento após a deslignificação com oxigénio com a perda de lenhina e pentosanas. A perda de rendimento, de um modo geral, é representada por metade da perda de lenhina e outra metade pela perda de pentosanas. Ao analisar a Figura 4.5, verificou-se que a espécie *E. urograndis* possuía um declive muito superior comparativamente com as outras espécies em estudo. Apesar de todas as espécies apresentarem uma queda do teor de pentosanas em relação à pasta após o cozimento *kraft*, a espécie *E. urograndis* foi a que apresentou uma perda superior, apesar de ser a espécie com menor teor de pentosanas. Uma das explicações possíveis é o facto de as hemicelulosas serem amorfas e estarem ligadas à lenhina, consequentemente os reagentes estão presentes com maior concentração nas zonas amorfas comparativamente com a celulose. Além do mais, as hemicelulosas

presentes na pasta são sujeitas a reações de degradação, como as reações de *peeling*, que consomem carga alcalina, o que diminui a carga alcalina no estágio de oxigénio para reagir com a celulose [10]. Por esse motivo, quando se compara a viscosidade intrínseca da pasta crua com a pasta deslenhificada, o *E. urograndis* foi a espécie que teve menor queda de viscosidade, Tabela C.2 do Apêndice C. O que sugere que as xilanas podem estar a agir como um protetor da degradação da celulose [10].

No caso da espécie *E. nitens*, a perda de rendimento foi a menor, porque a perda de pentosanas para pastas com índices kappa elevados é equivalente à perda de pentosanas do *E. globulus* e *E. urograndis* de menor índice kappa. Apesar da perda de lenhina ter sido muito idêntica às restantes espécies, o baixo teor de perda de pentosanas, que pode ser justificada pela localização das xilanas, contribui para uma menor perda de rendimento.

Tabela 4.4: Relação entre a perda de pentosanas e lenhina com a perda de rendimento e erro associado.

Espécie de madeira	IK	Perda de pentosanas, %	Perda de lenhina, %	Perda total, %	Perda de rendimento, %	Erro, %
<i>E. globulus</i>	12,7	0,6	0,8	1,4	1,4	2,7
	21,5	1,3	1,3	2,6	2,3	12,9
<i>E. urograndis</i>	13,2	0,6	0,7	1,2	1,1	7,5
	22,8	1,5	1,1	2,7	2,9	7,1
<i>E. nitens</i>	12,8	0,4	0,7	1,1	1,1	2,9
	19,3	0,6	1,2	1,7	1,9	10,5

Capítulo 5

Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi estudar e quantificar as perdas de rendimento da pré-deslenhificação por oxigénio de pastas *kraft* de *Eucalyptus globulus*, de *Eucalyptus nitens* e de *Eucalyptus urograndis* com diferentes índices kappa. Para isso, iniciou-se com o cozimento *kraft* sob as mesmas condições de operação e diferentes cargas alcalinas. Uma vez que, foi aplicado o mesmo estudo para diferentes espécies foi possível identificar a variabilidade entre elas. As madeiras em estudo mostram diferentes desempenhos durante o processo de cozimento *kraft*, uma vez que para obter um índice kappa semelhante foi necessário aplicar diferente carga alcalina ativa. A carga alcalina ativa é superior quando se pretende obter pastas com índice kappa inferior, o que resulta num rendimento em pasta e incozidos inferior. A viscosidade intrínseca e o teor de pentosanas diminuem com o índice kappa. Todas as espécies possuem um comportamento semelhante aquando do estudo da viscosidade e do teor de pentosanas, contudo a espécie *E. urograndis* apresenta valores muito inferiores, o que pode ser explicado pela composição química da madeira e a elevada carga alcalina empregada no cozimento.

A deslenhificação com oxigénio ocorreu num reator PARR com condições de operação semelhantes às da indústria. O rendimento da deslenhificação com oxigénio variou entre 97,0 e 99,0 %, a espécie *E. nitens* foi a que apresentou valores de rendimento mais elevados e o *E. urograndis* foi a espécie com maior perda de rendimento. A variação entre a queda do índice kappa e a perda de rendimento para cada uma das espécies em estudo é dada por uma relação linear. As expressões obtidas foram de perda de rendimento, % = $0,2327 \times \Delta IK + 0,2248$ para o *E. globulus*, perda de rendimento, % = $0,5359 \times \Delta IK - 1,1336$ para o *E. urograndis* e perda de rendimento, % = $0,2390 \times \Delta IK + 0,0395$ no *E. nitens*. Desta forma, é possível prever qual a perda de rendimento com a queda do índice kappa. A viscosidade intrínseca, teor de pentosanas e índice kappa da pasta deslenhificada diminuiram face à pasta crua. Foi ainda possível comprovar que os ácidos hexenurónicos não reagem na etapa de oxigénio. A perda de rendimento pela deslenhificação com oxigénio está associada à proporção da perda de lenhina e pentosanas.

De modo a melhorar e complementar o trabalho a ser desenvolvido no futuro, seria interessante avaliar as diferenças de composição química e morfológica das três madeiras em estudo para compreender qual a sua influência no comportamento e desempenho no cozimento *kraft*. O teor de lenhina residual da pasta foi determinado segundo uma correlação empírica que varia com a espécie de madeira, por isso seria oportuno determinar a quantidade de lenhina *Klason* e solúvel remanescente na pasta após o cozimento e após o branqueamento. Além disso, o teor de compostos extractáveis perdidos não foi tido em conta, por isso seria interessante quantificar o teor de compostos extractáveis nas diferentes fases do processo. Ao avaliar a degradação das hemiceluloses, foi possível verificar quais as pastas com maior e menor degradação, e sugerir como possível justificação a localização das xilanas. Uma sugestão seria avaliar concretamente a localização das xilanas nas fibras das diferentes espécies através do *peeling* enzimático. Para complementar mais o trabalho, a determinação do teor de pentosanas podia ser realizado a todas as pastas produzidas para posteriormente avaliar o erro entre a perda de rendimento obtida e a perda total (lenhina e pentosanas). Desta forma, será possível relacionar de forma mais aprofundada a perda de rendimento após a deslenhificação com oxigénio e o cozimento *kraft* com a caracterização da pasta e a composição das madeiras.

