



**Miguel Ângelo de  
Jesus Teixeira**

**Simulação de cozimento kraft em micro-ondas -  
Avaliação de folhosas**





**Miguel Ângelo de  
Jesus Teixeira**

## **Simulação de cozimento kraft em micro-ondas – Avaliação de folhosas**

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 Doutor Dmitry Victorovitch Evtugun, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Susana Raquel Sousa Pereira Técnica Superior de Investigação do RAIZ- Instituto de Investigação da Floresta e do Papel.

Este trabalho foi preparado no âmbito do projeto Inpactus – Produtos e Tecnologias Inovadoras a partir do Eucalipto, Projeto nº 21874 financiado no Portugal 2020 através do Fundo de Desenvolvimento Regional (FEDER), Compete 2020, nº 246/eixo II/2017

Cofinanciado por:



UNIÃO EUROPEIA  
Fundo Europeu  
de Desenvolvimento Regional



## **o júri**

presidente

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

**Professora Doutora Maria da Graça Videira Sousa Carvalho**  
Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra

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



## **agradecimentos**

Ao RAIZ Instituto de Investigação da Floresta e do Papel pela oportunidade e pela disponibilidade das suas instalações para a realização da dissertação.

À Doutora Susana Pereira a quem agradeço pelo incansável apoio, disponibilidade e acompanhamento de todo este trabalho, assim como pelo conhecimento transmitido.

Ao Professor Dmitry Evtugin pela orientação e apoio prestado, assim como pelos ensinamentos transmitidos na área da indústria química onde se insere este tema da dissertação.

Ao Engenheiro António Mendes de Sousa pelo aconselhamento e acompanhamento do trabalho realizado.

Aos meus pais por me terem brindado a possibilidade de chegar a esta fase de ensino. Por todo o esforço, dedicação, apoio, motivação e aconselhamento durante toda esta etapa.

À Patrícia Lopes, Cátia Almeida, Raquel Bértolo, Ricardo Oliveira, Bruno Almeida, Bruna Santos, Maria João Mota e a todos os elementos do RAIZ que me ajudaram e pela maneira em como me acolheram durante a realização da dissertação.

À Teodora Silva e à Liliana Lameiras pelos conselhos e companhia durante a nossa realização contemporânea das respetivas dissertações no RAIZ.





## palavras-chave

Cozimento kraft, micro-ondas, *Eucalyptus globulus*, rendimento em pasta

## resumo

A procura de métodos de avaliação de aptidão ao cozimento kraft implicando o uso de menos reagentes, mais expeditos e com menor quantidade de amostra tem sido realizada, e o tratamento por micro-ondas apresenta potencialidades nesta área.

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um método de cozimento kraft alternativo utilizando para tal o tratamento por micro-ondas. As condições do cozimento, nomeadamente a temperatura, tempo de cozimento e a alcalinidade ativa foram ajustadas visando obter pasta de *Eucalyptus globulus* crua com índice kappa (IK) próximo de 16.

A madeira foi caracterizada quimicamente e o seu cozimento pelo método kraft foi realizado utilizando um digestor rotativo convencional, na forma de aparas, e pelo reator de micro-ondas MARS 5 da CEM Corporation, utilizando a granulometria de 250 a 425 $\mu$ m, utilizando um suporte giratório de 12 vasos onde se avaliou inicialmente o rendimento total e índice kappa obtidos de cada digestor. Após o ajuste das condições, as pastas obtidas foram também caracterizadas quimicamente e comparadas.

A temperatura de cozimento foi obtida a partir da realização de ensaios preliminares do reator de micro-ondas, tendo-se fixado em 150°C, e as características do licor obtidas através do cozimento em digestor rotativo convencional para IK 16 que foi de alcali ativo estimado de 185g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>madeira</sub> para um índice sulfureto de 28% e atividade de 90%.

A simulação de cozimento em micro-ondas com tempos de cozimento de 25 minutos, incluindo rampa de aquecimento, permitiu obter pastas mais deslenhificadas do que as obtidas pelo método convencional. Com este método o alcali ativo necessário para atingir o IK de 16 situa-se entre 170 e 120g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>madeira</sub>. As pastas de micro-ondas caracterizadas apresentaram maiores teores de celulose e menores teores de hemiceluloses.

Conclui-se assim que o método de cozimento utilizando micro-ondas é uma alternativa mais expedita para a obtenção de pastas. O estudo de outras alcalinidades e espécies, assim como a remoção de incozidos e repetibilidade do equipamento são desafios para estudar no futuro.



**keywords**

kraft pulping, microwave, *Eucalyptus globulus*, pulp yield

**abstract**

Kraft pulping aptitude evaluation methods involving the use of less reagents, more expeditious and with less quantity of sample is an important issue nowadays, and the microwave treatment has potential in this area.

The aim of this work was the development of an alternative and quick kraft pulping method using microwave treatment. The pulping conditions, namely temperature, pulping time and active alkalinity, were adjusted to obtain unbleached kraft pulp of *Eucalyptus globulus* with kappa number (KN) close to 16.

The wood was chemically characterized and its cooking by the kraft method was carried out using a conventional rotary digester in the form of chips and by the CEM Corporation's 12 vessels MARS 5 microwave reactor, using 250 to 425 $\mu$ m sawdust. The total yield and KN of each digester were evaluated. After adjusting the microwave conditions the unbleached pulps were also characterized chemically and compared.

The cooking temperature was obtained from preliminary tests of the microwave reactor being set at 150°C, and the characteristics of the liquor obtained through the cooking in conventional rotary digester for KN 16, being prepared a liquor with an active alkali of 185g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>wood</sub> for sulphidity of 28% and 90% activity. The simulation of microwave cooking with cooking times of 25 minutes, including the ramp to temperature, allowed to obtain more delignified pulps than those obtained by the conventional method with a duration of 197 minutes. Microwave pulps with KN around of 16 can be obtained using active alkalinity between 120 and 170g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>wood</sub>. An increase of cellulose content and decrease of xylans were detected in microwave kraft pulps comparing with rotary digester pulps.

It is concluded that the pulping method using microwaves is an expeditious alternative for obtaining unbleached pulps. The use of other active alkali charges and wood species, the removal of rejects process and repeatability of the equipment are some challenges to future studies.



# Índice Geral

Índice Geral .....	vi
Índice de Figuras .....	x
Índice de Tabelas .....	xii
Índice de Equações .....	xiv
Símbolos e abreviaturas.....	xvi
1. Contextualização e definição do objetivo.....	1
2. Revisão Bibliográfica .....	3
2.1. A madeira .....	3
2.1.1. Composição química da madeira .....	3
2.1.1.1. Compostos extratáveis e cinzas .....	3
2.1.1.2. Lenhina .....	5
2.1.1.3. Celulose .....	6
2.1.1.4. Hemiceluloses.....	7
2.1.2. A madeira de <i>E. globulus</i> no mercado da pasta e papel .....	8
2.2. Cozimento kraft.....	9
2.2.1. Processos de cozimento .....	9
2.2.2. Descrição do processo kraft.....	11
2.2.3. Fases do cozimento kraft .....	13
2.3. Micro-ondas .....	15
2.3.1. Introdução ao micro-ondas .....	15
2.3.2. Aspectos teóricos da irradiação por micro-ondas.....	16
2.3.3. Componentes do reator de micro-ondas .....	17
2.3.4 Reator CEM MARS 5.....	19
2.3.5 Potencialidades do reator de micro-ondas no setor da pasta e papel .....	21
3. Materiais e Métodos .....	25

3.1. Preparação da madeira .....	25
3.2. Caracterização química da madeira e pasta.....	25
3.2.1. Determinação do teor de cinzas .....	25
3.2.2. Determinação de compostos extratáveis.....	25
3.2.3. Determinação de pentosanas.....	26
3.2.4. Remoção de polifenóis.....	27
3.2.5. Determinação de lenhina insolúvel.....	28
3.2.6. Determinação de lenhina solúvel em ácido .....	29
3.2.7. Determinação do teor de Celulose .....	30
3.3. Simulação de cozimento em micro-ondas.....	30
3.4. Cozimento em digestor rotativo .....	32
3.5. Aptidão ao cozimento da pasta.....	32
3.6. Determinação da alcalinidade do licor .....	33
3.6.1. Determinação da alcalinidade do licor branco.....	33
3.6.2. Determinação da alcalinidade residual .....	34
4. Análise e discussão de resultados .....	35
4.1. Caracterização química da madeira .....	35
4.2. Cozimento de referência.....	36
4.3. Cozimento com micro-ondas .....	39
4.3.1. Ensaios preliminares e definição do método .....	39
4.3.2. Cozimento em reator de micro-ondas .....	41
4.3.2.1. Variação do tempo de cozimento .....	42
4.3.2.2 Variação da alcalinidade do licor branco .....	43
4.4. Pastas convencionais vs. pasta micro-ondas .....	47
4.4.1. Caracterização química das pastas.....	47
5. Conclusões finais.....	51
6. Trabalho futuro .....	53

7. Referências bibliográficas .....	55
Anexo A: Detalhes dos cozimentos .....	59
Anexo B: Exemplos de cálculo .....	63
B.1. Caracterização química.....	63
B.2. Preparação e determinação da alcalinidade do licor branco .....	67
B.3. Determinação da alcalinidade residual .....	70
B.4. Determinação do índice kappa .....	71
Anexo C: Tabelas e calibrações consultadas .....	73





## Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura dos álcoois precursores da lenhina: álcool p-cumarílico(I),álcool coniferílico (II) e álcool sinapílico(III).....	5
Figura 2: Representação das ligações glucosídicas de celulose [13].....	6
Figura 3: Estrutura ultra-celular simplificada da planta, onde se apresentam as diferentes camadas existentes [8].....	7
Figura 4:Excerto da estrutura da O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana [13].....	8
Figura 5: Remoção de lenhina e do total de hidratos de carbono, matéria orgânica sem lenhina, obtida por cozimentos kraft e soda de madeira de abeto [10]. ....	14
Figura 6: Espectro eletromagnético [25]. ....	15
Figura 7:Efeito da irradiação de micro-ondas nas moléculas de água [26].....	17
Figura 8: Esquema de funcionamento do magnetron [26]. ....	17
Figura 9:Exemplo de aquecimento de um vaso num reator micro-ondas monomodo (lado esquerdo) e multimodo (lado direito) [28]. ....	19
Figura 10:Componentes do vaso digestor XP-1500 e suporte do reator de micro-ondas MARS 5 da CEM Corporation. ....	20
Figura 11: Componentes do reator de micro-ondas MARS 5 da CEM Corporation adaptado para vasos XP- 1500 [29].....	21
Figura 12: Esquema de montagem para a extração com etanol/tolueno. ....	26
Figura 13:Instalação de determinação de pentosanas.....	27
Figura 14:Esquema de montagem da extração alcalina com NaOH 0,3% (m/V).....	28
Figura 15: Instalação de refluxo .....	29
Figura 16:Procedimento simplificado do processo de cozimento em micro-ondas. ....	31
Figura 17: Digestor rotativo utilizado .....	32
Figura 18: Perfil de pressão e temperatura do cozimento para um licor com AA/PM de $190\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ e patamar de $145^\circ\text{C}$ .....	40
Figura 19:Fotografia das fibras obtidas após o cozimento com AA/PM de $190\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ a $150^\circ\text{C}$ durante 10min com 15min de aquecimento.....	41
Figura 20: Intervalo de resposta do equipamento (AA/PM em $\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ - T patamar em $^\circ\text{C}$ - tempo de patamar em min). ....	43
Figura 21: Relação estabelecida entre os IK médios da simulação em micro-ondas e do digestor rotativo (AA/PM em $\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ sobre cada ponto). ....	46