No entanto, após este trabalho surgem questões relacionadas com o comportamento das pastas, caso estas fossem submetidas a novas etapas de branqueamento. A pasta do *E. nitens* foi a que se destacou após a deslenhificação com oxigénio, no entanto quando submetida às seguintes etapas de branqueamento e refinação pode não ter um comportamento tão bom e não ser a pasta com as melhores propriedades. Como trabalho adicional, seria pertinente avaliar as pastas nas seguintes etapas de branqueamento usadas na indústria e acompanhar a variação das propriedades da pasta, de modo a compreender quais as espécies de madeira e condições mais adequadas para a finalidade pretendida.

Bibliografia

- [1] “Maderera Santa Fe – Comercializadora Forestal Líder en Especies Nacionales e Importadas.” Disponível em: <https://madererasantafe.com/conoces-las-partes-de-la-madera-tronco>. Acesso em: 07 março 2022.
- [2] C. Pinheiro, *Aplicação de xilanases em pastas kraft não branqueadas de eucalipto*. Tese de mestrado, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.
- [3] M. da Graça Videira Sousa Carvalho, *Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pasta Kraft de Eucalyptus globulus*. Tese de doutoramento, Universidade de Coimbra, Coimbra, 1999.
- [4] H. Sixta, *Handbook of Pulp*. vol. 1. Weinheim, Alemanha: WILEY-VCH Verlag GmbH Co, 2006.
- [5] H. Tran and E. Vakkilainen, “The kraft chemical recovery process,” 2016.
- [6] C. S. Sintra, *Redução do consumo de reagentes de branqueamento por aplicação de tratamentos enzimáticos em pastas kraft pré-deslenhificadas com oxigénio*. Tese de mestrado, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2015.
- [7] M. J. Kocurek, *Pulp and paper manufacture, Volume 5. Alkaline pulping*. 3^a edição, Joint textbook committee of the paper industry, 1983.
- [8] LINDE, “Oxygen Delignification.” Disponível em: www.linde.com, 2020.
- [9] R. de Oliveira, A. S. Magaton, O. R. Lopes, F. R. Milagres, D. Piló-Veloso, and J. L. Colodette, “Composição Química da Madeira de Espécies de Eucalipto Resultados e Discussão,” *Appita*, vol. 2, no. 1c, pp. 1996–1996, 1996.
- [10] H. Zou, J. Genco, A. van Heiningen, B. Cole, and R. Fort, “Effect of hemicellulose content in kraft brownstock on oxygen delignification,” *TAPPI Fall technical Conference and Trade Fair*, 2002.
- [11] R. Antes and O. P. Joutsimo, “Effect of modified cooking on chemical composition of pulps from *eucalyptus globulus* and *eucalyptus nitens*,” *BioResources*, vol. 10, no. 1, pp. 210–226, 2015.

- [12] S. M. D. de Oliveira, *Controlo de Viscosidade num estágio de branqueamento de pasta celulósica com peróxido de hidrogénio*. Tese de mestrado, Instituto Politécnico de Tomar, Tomar, 2013.
- [13] A. Nasser, *The Effect of Oxidized and Unoxidized Filtrate on Oxygen Delignification*. Tese de mestrado, Karlstad University, Suécia, 2015.
- [14] M. Melo and M. Gouveia, “Pasta e papel em portugal : Perspectivas para o sector,” pp. 3–40, GEPE - Gabinete de Estudos e Prospectiva Económica do Ministério da Economia, 2001.
- [15] “History — The Navigator Company.” Disponível em: <https://en.thenavigatorcompany.com/Institutional/History>. Acesso em: 07 março 2022.
- [16] E. Sjöström, *Wood chemistry : fundamentals and applications*. 2^a edição, San Diego, NY: Academic Press, 1981.
- [17] J. Dillen, S. Dillén, and M. Hamza, “Pulp and Paper: Wood Sources,” *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, vol. June 2015, pp. 1–6, 2016.
- [18] R. M. Domingues, D. J. Patinha, G. D. Sousa, J. J. Villaverde, C. M. Silva, C. S. Freire, A. J. Silvestre, and C. Pascoal Neto, “*Eucalyptus* biomass residues from agro-forest and pulping industries as sources of high-value triterpenic compounds,” *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 45, no. 7-8, pp. 475–481, 2011.
- [19] T. N. Company, “The Newsletter: Conhecer o Eucalipto,” p. 35, 2020.
- [20] C. Foelkel, “Aspectos Práticos e Conceituais sobre a Fabricação de Celulose de Mercado do Tipo *Kraft* Branqueada a Partir de Madeira de Eucalipto,” *Eucalyptus Online Book Newsletter*, p. 111, 2013.
- [21] M. D’Almeida, *Celulose e papel, Vol.I – Tecnologia de fabricação de pasta celulósica*. Publicação IPT, 2^a edição, SENAI, São Paulo, 1988.
- [22] C. P. Carmona, *Variação do teor de extractivos e lenhina Klason em madeiras de Castanheiro e Carvalho que serviram de base para o envelhecimento de aguardentes vónicas*. Tese de mestrado, Escola Superior Agrária, Instituto Politécnico de Castelo Branco, Castelo Branco, 2010.
- [23] X. Zhou, L. J. Broadbelt, and R. Vinu, “Mechanistic Understanding of Thermochemical Conversion of Polymers and Lignocellulosic Biomass,” vol. 49, pp. 95–198, 2016.
- [24] F. O. Silvério, L. C. D. A. Barbosa, J. L. Gomide, F. P. Reis, and D. Piló-Veloso, “Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto,” *Revista Arvore*, vol. 30, no. 6, pp. 1009–1016, 2006.