Figura B.1: Resultados da titulação ABC em base  $\text{Na}_2\text{O}$ ..... 69

Figura C.1: Curva de calibração para a determinação de xilanas..... 73

## Índice de Tabelas

Tabela 1:Variação da composição de <i>E.globulus</i> dependendo da sua procedência geográfica[4, 5].....	4
Tabela 2:Tabela comparativa das características do NIRS e do reator de micro-ondas multimodo para a determinação da aptidão ao cozimento da madeira.....	24
Tabela 3: Caraterização química da madeira de <i>E. globulus</i> nacional em estudo.....	35
Tabela 4:Resultados de aptidão ao cozimento da madeira em estudo no digestor rotativo.....	37
Tabela 5: Resultados das simulações de cozimento em micro-ondas com as margens de erro para intervalos de confiança, IC, a 95% associados.....	44
Tabela 6: Caracterização química das pastas obtidas em % em base pasta. ....	47
Tabela A.1:Valores de aptidão ao cozimento em micro-ondas para AA/PM de 190g <sub>Na<sub>2</sub>O</sub> /kg madeira. ....	59
Tabela A.2:Valores de aptidão ao cozimento em micro-ondas para AA/PM de 185g <sub>Na<sub>2</sub>O</sub> /kg madeira ....	60
Tabela A.3:Valores de aptidão ao cozimento em micro-ondas para AA/PM de 170g <sub>Na<sub>2</sub>O</sub> /kg madeira. ....	60
Tabela A.4:Valores de rendimento total do cozimento e índice kappa de cada digestor para AA/PM de 120 g <sub>Na<sub>2</sub>O</sub> /kg madeira. ....	61
Tabela B.1: Absorvências a 280nm e teor de lenhina solúvel da pasta de digestor rotativo com licor AA/PM 170g <sub>Na<sub>2</sub>O</sub> /kg madeira.....	65
Tabela B.2:Resultados obtidos para a titulação do licor residual.....	70
Tabela C.1:Fator de correção "d" em função do valor Va para a gama de índice kappa de 5 a 100.....	74
Tabela C.2:Fator de correção "d" em função do valor Va para a gama de índice kappa de 5 a 100 adaptada a 1/4 dos reagentes.....	74



## Índice de Equações

Equação 1:Determinação do alcali total .....	12
Equação 2:Determinação do alcali ativo .....	12
Equação 3:Determinação do alcali efetivo .....	12
Equação 4:Determinação do índice sulfureto .....	12
Equação 5:Determinação do atividade .....	12
Equação 6:Cálculo do fator de dissipação .....	16
Equação 7:Lei de Lambert-Beer .....	29
Equação 8:Determinação da lenhina solúvel em ácido .....	29
EquaçãoB- 1:Determinação do teor de humidade .....	63
Equação B- 2:Determinação do teor de cinzas .....	63
Equação B- 3:Determinação do teor de compostos extratáveis .....	64
Equação B- 4:Determinação do teor de lenhina insolúvel .....	64
Equação B- 5:Determinação do teor de pentosanas .....	66
Equação B- 6: Primeira estimativa do alcali ativo .....	67
Equação B- 7:Concentração de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ no licor branco .....	67
Equação B- 8:Concentração de $\text{Na}_2\text{S}$ no licor branco .....	67
Equação B- 9:Concentração de $\text{NaOH}$ no licor branco .....	67
Equação B- 10:Toma de reagente para preparação do licor branco .....	68
Equação B- 11:Alcalinidade efetiva a partir do teste ABC .....	69
Equação B- 12:Alcalinidade ativa a partir do teste ABC .....	69
Equação B- 13:Alcalinidade total a partir do teste ABC .....	69
Equação B- 14:Concentração de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ obtida no teste ABC .....	69
Equação B- 15:Concentração de $\text{NaOH}$ obtida no teste ABC .....	69
Equação B- 16:Concentração de $\text{Na}_2\text{S}$ obtida no teste ABC .....	69
Equação B- 17:Determinação do alcali efetivo residual .....	70
Equação B- 18:Determinação do alcali ativo residual .....	70
Equação B- 19:Determinação do volume consumido de $\text{KMnO}_4$ .....	71
Equação B- 20:Determinação do índice kappa .....	71
Equação C- 1:Relação existente entre as massas de xilana e xilose .....	73



## Símbolos e abreviaturas

<b>A</b>	Volume consumido de titulante no teste A
<b>AA</b>	Alcali ativo
<b>AAr</b>	Alcali ativo residual
<b>Abs</b>	Absorvência
<b>ACT</b>	Atividade
<b>AE</b>	Alcali efetivo
<b>AEr</b>	Alcali efetivo residual
<b>AT</b>	Alcali total
<b>B</b>	Volume consumido de titulante no teste B
<b>c</b>	Concentração de um composto
<b>C</b>	Volume consumido de titulante no teste C
<b>CEPI</b>	<i>Confederation of European Paper Industries</i>
<b>d</b>	Fator corretivo de consumo em 50% de consumo de $\text{KMnO}_4$
<b>HM</b>	Hidromódulo
<b>IC</b>	Intervalo de confiança
<b>IK</b>	Índice kappa
<b>IS</b>	Índice sulfureto ou sulfidez
<b>Ke</b>	Coefficiente de expansão em solvente orgânico
<b>l</b>	Percurso ótico da célula
<b>MARS</b>	<i>Microwave Accelerated Reaction System</i>
<b>MW</b>	Reator de micro-ondas
<b>NIRS</b>	Espectroscopia de infra-vermelho próximo
<b>PM</b>	Massa de madeira seca
<b>RD</b>	Rendimento depurado da pasta
<b>Rot</b>	Digestor rotativo
<b>RT</b>	Rendimento total do cozimento
<b>t</b>	Tempo
<b>T</b>	Temperatura
<b>tan(<math>\delta</math>)</b>	Fator de dissipação
<b>V</b>	Volume da solução