- [25] N. C. P. Fernandes, *Modelação de um digestor contínua de cozimento Kraft*. Tese de doutoramento, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2007.
- [26] K. Doelle and B. Bajrami, “Sodium Hydroxide and Calcium Hydroxide Hybrid Oxygen Bleaching with System,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 301, no. 1, pp. 0–6, 2018.
- [27] J. Gullichsen, H. Paulapuro, and C.-J. Fogelholm, eds., *Papermaking Science and Technology, Book 6B. Chemical Pulping*. Fapet Oy, 1999.
- [28] H. Zou, “Effect of kraft pulping on oxygen delignification,” *The University of Maine*, vol. May 2002, pp. 427–442, 2002.
- [29] C. d. M. C. Baptista, *Influência das condições de cozimento sobre a estrutura da lenhina e a branqueabilidade da pasta kraft de pinus pinaster*. Tese de doutoramento, Universidade da Beira Interior, Beira Interior, 2006.
- [30] M. J. Barroca, P. Marques, I. M. Seco, and J. A. Castro, “Selectivity studies of oxygen and chlorine dioxide in the pre-delignification stages of a hardwood pulp bleaching plant,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 40, no. 24, pp. 5680–5685, 2001.
- [31] C. Wilke, *The Impact of Dissolved Matter on Fiberline Processes*. Tese de doutoramento, Karlstads universitet, Karlstad, 2018.
- [32] D. V. Evtuguin, A. I. Daniel, and C. Pascoal Neto, “Determination of hexenuronic acid and residual lignin in pulps by UV spectroscopy in cadoxen solutions,” *Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 28, no. 6, pp. 189–192, 2002.
- [33] B. P. W. Hart and A. W. Rudie, *The Bleaching of Pulp*. TAPPI Press, 2012.
- [34] “Branqueamento da pasta química — linde gases industriais portugal.” Disponível em: https://www.linde-gas.pt/pt/processes/cleaning_polishing_grinding/bleaching/bleaching_of_chemical_pulp/index.html. Acesso em: 10 março 2022.
- [35] J. Susilo, *Modelling Oxygen Delignification in Pulp Processing Operations*. Tese de mestrado, University of Indonesia, Indonesia, 2005.
- [36] D. Delgado, *Estudo sobre a aptidão papeleira de quatro espécies de eucalipto: E.botryoides, E.propinqua, E.maculata e E.sideroxylon*. Tese de mestrado, Instituto superior de agronomia - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2016.
- [37] J. M. Jardim, P. W. Hart, L. A. Lucia, H. Jameel, and H. Chang, “The effect of the Kraft pulping process, wood species, and ph on lignin recovery from black liquor,” *Fibers*, vol. 10, no. 2, 2022.

- [38] E. Brännvall, “The limits of delignification in *Kraft* cooking,” vol. 12, pp. 2081–2107, 2017.
- [39] C. P. Neto, D. Evtuguin, P. Pinto, A. Silvestre, and C. Freire, “Química da madeira de *Eucalyptus globulus*: especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento,” pp. 1–10, CICECO e Universidade de Aveiro, 2005.
- [40] M. MacLeod, “The top ten factors in *kraft* pulp yield,” vol. 89, pp. 417–423, 2007.
- [41] S. Y. Lin and C. W. Dence, *Methods in Lignin Chemistry. Springer Series in Wood Science*. 1992.
- [42] K. V. Sanhueza, C. Arauco, and S. A. V. Mill, “Evaluating the application of an analytical method for the determination of hexenuronic acids in *Eucalyptus* pulps,” 2011.
- [43] G. Kubes and B. I. Fleming, “Viscosities of Unbleached Alkaline Pulps. III. Wood Species,” *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 4, no. 4, pp. 459–464, 1984.
- [44] V. Ardina, B. Irawan, D. H. Prajitno, and A. Roesyadi, “Active alkali charge effect on *kraft* pulping process of *acacia mangium* and *eucalyptus pellita*,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 2014, no. September 2018, pp. 1–6, 2018.
- [45] T. M. Gomes, A. P. Mendes De Sousa, Y. I. Belenkiy, and D. V. Evtuguin, “Xylan accessibility of bleached eucalypt pulp in alkaline solutions,” *Holzforschung*, vol. 74, no. 2, pp. 141–148, 2020.
- [46] C. T. Sousa, D. V. Evtuguin, and J. L. Amaral, “Hardwood *kraft* pulp structural features affecting refinability,” *Holzforschung*, vol. 71, no. 7-8, pp. 619–624, 2017.
- [47] R. A. Ribeiro, J. L. Colodette, and S. Vaz Júnior, “Effect of residual effective alkali on *eucalyptus kraft* pulp yield and chemistry,” *CERNE*, vol. 24, no. 4, pp. 408–419, 2018.
- [48] P. Bajpai, *Pulp and Paper Industry: Chemical Recovery*. Elsevier Science, 2016.
- [49] M. Lewin and I. Goldstein, *Wood Structure and Composition*. International Fiber Science and Technology, Taylor & Francis, 1991.
- [50] A. Pahlevanzadeh, *Improving Degree of Delignification and Selectivity of Oxygen Delignification of Southern Pine Kraft Pulp*. Tese de mestrado, University of Maine, Maine, 2022.

Apêndice A

Exemplos de cálculo

Os exemplos de cálculo, são relativos à madeira *Eucalyptus nitens*, com uma carga alcalina de 24,2 %.

A.1 Caracterização das aparas

Na Tabela A.1 estão presentes os valores das pesagens realizadas às 3 amostras de aparas.

Tabela A.1: Dados das massas das aparas da espécie *E. nitens*.

Amostra n ^o	Caps. n ^o	Massa caps., g	Massa caps. + aparas hum.,g	Massa caps. + aparas secas,g	Amostra hum.,g	Amostra seca,g
<i>E. nitens</i>	1	11,57	99,96	88,37	88,39	76,80
	2	11,43	100,38	88,80	88,95	77,37
	3	11,86	95,60	83,97	83,74	72,11

O teor de massa seco é determinado para cada uma das amostras. Na Equação A.1 está presente o cálculo referente à cápsula 1.

$$TMS_{\text{aparas}}(\%) = \left(\frac{m_{\text{aparas secas}}}{m_{\text{aparas húmidas}}} \right) \times 100 = \left(\frac{76,80}{88,39} \right) \times 100 = 86,89\% \quad (\text{A.1})$$

Com o valor do teor de massa seco para todas as amostras é feita a média, cujo valor é 86,66 %. Com este valor determina-se o valor da humidade das aparas, pela Equação A.2.

$$\text{Humidade}(\%) = 100 - TMS_{\text{aparas}}(\%) = 100 - 86,89\% = 13,34\% \quad (\text{A.2})$$

A.2 Preparação do licor

Para calcular as condições padrão do licor de cozimento, define-se primeiramente o valor do alcali ativo/peso de madeira (A.A/P.M), no caso do cozimento à espécie *E. nitens* com o objetivo de produzir pasta com um índice kappa 12, a carga alcalina ativa a usar é 24,2 %. Em todos os ensaios o índice sulfureto e a atividade foram constantes com um valor de 28 % e 90 %, respetivamente. Para determinar o alcali ativo (A.A) recorre-se à Equação A.3. Sabendo o valor do alcali ativo e da atividade, determina-se o alcali total (A.T) pela Equação A.4. A concentração dos reagentes é determinada pelas Equações A.5, A.6 e A.7.

$$A.A = \left(\frac{A.A(\%) \times P.M}{100} \right) = \left(\frac{24,2 \times 200}{100} \right) = 48,4 \text{ g } Na_2O \quad (A.3)$$

$$A.T = \left(\frac{A.A}{Atividade} \right) \times 100 = \left(\frac{48,4}{90,0} \right) \times 100 = 53,8 \text{ g } Na_2O \quad (A.4)$$

$$C_{Na_2CO_3} = A.T - A.A = 53,8 - 48,4 = 5,4 \text{ g } Na_2O \quad (A.5)$$

$$C_{Na_2S} = \frac{A.A \times IS}{100} = \frac{48,4 \times 28}{100} = 13,6 \text{ g } Na_2O \quad (A.6)$$

$$C_{NaOH} = A.A - C_{Na_2S} = 48,4 - 13,6 = 34,8 \text{ g } Na_2O \quad (A.7)$$

Na titulação do licor foram realizados 2 ensaios, os volumes gastos em cada ponto de inflexão estão presentes na Tabela A.2.

Tabela A.2: Teste ABC ao licor de cozimento para a espécie *E. nitens*.

		Ensaio 1	Ensaio 2	Média
A	1	20,59	20,81	20,70
B	2	23,89	24,12	24,00
C	3	26,54	26,89	26,72

Com o valor médio dos volumes gastos são determinados os parâmetros reais em g/L. De forma, a converter as unidades para gramas de Na_2O , multiplica-se pelo volume de lixívia a adicionar por digestor individual, Equações A.8, A.9, A.10, A.11, A.12, A.13 e A.14. Este volume é o que é variado na função solver até que o erro entre os parâmetros padrão calculados inicialmente e os reais, seja inferior a 2 %.

$$C_{Na_2CO_3} = (C - B) \times 3,1 = (26,72 - 24,00) \times 3,1 = 8,42 \frac{g}{L} \times 650 L = 5,5 g Na_2O \quad (A.8)$$

$$C_{NaOH} = (2A - B) \times 3,1 = (2 \times 20,70 - 24,00) \times 3,1 = 53,93 \frac{g}{L} \times 650 L = 35,1 g Na_2O \quad (A.9)$$

$$C_{Na_2S} = 2(B - A) \times 3,1 = 2(24,00 - 20,70) \times 3,1 = 20,47 \frac{g}{L} \times 650 L = 13,3 g Na_2O \quad (A.10)$$

$$A.A = B \times 3,1 = 24,00 \times 3,1 = 74,41 \frac{g}{L} \times 650 L = 48,4 g Na_2O \quad (A.11)$$

$$Atividade = \left(\frac{B}{C} \right) \times 100 = \left(\frac{24,00}{26,72} \right) \times 100 = 89,8\% \quad (A.12)$$

$$IS = \left(\frac{C_{Na_2S}}{A.A} \right) \times 100 = \left(\frac{20,47}{74,41} \right) \times 100 = 27,5\% \quad (A.13)$$

$$A.A(\%) = \left(\frac{A.A \times 100}{P.M} \right) = \left(\frac{48,4 \times 100}{200} \right) = 24,2\% \quad (A.14)$$

Por fim, o volume de lixívia a adicionar corresponde ao volume retribuído pela função solver, neste caso 650 L. A quantidade de água a adicionar é determinada pela Equação A.15.

$$\begin{aligned} V_{\text{água}} &= (P.M \times \text{Hidromódulo}) - \left(\frac{P.M}{TMS_{\text{aparas}}} - P.M \right) - V_{\text{lixívia}} \\ &= (200 \times 3,5) - \left(\frac{200}{0,867} - 200 \right) - 650 = 19 mL \end{aligned} \quad (A.15)$$

A.3 Teor de massa seco e humidade da pasta

Na Tabela A.3 estão presentes os valores da pesagem da pasta. O teor de massa seco para cada uma das amostras segundo a Equação A.16. O cálculo é referente para a cápsula 1.

$$TMS_{\text{pasta}}(\%) = \left(\frac{m_{\text{pasta seca}}}{m_{\text{pasta húmida}}} \right) \times 100 = \left(\frac{3,026}{13,558} \right) \times 100 = 22,32\% \quad (A.16)$$

Tabela A.3: Massa da pasta seca e húmida da espécie *E. nitens* com carga alcalina 24,2 %.