<b>V1</b>	Volume do 1º ponto de viragem da determinação do alcali residual
<b>V2</b>	Volume do 2º ponto de viragem da determinação do alcali residual
<b>Va</b>	Volume consumido de $\text{KMnO}_4$
$\epsilon$	Absortividade específica
$\epsilon'$	Parte real da constante dielétrica relativa do material
$\epsilon''$	Parte imaginária da constante dielétrica relativa do material



### 1. Contextualização e definição do objetivo

A produção de pasta celulósica e papel representam na atualidade um fator importante para a economia nacional. Dentro das espécies utilizadas em Portugal para a produção de pasta celulósica, o *Eucalyptus globulus* proveniente de território português destaca-se pois é uma madeira que possui uma composição química com elevado teor de celulose, e uma lenhina cuja proporção de unidades que a compõem facilita a sua remoção, permitindo a realização do cozimento a condições mais suaves e obtenção de rendimentos aceitáveis em pasta após deslenhificação e branqueamento. Em Portugal o processo mais utilizado para a produção de pasta é o processo kraft.

O processo kraft é um método de cozimento ao qual após o descasque, trituração e crivagem das aparas da madeira é aplicada uma carga alcalina composta essencialmente por hidróxido de sódio e sulfureto de sódio, conhecida como licor branco. A madeira é digerida em digestores contínuos ou descontínuos durante um tempo de cozimento de 2 a 4 horas, numa gama de temperaturas de 150 a 180°C. Após o cozimento a pasta deslenhificada é encaminhada para a sua lavagem e depuração, e o licor resultante é encaminhado para um processo de regeneração dos reagentes. Neste processo de regeneração bem estabelecido, a etapa de incineração é de relevância pois também permite recuperar parte da energia subministrada ao cozimento.

A composição química da madeira é fundamental para as condições operatórias de cozimento e branqueamento da pasta celulósica e também para as propriedades da mesma. O conhecimento prévio da aptidão ao cozimento de uma determinada espécie ou de uma mistura é importante para a sua aplicação a nível industrial, pelo que deve ser estudada anterior à sua implementação.

Um dos métodos de utilizados para determinar a aptidão ao cozimento, é a simulação do cozimento em ambiente laboratorial. No caso do RAIZ- Instituto de Investigação da Floresta e do Papel, a simulação é realizada utilizando um digestor descontínuo rotativo operado a temperaturas semelhantes às existentes à

## 1.CONTEXTUALIZAÇÃO E DEFINIÇÃO DO OBJETIVO

---

escala industrial e onde a madeira deve ser fornecida em aparas de dimensão estabelecida.

A procura por métodos de estimação do rendimento em pasta kraft de madeiras, recorrendo a quantidades de amostra de menor tamanho, e em tempos de operação mais curtos tem sido realizada devido à necessidade de abastecimento de madeira para a produção de pasta. Atualmente a The Navigator Company não é capaz de abastecer a 100% as unidades com a madeira de *Eucalyptus globulus* produzida a nível nacional sendo necessária a aquisição de madeira de outras regiões da península ibérica, como a Galiza, e de países da América do sul. Este facto conduziu também a investigação e desenvolvimento de clones melhorados de eucalipto que requerem a necessidade de um estudo prévio da sua influência no cozimento e na pasta produzida, para a seleção do clone a investir.

A simulação de cozimento kraft em micro-ondas pode também ser estudada como uma alternativa, minimizando assim os tempos de cozimento, a quantidade de reagentes utilizados e uma quantidade de amostra que não implique o abate da árvore da qual se vai analisar a madeira.

O objetivo deste estudo proposto pelo RAIZ foi o desenvolvimento de um método expedito com recurso a menor quantidade de amostra e reagentes de cozimento alternativo que fosse independente do tipo de madeira a processar utilizando para tal o tratamento no reator de micro-ondas MARS (*Microwave Accelerated Reaction System*) 5 da CEM Corporation existente nas suas instalações desde 2011, e utilizando como madeira em estudo o *E. globulus* nacional. Neste estudo pretende-se então:

- Perceber o comportamento do micro-ondas MARS 5 na simulação de cozimento com recurso a 12 vasos.
- Comparar a simulação de cozimento em micro-ondas com o cozimento realizado no digestor rotativo existente.
- Ajustar as condições operativas do micro-ondas tentando atingir o índice kappa 16 e rendimentos totais próximos do digestor rotativo.
- Comparar as pastas do digestor rotativo e da simulação em micro-ondas para as pastas com índices kappa próximos de 16.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. A madeira

#### 2.1.1. Composição química da madeira

A madeira apresenta uma composição química diversa que segundo o peso molecular dos seus constituintes pode classificar-se em compostos de baixo peso molecular e compostos macromoleculares.

Os compostos de baixo peso molecular podem classificar-se em compostos denominados extratáveis e cinzas, enquanto que nos compostos macromoleculares abundam os polissacarídeos, como a celulose, as hemiceluloses, e a lenhina.

Nas zonas temperadas a concentração de compostos macromoleculares pode alcançar valores acima de 97% da madeira, sendo que este valor desce para perto dos 90% em zonas tropicais[1].

##### *2.1.1.1. Compostos extratáveis e cinzas*

Os compostos extratáveis da madeira são aqueles que, como a sua designação indica, são suscetíveis de ser extraídos a partir de solventes polares e não polares. Estes compostos variam dependendo da espécie, da localização geográfica da mesma espécie, do género, da idade e da época do ano[1–3]. A sua função na madeira não é estrutural estando alocados maioritariamente nos canais resínicos e nas células de parênquimas radiais. Na Tabela 1 podem consultar-se as composições químicas encontradas na bibliografia para a espécie de *E. globulus* de diferentes países.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1:Variação da composição de *E.globulus* dependendo da sua procedência geográfica[4, 5].