Amostra nº	Caps. nº	Massa caps., g	Massa caps. + pasta hum.,g	Massa caps. + pasta seca,g	Pasta hum.,g	Pasta seca,g
<i>E. nitens</i>	1	27,295	40,853	30,321	13,558	3,026
	2	32,284	34,538	28,868	7,254	1,584
	3	27,273	39,101	29,960	11,828	2,687

Após calcular o valor do teor de massa seco para todas as amostras é feita a média, onde se obteve 22,29 %. Com este valor determina-se o valor da humidade da pasta, pela Equação A.17.

$$Humidade(\%) = 100 - TMS_{pasta}(\%) = 100 - 22,29\% = 77,71\% \quad (A.17)$$

A.4 Rendimento

O rendimento da pasta, dos incozidos e o rendimento total, estão presentes nas Equações A.18, A.19 e A.20, respetivamente.

$$\begin{aligned} RP(\%) &= \left(\frac{m_{pasta\ húmida} \times TMS_{pasta}(\%)}{m_{aparas\ secas}} \right) \times 100 \\ &= \left(\frac{845,52 \times 22,29}{400,00} \right) \times 100 = 47,1\% \end{aligned} \quad (A.18)$$

$$\begin{aligned} RI(\%) &= \left(\frac{m_{incozidos\ secos}}{m_{aparas\ secas}} \right) \times 100 \\ &= \left(\frac{2,96}{400,00} \right) \times 100 = 0,7\% \end{aligned} \quad (A.19)$$

$$\begin{aligned} RT(\%) &= RP(\%) + RI(\%) \\ &= 47,1 + 0,7 = 47,9\% \end{aligned} \quad (A.20)$$

A.5 Índice kappa

De forma, a saber a quantidade pasta necessária para assegurar o consumo de aproximadamente 50 % do permanganato de potássio, recorre-se à Equação A.21. Na Tabela B.5 do Apêndice B, estão indicados os exemplos de quantidades de pasta a pesar em função do índice

kappa que se espera obter.

$$m_{pasta\ húmida} = \left(\frac{m_{pasta\ seca}}{TMS_{pasta}(\%)} \right) \times 100 = \left(\frac{3,00}{22,29} \right) \times 100 = 13,46\ g \quad (A.21)$$

Em todas as determinações do índice kappa foram realizados 2 ensaios. Na Tabela A.4, estão presentes os valores da massa húmida pesada, massa seca, o volume de tiosulfato de sódio gasto e o fator de correção para ambos os ensaios. No ensaio do branco, o volume de tiosulfato de sódio gasto foi 50,85 mL. De salientar, que o fator de correção é um valor tabelado, presente no Apêndice B Tabela B.2. Com o objetivo de facilitar a leitura da tabela, fez-se uma regressão linear: $d = 2,14564 \times 10^{-3} \times Va + 8,9301 \times 10^{-1}$.

Tabela A.4: Valores registados para a determinação do índice kappa.

	Pasta húmida, g	Pasta seca, g	Volume de $Na_2S_2O_3$, mL	d
Ensaio 1	11,00	2,45	34,48	0,963
Ensaio 2	12,89	2,87	32,11	0,973

O volume de permanganato é determinado pela Equação A.22, sabendo que a concentração de tiosulfato é 0,2 M. O índice kappa é obtido pela Equação A.23.

$$V_a\ (mL) = \frac{(V_1 - V_2) \times [Na_2S_2O_3]}{0,1} = \frac{(50,85 - 34,48) \times 0,2}{0,1} = 32,74\ mL \quad (A.22)$$

$$IK = \frac{V_a \times d}{m_{pasta\ seca}} = \frac{32,74 \times 0,963}{2,45} = 12,86 \quad (A.23)$$

Por fim, o índice kappa corresponde ao valor médio entre os índices kappa obtidos para cada ensaio, que toma um valor de 12,78.

A.6 Viscosidade intrínseca

A quantidade de pasta seca a pesar é dada pela Tabela B.4 presente no Apêndice B. Na Equação A.24 encontra-se o cálculo da determinação da massa seca.

$$m_{pasta\ seca} = TMS_{pasta}(\%) \times m_{pasta\ húmida} = 22,29 \times 0,6248 = 0,1393\ g \quad (A.24)$$

Uma vez que, foram adicionados 25,00 mL de CED e 25,00 mL de água destilada, o volume total é de 50,00 mL. Assim a concentração da solução é dada pela Equação A.25.

$$c = \left(\frac{m_{pasta\ seca}}{V_{solução}} \right) = \left(\frac{0,1393}{50,00} \right) = 2,79 \times 10^{-3} M \quad (\text{A.25})$$

De seguida, faz-se a média do tempo de escoamento, cujo valor é de 79,67 segundos. A viscosidade relativa corresponde à razão da constante associada ao viscosímetro e a média do tempo de escoamento, Equação A.26.

$$\eta_{relativa} = h \times t_m = 0,1050 \times 79,67 = 8,36 \quad (\text{A.26})$$

Com recurso à Tabela B.5 presente no Apêndice B, obtêm-se o valor de $[\eta] \times c$ que corresponde a 2,999. Sabendo o valor da concentração, determinado anteriormente é possível determinar a viscosidade pela Equação A.27.

$$\eta_{ensaio1} = \left(\frac{2,999}{2,79 \times 10^{-3}} \right) = 1077 \text{ cm}^3/g \quad (\text{A.27})$$

Por fim, faz-se a média dos 2 ensaios, o que resulta numa viscosidade de 1077 cm^3/g .

A.7 Ácidos hexenurónicos

Tal como mencionado anteriormente, para a determinação dos ácidos hexenurónicos a pasta tem de possuir um teor de secura por volta dos 90 %. Para isso, a pasta foi colocada a secar e foi posteriormente determinado o teor de massa seco, que corresponde a 92,97 %. Sabendo o valor do teor de massa seco e uma vez que se pretende pesar 0,25 g de pasta seca, a quantidade de pasta húmida a pesar é dada pela Equação A.28.

$$m_{pasta\ húmida} = \left(\frac{m_{pasta\ seca}}{TMS_{pasta}(\%)} \right) \times 100 = \left(\frac{0,25}{92,97} \right) \times 100 = 0,2689 g \quad (\text{A.28})$$

Ao pesar a pasta, o valor real de pasta húmida pesada foi de 0,2697 g, o que equivale a 0,2521 g de pasta seca. Foram lidas 2 absorvâncias para cada comprimento de onda e feita a média, que corresponde a 1,064 para 245 nm e 0,054 para 480 nm. Os ácidos hexenurónicos são determinados pela Equação A.29.

$$\begin{aligned}
HexA &= \frac{[(Abs_{245} - Abs_{245 \text{ branco}}) - (Abs_{480} - Abs_{480 \text{ branco}})] \times V_{filtrado}}{8,7 \times m_{amostra \text{ seca}}} \\
&= \frac{[(1,064 - 0,121) - (0,054 - 0,057)] \times 0,1}{8,7 \times 0,2521 \times 10^{-3}} = 43,12 \frac{mmol}{kg}
\end{aligned} \tag{A.29}$$

A.8 Teor de pentosanas

Para a determinação do teor de pentosanas, a pasta é primeiramente seca, e o teor seco novamente determinado, segundo o método presente no Capítulo 3.3.1. No caso do *E. nitens* com um índice kappa de 12,8, o teor seco da pasta crua foi de 91,6 %. Sendo que, o valor lido no espectrofotômetro foi de 0,130 nm, com recurso à curva de calibração, determina-se a massa de xilana, Equação A.30.

$$\begin{aligned}
m_{xilana \text{ inicial}} &= \left(\frac{1}{0,0054} \right) \times Abs - \left(\frac{0,0024}{0,0054} \right) \\
&= \left(\frac{1}{0,0054} \right) \times 0,130 - \left(\frac{0,0024}{0,0054} \right) = 23,6 \text{ mg}
\end{aligned} \tag{A.30}$$

Uma vez que, a solução foi diluída é necessário ter em conta o fator de diluição, de 5 vezes. Ou seja, a massa de xilana é calculada pela Equação A.31.

$$m_{xilana} = f_D \times m_{xilana \text{ inicial}} = 5 \times 23,6 = 118,1 \text{ mg} = 0,1181 \text{ g} \tag{A.31}$$

Por último, o teor em pentosanas é dado pela Equação A.32.

$$Pentosanas(\%) = \frac{m_{xilana}}{m_{pasta \text{ seca}}} \times 100 = \frac{0,1181}{0,7690} \times 100 = 15,4 \text{ \%} \tag{A.32}$$

A.9 Preparação da pasta para a deslenhificação com oxigénio

Primeiramente, determina-se a massa húmida que corresponde a 30,00 g de pasta seca, com recurso à Equação A.33. O valor da humidade foi novamente determinado, sendo 77,13 %.

$$m_{pasta \text{ húmida}} = \left(\frac{m_{pasta \text{ seca}}}{(100 - Humidade)} \right) \times 100 = \left(\frac{30,00}{(100 - 77,13)} \right) \times 100 = 131,18 \text{ g} \tag{A.33}$$

Para determinar a quantidade de carga alcalina a adicionar à pasta, calcula-se o volume da solução, Equação A.34, que corresponde à razão entre a massa da pasta seca e a consistência pretendida. A quantidade de NaOH necessária para preparar a solução é determinada pela Equação A.35, que resulta da razão da percentagem de NaOH pretendida e a massa de pasta seca.

$$V_{solução} = \left(\frac{m_{pasta\ seca}}{consistência} \right) = \left(\frac{30,00}{4\ \%} \right) = 750\ mL \quad (A.34)$$

$$m_{NaOH} = carga\ alcalina \times m_{pasta\ seca} = 2\ \% \times 30,00 = 0,6\ g \quad (A.35)$$

A.10 Rendimento e percentagem de deslenhificação após deslenhificação com oxigénio

O rendimento da pasta após a deslenhificação com oxigénio é dada pela Equação A.36. O grau de deslenhificação é determinada pela Equação A.37.

$$\begin{aligned} Rendimento_{pasta\ deslenhificada}(\%) &= \left(\frac{m_{pasta\ seca\ deslenhificada}}{m_{pasta\ seca}} \right) \times 100 \\ &= \left(\frac{29,89}{30,00} \right) \times 100 = 99,64\ \% \end{aligned} \quad (A.36)$$

$$\begin{aligned} GD(\%) &= \left(\frac{IK_{pasta\ crua} - IK_{pasta\ deslenhificada}}{IK_{pasta\ crua}} \right) \times 100 \\ &= \left(\frac{12,8 - 8,2}{12,8} \right) \times 100 = 35,93\ \% \end{aligned} \quad (A.37)$$

Apêndice B

Valores tabelados

B.1 Tabelas auxiliares para a determinação do índice kappa

Tabela B.1: Quantidade de pasta seca adequada para um índice kappa na gama de 10 a 25.