	<i>E. globulus</i> Portugal*	<i>E. globulus</i> Uruguay	<i>E. globulus</i> Chile
<b>Extratáveis etanol/tolueno (%)</b>	1,6	1,8	5,1
<b>Lenhina Insolúvel (%)</b>	19,8	22,4	_____
<b>Lenhina Solúvel(%)</b>	3,5	4,7	_____
<b>Lenhina total (%)</b>	23,3	27,1	20,0
<b>Celulose (%)</b>	52,3**	43,8	43,3***
<b>Pentosanas (%)</b>	19,1	_____	_____

\*Compilação de dados do instituto RAIZ

\*\* Celulose obtida por isolamento Kürschner-Hoffer

\*\*\*Celulose obtida por diferença

Dentro dos compostos extratáveis podem distinguir-se compostos terpênicos, terpenoides, flavonoides, taninos, compostos estilbênicos, lenhanos, ácidos gordos, esteróis, e ceras. Nas espécies resinosas abundam os compostos monoterpênicos ácidos resínicos, enquanto que nas espécies folhosas é mais frequente a presença de ácidos gordos, esteróis, taninos e triterpenoides. Para o caso do *E. globulus* nacional este apresenta, quando comparado com outros géneros da mesma espécie, menor teor de extratáveis [6].

A presença dos compostos extratáveis tem influência na produção de pasta, pois implica, para o caso de produção de pasta químicas, um maior consumo de reagentes através da sua solubilização no licor durante o cozimento, e no caso de ficarem retidos nas fibras ou nos equipamentos favorecem o fenómeno de pitch [7]. Este comportamento é menos comum em pasta ao sulfato.

Devido à natureza hidrofílica ou lipofílica dos compostos extratáveis estes serão solúveis em determinados solventes como o etanol, o tolueno ou benzeno, acetona, a água quente ou em solução de NaOH 1%, podendo assim ser quantificados e proporcionando vários teores de extratáveis.

As cinzas representam a parte inorgânica de compostos de baixo peso molecular. Em espécies de zonas temperadas as cinzas são constituídas predominantemente pelos elementos cálcio potássio e magnésio [1].

### 2.1.1.2. Lenhina

A lenhina é o segundo maior constituinte da madeira representando cerca de 20 a 30% da mesma, e devido às suas características a sua remoção para a produção de pasta é necessária. A lenhina encontra-se mais concentrada no espaço intercelular denominado lamela média [8]. A sua função como agente ligante das células, aporta assim elasticidade e resistência à madeira. Esta função entra em contraposição com o desejado na produção de pasta que é a libertação das fibras celulósicas.

A lenhina é um composto macromolecular irregular constituído por diferentes ligações de unidades de 1-fenilpropano substituídas por grupos hidroxi- e metoxi-, cujos álcoois percursores são: o *p*-cumarílico, o sinapílico e o coniferílico, que constituem as unidades H, S e G respetivamente. A estrutura destes percursores encontra-se na Figura 1.

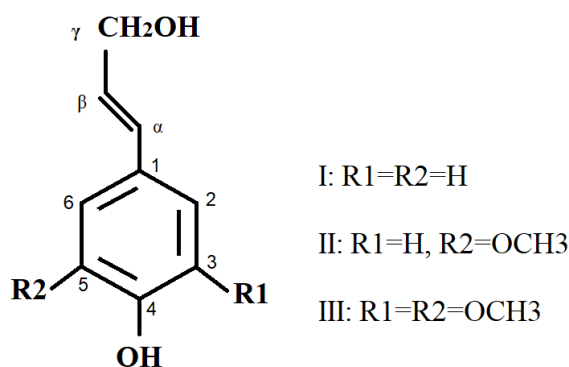


Figura 1: Estrutura dos álcoois percursores da lenhina: álcool *p*-cumarílico(I), álcool coniferílico (II) e álcool sinapílico(III).

As espécies resinosas alcançam cerca de 90% unidades de guaiacilo [9] provenientes do álcool coniferílico, G, enquanto que as espécies folhosas possuem unidades siringilo, S, e guaiacilo, G, em proporções diferenciadas dentro do género e espécie. A existência de unidades S permite velocidades de deslenhificação mais elevadas devido à sua maior reatividade, permitindo obter pastas kraft utilizando condições menos severas e consequentemente com menor degradação de polissacarídeos[9]. Para o caso do E.

*globulus* este possui cerca de 80% de unidades S na sua composição, sendo das maiores presenças dentro do seu género[6, 11,12].

A ligação  $\beta$ -O-4', é a mais abundante na lenhina representando cerca de metade do total de ligações existentes, embora existam outras como a  $\alpha$ -O-4', a  $\beta$ -5',5-5' ou a  $\beta$ - $\beta$ '.

### 2.1.1.3. Celulose

A celulose é o constituinte mais abundante na madeira, geralmente entre 40 e 50%, e é definida como um homopolissacarídeo linear de unidades de D-glucopiranosose unidas por ligações  $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4) cuja unidade estereorregular é a celobiose e com grau médio de polimerização, DP, recorrendo à medição da viscosidade varia entre 7000 e 15000. Na celulose presente na madeira o DP apresenta-se entre os 9000 e os 10000, sendo que um DP de 10000 corresponde a uma cadeia linear de 5 $\mu$ m [13].

O polímero de celulose encontra-se representado na Figura 2.

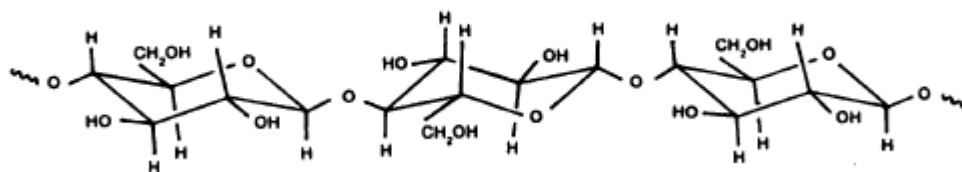


Figura 2: Representação das ligações glucosídicas de celulose [13].

A função da celulose é estrutural pois é um constituinte da parede celular das plantas. Na ultra-estrutura celular da parede celular conseguem-se distinguir diferentes camadas de tipo lamelar, onde a mais externa é conhecida como parede primária, P, a primeira a ser desenvolvida pela célula, com espessura de 0,1 $\mu$ m a 0,2 $\mu$ m onde as fibrilas de celulose se encontram entrecruzadas permitindo a sua expansão. A seguinte camada é conhecida como camada secundária, nesta camada conseguem-se distinguir as subcamadas S1, S2 e S3.

Na subcamada S1, a mais externa, as fibrilas organizam-se com um ligeiro declive helicoidal, ângulos de cruzamento fibrilar entre 50° e 70°, e possui uma espessura que varia de 0,2 a 0,3 $\mu$ m. A camada que a sucede é a S2, a camada mais espessa, de 1 a 5 $\mu$ m nas paredes celulares de resinosas, e possui grande influência na rigidez das fibras e em outras propriedades papeleiras. A subcamada mais interna é conhecida como S3 e com uma espessura aproximada de 0,1 $\mu$ m contém microfibrilas agrupadas em estrutura

helicoidal com ângulos de cruzamento de 50° a 90°. Em ambas as camadas hemiceluloses e lenhina encontram-se no espaço disponível entre as fibrilas de celulose, em diferentes proporções. A Figura 3 ilustra a reorganização das camadas da parede celular.

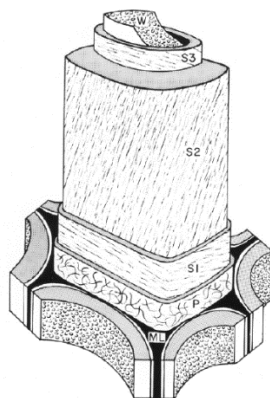


Figura 3: Estrutura ultra-celular simplificada da planta, onde se apresentam as diferentes camadas existentes [8].

Os grupos hidroxilos livres da cadeia de celulose estabelecem com a própria cadeia, nas posições O3-O5' e O6-O2', e com as cadeias adjacentes ligações de hidrogénio, O6'-O3, intramoleculares e intermoleculares respetivamente, dotando assim o agrupamento de cadeias com regiões mais ordenadas, cristalinas, e zonas menos organizadas ou amorfas, que aportam alguma flexibilidade às fibras.

O grau de cristalinidade da celulose pode ser obtido recorrendo a métodos como a difração de raios X, e para pastas produzidas a partir de madeira o seu valor encontra-se entre 60 e 70% [1].

### 2.1.1.4. Hemiceluloses

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos existentes na madeira com uma presença que varia de 20 a 30% [8]. O tipo de heteropolissacarídeos varia dependendo da espécie e são constituídos principalmente por: D-xylose, D-glucose, D-manose, D-galactose, L-arabinose e ácido 4-O-metil-D-glucurónico. As hemiceluloses possuem cadeias de menor dimensão, podem ser solúveis em meio alcalino e facilmente hidrolisáveis em ácidos.

Nas espécies de folhosas as principais hemiceluloses que se podem encontrar são as 4-O-metilglucuronoxilanas parcialmente acetiladas, ver Figura 4, com razão de unidades de xilose e ácido metilglucorónico próximos de 10:1, e um grau de substituição dos grupos acetil nas posições 2 e 3 do anel entre 0,4 e 0,6 com um grau médio de polimerização que varia entre 150 e 200 [1]. A madeira de folhosas também apresenta uma pequena quantidade de glucomanas.

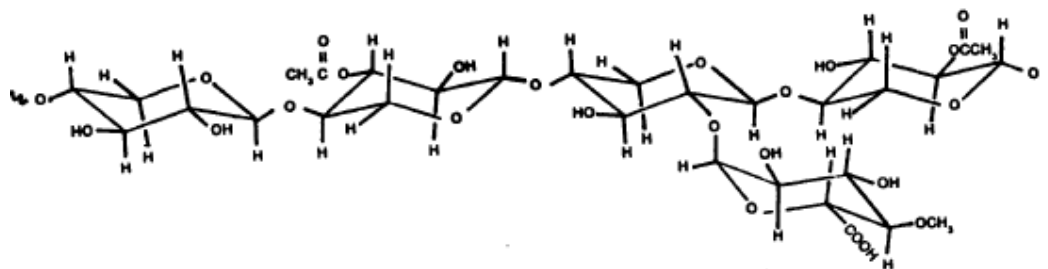


Figura 4:Excerto da estrutura da O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana [13].

Nas resinosas as hemiceluloses predominantes são as galactoglucomanas parcialmente acetiladas com grau de substituição de grupos acetil entre 0,3 e 0,4 nas posições 2 e 3 do anel e uma proporção de manose e galactose de 10:1, e as arabino-4-O-metilglucuronoxilanas, que diferindo das xilanas de folhosas apresentam uma substituição de  $\alpha$ -L-Arabinofuranose na posição 3 do anel da cadeia e não são acetiladas.

As hemiceluloses na produção de pasta contribuem para um incremento na resistência, mas por outro lado a sua estrutura, durante o cozimento kraft, pode potenciar a produção de ácido hexenurónico, que interferirá na análise das propriedades da pasta, como é o caso da determinação do índice kappa [14].

### 2.1.2. A madeira de *E. globulus* no mercado da pasta e papel

Os produtos florestais portugueses possuem um mercado associado de relevância para a economia chegando a representar, segundo os resultados publicados pelo Instituto Nacional de Estatística, 10% do total de exportações e 4% do total de importações no ano de 2015, superando em diferença monetária o valor de 2,5 mil milhões de euros, que se registou também em 2017 [15].

O comércio de pasta, papel e seus artigos ganha destaque dentro do mercado dos produtos florestais, representando 50% das exportações e 54% das importações, situando-se à frente de sectores como a cortiça ou o do mobiliário [16].