Índice kappa	10	15	20	25
Quantidade de amostra, g	5,0	3,0	2,4	2,0

Tabela B.2: Factor de correcção “d” em função do valor Va para a gama de índice kappa de 5 a 100.

mL	d									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0,958	0,960	0,962	0,964	0,966	0,968	0,970	0,973	0,975	0,977
40	0,979	0,981	0,983	0,985	0,987	0,991	0,991	0,994	0,996	0,998
50	1,000	1,002	1,004	1,006	1,009	1,011	1,013	1,015	1,017	1,019
60	1,022	1,024	1,026	1,028	1,030	1,033	1,035	1,037	1,039	1,042
70	1,044	-	-	-	-	-	-	-	-	-

B.2 Dados auxiliares para a determinação das pentosanas

Tabela B.3: Massa de pasta a pesar (em gramas) no caso de pasta crua e pasta branca.

	Massa de pasta seca, g
Pasta crua	0,5 - 1,0
Pasta branca	2,0 - 3,0

B.2.1 Curva de Calibração

Para a realização da curva de calibração são pesadas diversas tomas de xilose, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 gramas previamente seca numa estufa a vácuo a 60 °C durante 2 a 4 horas. De seguida, efetua-se o procedimento de determinação de pentosanas mencionado no Capítulo 3.3.6. Na Figura B.1, está presente o desenvolvimento da cor para cada uma das diferentes massas de xilose e do ensaio em branco. Como se pode observar, a cor varia entre verde-claro até um verde-escuro, de notar que a cor mais escura corresponde a uma maior quantidade de xilose.

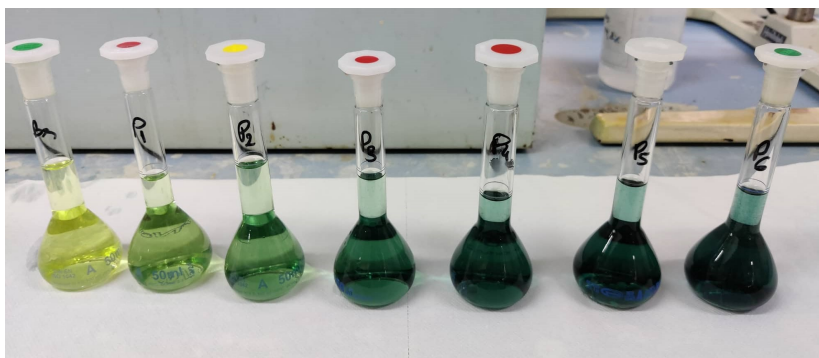


Figura B.1: Desenvolvimento da cor de cada amostra, à esquerda encontra-se o branco.

A quantidade de xilana presente em cada toma em miligramas, é relacionada com a xilose, segundo a Equação B.2.

$$m_{xilana} = 0,88 \times m_{xilose} \quad (\text{B.1})$$

No espectrofotómetro são lidos os valores de absorvância e representa-se graficamente a relação entre a absorvância e a massa de xilana, Figura B.2.

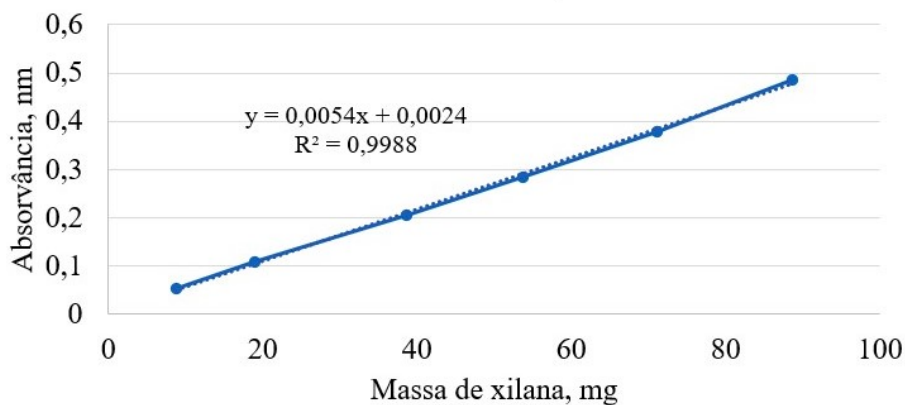


Figura B.2: Representação da curva de calibração.

Desta forma, é possível determinar a massa de xilana (mg) em função da absorvância (nm) pela Equação B.2.

$$m_{xilana\ incial} = \left(\frac{1}{0,0054} \right) \times Abs - \left(\frac{0,0024}{0,0054} \right) \quad (\text{B.2})$$

B.3 Tabelas auxiliares para a determinação da viscosidade intrínseca

Tabela B.4: Exemplos de massa de pasta seca a usar, função da viscosidade intrínseca (η), que será medida.

Viscosidade intrínseca, cm^3/g	401-650	651-850	851-1100	1101-1400
Massa de pasta seca, g	0,250	0,200	0,150	0,120

Tabela B.5: Valores de $[\eta]$ x c correspondentes a diferentes viscosidades relativas.