Em termos de produção, a madeira utilizada para a produção de pasta e papel é contabilizada na madeira para trituração que representou 40,6% no ano de 2016 do total de madeira processada, sendo esta composta maioritariamente por *E. globulus* [15].

A nível europeu, segundo dados publicados pela CEPI (*Confederation of European Paper Industries*), organização que conta com 18 associações nacionais europeias e que representa 92% da produção de pasta e papel, as espécies de eucalipto representaram 8,7% do total de consumo de madeira para o mercado da pasta e papel no ano de 2017, situando-se como as espécies mais consumidas o abeto com 37,8% e o pinho com 34,7%. As pastas obtidas por cozimento kraft produzidas a partir dessa madeira na Europa alcançam os 70,9%. A nível mundial a produção de pasta atingiu em 2016 os 180,6 milhões de toneladas, sendo liderada pela América do Norte, seguida da Ásia estando a Europa em terceiro lugar com 25,3% [17].

A nível nacional a The Navigator Company define-se como um produtor integrado de floresta, pasta e papel, *tissue* e energia, utilizando como matéria-prima essencial a madeira de *E. globulus*. A nível de povoamento florestal nacional, o grupo conta com 112000ha de gestão certificada, dos quais cerca de 75% é *E. globulus* [18] com capacidade anual de produção de 12 milhões de plantas em viveiros. No ano de 2018 o segmento papel representou 74% do seu volume de negócio, seguido da energia e da pasta, ambas com um volume próximo de 10%, e por último o *tissue* com 5% [19].

## 2.2. Cozimento kraft

### 2.2.1. Processos de cozimento

A palavra cozimento associada à indústria da pasta e papel designa o processo a partir do qual as fibras da madeira são separadas quimicamente. O tipo de processo de obtenção de pasta necessário aplicar à madeira, afetará posteriormente o desempenho da pasta produzida. Existem vários tipos de processamento da madeira para a produção de pastas, que comumente se designam pelo processo pelo qual são obtidas, podendo assim classificar-se em pastas mecânicas, químico-mecânicas e químico-termomecânicas, semiquímicas e químicas. Na atualidade a maior parte da pasta produzida é a de origem química [17].

A produção de pastas químicas tem como fundamento a remoção da lenhina apresentada essencialmente na lamela média e camada S2 da madeira e que constitui um elemento ligante. A remoção de lenhina ocorre com recurso a reagentes químicos podem ocorrer em meio ácido ou em meio alcalino, aportando rendimentos em pasta de 35 a 65% [8].

O processo de cozimento em meio ácido conta com dois constituintes principais para a deslenhificação que são o  $\text{SO}_2$  e uma base podendo este ser de Na, Mg, Ca, ou  $\text{NH}_4$ . A função da base no processo de cozimento é o controlo do pH do licor, pois o  $\text{SO}_2$  em meio aquoso estabelece equilíbrio formando  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ , sendo desejado para o cozimento a gama de pH de 3 a 5 [9] onde prevalece maioritariamente o  $\text{HSO}_3^-$ , designando-se o processo por cozimento bissulfito, ou pH de 1 a 2, onde existe maioritariamente  $\text{H}_2\text{SO}_3$  e  $\text{HSO}_3^-$ , com a designação de cozimento ao sulfito ácido.

No processo ao sulfito ácido, o enxofre é encaminhado para uma unidade de combustão para ser convertido em  $\text{SO}_2$ , que será acumulado uma vez absorvido na base desejada. O licor de cozimento é então subministrado às aparas de madeira num digestor numa gama de temperatura patamar entre 130 e 145°C iniciando o cozimento de 70 a 80°C a uma pressão de 80 a 100 psi durante 3 a 7 horas para o caso do cozimento sulfito ácido, e de 145 a 167°C durante 2 a 4h para o cozimento bissulfito. Este processo tem algumas desvantagens com a emissão de gases à base de enxofre para a atmosfera e cozimento durante longos intervalos de tempo, requerendo a libertação de pressão no interior do digestor. A pasta produzida é mais facilmente branqueada, mas possui menos resistência quando comparada com as pastas produzidas em meio alcalino, nomeadamente através do cozimento kraft [1, 8].

O cozimento kraft ou cozimento ao sulfato é uma técnica de deslenhificação de madeira em meio alcalino utilizando para tal o hidróxido de sódio, NaOH, e o sulfureto de sódio,  $\text{Na}_2\text{S}$ . Este cozimento é o mais utilizado em Portugal [20], embora este processo conte com desvantagens como o odor libertado pela utilização de reagentes à base de enxofre e da pasta possuir uma brancura inferior quando comparada com a obtida pelo processo de cozimento ao sulfito ácido. No entanto, a pasta kraft apresenta maiores resistências mecânicas, existindo também a possibilidade do NaOH e  $\text{Na}_2\text{S}$  do licor de cozimento serem regenerados num processo que permite também recuperação energética [1].

O cozimento kraft será abordado em mais profundidade nas secções seguintes, 2.2.2 e 2.2.3.

O processo semiquímico de cozimento ao sulfito neutro é um processo de obtenção de pasta que combina as etapas de impregnação e cozimento com o licor, e uma etapa de refinação em disco. Esta combinação permite obter maiores rendimentos em pasta, de 70 a 85%, e menores consumos de químicos quando comparados com os cozimentos químicos anteriormente descritos [1]. Este processo utiliza como reagentes para o licor de cozimento: o  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  e o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{NaHCO}_3$ .

### 2.2.2. Descrição do processo kraft

O cozimento kraft ou cozimento ao sulfato, é um processo químico de preparação de pasta celulósica que foi inventado em Danzig, Alemanha (atualmente pertencente à Polónia) por Carl Dahl no ano de 1879 [1] e surge na incorporação de  $\text{Na}_2\text{S}$ , ao reagente até ao momento unicamente utilizado para o cozimento em meio alcalino o  $\text{NaOH}$ . O  $\text{Na}_2\text{S}$  aportava melhorias ao processo, que se denominava cozimento soda, como o controlo de pH, uma maior seletividade para a remoção de lenhina e a possibilidade de ser regenerado diretamente após o cozimento por incineração[9, 21].