$\eta_{relativo}$	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
5,5	2,276	2,28	2,283	2,286	2,288	2,291	2,294	2,297	2,3	2,303
5,6	2,306	2,309	2,312	2,315	2,318	2,321	2,324	2,327	2,33	2,333
5,7	2,336	2,339	2,342	2,345	2,347	2,35	2,353	2,356	2,359	2,362
5,8	2,365	2,368	2,371	2,374	2,376	2,379	2,382	2,385	2,388	2,391
5,9	2,394	2,396	2,399	2,402	2,405	2,408	2,411	2,413	2,416	2,419
6	2,422	2,425	2,427	2,43	2,433	2,436	2,439	2,441	2,444	2,447
6,1	2,45	2,452	2,455	2,458	2,461	2,463	2,466	2,469	2,472	2,475
6,2	2,477	2,48	2,483	2,485	2,488	2,491	2,494	2,496	2,499	2,502
6,3	2,504	2,507	2,51	2,512	2,515	2,518	2,521	2,523	2,526	2,529
6,4	2,531	2,534	2,537	2,539	2,542	2,545	2,547	2,55	2,552	2,555
6,5	2,558	2,56	2,563	2,566	2,568	2,571	2,573	2,576	2,579	2,581
6,6	2,584	2,587	2,589	2,592	2,594	2,597	2,599	2,602	2,605	2,607
6,7	2,610	2,612	2,615	2,617	2,620	2,623	2,625	2,628	2,630	2,633
6,8	2,635	2,638	2,640	2,643	2,645	2,648	2,651	2,653	2,656	2,659
6,9	2,661	2,663	2,666	2,668	2,671	2,673	2,676	2,678	2,680	2,683
7	2,686	2,688	2,690	2,693	2,690	2,698	2,700	2,703	2,705	2,708
7,1	2,710	2,713	2,715	2,718	2,720	2,722	2,725	2,727	2,730	2,732
7,2	2,735	2,737	2,739	2,742	2,744	2,747	2,749	2,752	2,754	2,756
7,3	2,758	2,761	2,764	2,766	2,768	2,771	2,773	2,775	2,778	2,780
7,4	2,783	2,785	2,787	2,790	2,792	2,794	2,797	2,799	2,801	2,804
7,5	2,807	2,809	2,811	2,813	2,816	2,818	2,820	2,823	2,825	2,827
7,6	2,829	2,832	2,834	2,836	2,839	2,841	2,843	2,846	2,848	2,850
7,7	2,853	2,855	2,857	2,859	2,862	2,864	2,866	2,869	2,871	2,873
7,8	2,875	2,878	2,880	2,882	2,885	2,887	2,889	2,891	2,894	2,896
7,9	2,898	2,900	2,903	2,905	2,907	2,909	2,911	2,914	2,916	2,918
8	2,920	2,923	2,925	2,927	2,929	2,932	2,934	2,936	2,938	2,940
8,1	2,943	2,945	2,947	2,949	2,951	2,954	2,956	2,958	2,960	2,962
8,2	2,964	2,967	2,969	2,971	2,973	2,975	2,978	2,980	2,982	2,984
8,3	2,986	2,988	2,991	2,993	2,995	2,997	2,999	3,001	3,003	3,006
8,4	3,008	3,010	3,012	3,014	3,016	3,018	3,020	3,023	3,025	3,027
8,5	3,029	3,031	3,033	3,035	3,037	3,040	3,042	3,044	3,046	3,048
8,6	3,050	3,052	3,054	3,056	3,058	3,061	3,063	3,065	3,067	3,069
8,7	3,071	3,073	3,075	3,077	3,079	3,081	3,083	3,085	3,087	3,090
8,8	3,092	3,094	3,096	3,098	3,100	3,102	3,104	3,106	3,108	3,110
8,9	3,112	3,114	3,116	3,118	3,120	3,122	3,124	3,126	3,128	3,130

Apêndice C

Resultados

Nesta secção encontram-se os resultados obtidos da caracterização da pasta crua e da pasta após a pré-deslenhificação com oxigénio. Na Tabela C.1 estão presentes os resultados para a pasta crua do cozimento *kraft* e na Tabela C.2 para a pasta deslenhificada.

Tabela C.1: Resultados da caracterização da pasta crua.

Pasta crua								
Espécie de madeira	Carga alcalina	IK	RP,%	RI,%	RT,%	Pentosanas, %	η , cm ³ /g	HexA, mmol/kg
<i>E. globulus</i>	21,9	12,7	52,0	0,4	52,4	16,8	1165	39,5
	20,0	15,0	54,1	0,4	54,4	-	1313	46,0
	17,0	16,4	55,1	0,7	55,9	-	1380	46,0
	14,0	21,5	55,8	3,1	59,0	20,3	1369	40,1
<i>E. urograndis</i>	26,2	13,2	47,4	0,1	47,4	11,6	914	29,7
	23,0	15,5	48,6	0,2	48,8	-	1036	41,0
	21,0	17,7	49,9	0,1	50,1	-	1161	47,4
	16,4	22,8	52,7	0,5	53,2	14,0	1149	54,5
<i>E. nitens</i>	24,2	12,8	47,1	0,7	47,9	17,4	1077	39,6
	21,0	14,9	50,6	0,9	51,5	-	1141	49,4
	17,0	19,3	51,1	2,4	53,5	21,3	1324	50,6

Tabela C.2: Resultados da caracterização da pasta deslenhificada com O₂.

Pasta deslenhificada									
Espécie de madeira	IK inicial	IK	ΔIK	GD, %	Pentosanas, %	η , cm ³ /g	HexA, mmol/kg	ΔV	Seletividade ($\Delta V/\Delta IK$)
<i>E. globulus</i>	12,7	7,7	5,1	39,7	16,2	982	37,3	180	36
	15,0	8,2	6,8	45,2	-	1145	42,6	170	25
	16,4	10,1	6,3	38,2	-	1234	43,9	145	23
	21,5	12,8	8,7	40,4	19,0	1226	38,2	140	16
<i>E. urograndis</i>	13,2	8,7	4,5	33,7	11,0	802	31,5	110	25
	15,5	10,4	5,1	32,8	-	951	42,6	85	17
	17,7	11,1	6,5	37,0	-	1087	44,2	70	11
	22,8	15,2	7,6	33,4	12,5	1077	52,4	70	10
<i>E. nitens</i>	12,8	8,4	4,4	34,3	16,9	966	36,8	110	25
	14,9	9,1	5,9	39,4	-	1021	47,1	120	20
	19,3	11,6	7,7	40,0	20,7	1218	46,3	110	14