O processo de cozimento inicia-se pela preparação da madeira, pois esta deve ser descascada, destrocada e crivada de forma a se conseguirem aparas com as dimensões tais que possam ser impregnadas completamente com o licor e que não haja degradação excessiva das fibras.

Uma vez preparadas as aparas, estas são conduzidas para o digestor, que pode operar em contínuo ou descontínuo, onde serão impregnadas com o licor de cozimento, designado como licor branco, composto principalmente por  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{S}$ , e onde ocorrerá o cozimento numa gama de temperaturas patamar 150-180°C numa duração de 2 a 4 horas. As proporções dos reagentes no licor e em relação às aparas podem ser tomadas tendo em consideração os seguintes parâmetros: alcali total, alcali ativo, alcali efetivo, índice sulfureto e atividade.

O alcali total, AT, representa o total de carga alcalina, sais de sódio, presente no licor e pode ser expressa em percentagem ou em g equivalentes de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{NaOH}$  por unidade de volume ou kg de madeira. Devido à regeneração dos reagentes podem surgir

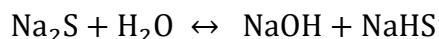
pequenas quantidades de outros sais de sódio no licor branco, como aparece na Equação 1.

$$AT = [Na_2S] + [NaOH] + [\text{outros sais de sódio}] \quad (1)$$

O alcali ativo, AA, representa a quantidade de NaOH e Na<sub>2</sub>S que é adicionada ao licor e pode ser expressa em percentagem ou em g equivalentes de Na<sub>2</sub>O ou NaOH por unidade de volume ou kg de madeira. O AA pode ser apresentado segundo a Equação 2.

$$AA = [Na_2S] + [NaOH] \quad (2)$$

O alcali efetivo, AE, representa a quantidade de NaOH e a fração de Na<sub>2</sub>S que atua efetivamente como alcali e apresenta-se na Equação 3. Quando o sulfureto de sódio reage com a água, estabelece um equilíbrio formando NaOH e hidrossulfeto de sódio, NaHS, sendo a estequiometria para a formação de NaOH corresponde a aproximadamente ½. A gama de valores de alcali efetivo encontrados na literatura variam entre 11% a 17% (Na<sub>2</sub>O na madeira seca) [1].



$$AE = 1/2[Na_2S] + [NaOH] \quad (3)$$

O índice sulfureto, IS, corresponde á fração de Na<sub>2</sub>S no alcali ativo, como se apresenta na Equação 4. Os valores típicos encontram-se entre os 20% e os 30% [9].

$$IS = \frac{Na_2S}{AA} \times 100 \quad (4)$$

A atividade, apresentada na Equação 5, é razão entre o alcali ativo e o alcali total presente no licor de cozimento.

$$ACT = \frac{AA}{AT} \times 100 \quad (5)$$

Após a preparação do licor tendo em conta as propriedades da madeira a deslenhificar e tendo esta sido cozida, segue então para a lavagem para remoção do licor negro, rico em lenhina, carbonato, sulfato e sulfureto de sódio.

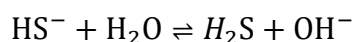
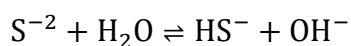
Uma vez lavada a pasta é desintegrada, depurada para remoção de aparas não cozidas e prensada de forma a ser conduzida para os estágios de branqueamento.

O licor de cozimento, agora licor negro, segue para uma unidade de evaporação com a intenção de incrementar o teor de sólidos entre 50 a 70% [8]. Uma vez concentrado é encaminhado para a incineração onde as cinzas formadas conterão essencialmente  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{S}$ . É nesta fase onde se compensam as perdas de reagente e se adiciona sulfato e carbonato de sódio. É frequente que exista também uma etapa de oxidação, prévia à evaporação, para minimizar as emissões de  $\text{SO}_x$  para a atmosfera. O calor libertado pela combustão servirá para gerar vapor de água, recuperando assim parte da energia aplicada ao processo.

A formação do licor verde acontece com a diluição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{S}$  em água, que entra no processo de caustificação onde é adicionado hidróxido de cálcio,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Nesta reação de equilíbrio é formado um precipitado de carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ , que depois é regenerado.

### 2.2.3. Fases do cozimento kraft

Na secção 3.2 foi mencionado que o cozimento kraft ocorre em meio alcalino utilizando como reagentes o  $\text{Na}_2\text{S}$  e o  $\text{NaOH}$  em solução. Numa gama de pH operativo de 13 a 14 os iões mais abundantes em solução são o  $\text{HS}^-$  e o  $\text{OH}^-$  [8].



O cozimento das aparas no digestor pode dividir-se em três fases: inicial, *bulk* e residual. A fase inicial decorre durante a rampa de aquecimento até à temperatura de cozimento. Nesta fase a remoção de lenhina é baixa, acontecendo apenas algumas clivagens de ligações  $\alpha$ -aril-éter e  $\beta$ -aril-éter de unidades fenólicas, predominando as reações de desacetilação, dissolução de hemiceluloses, neutralização de ácidos presentes

na madeira, e degradação das cadeias de hemiceluloses e celulose devido a reações de *peeling* e *stopping*[9, 22].

Na fase *bulk*, fase em que o digestor alcançou o seu patamar de temperatura entre os 150 e 180°C, será onde se removerá cerca de 90% da lenhina da madeira, sucedendo-se a clivagens das unidades fenólicas e não fenólicas da lenhina [10].

Com a exposição prolongada da madeira às condições processuais, a restante lenhina tende a ser mais difícil remover podendo existir reações indesejadas como a condensação e a cromoforização, assim como a degradação das cadeias celulósicas pela exposição à hidrólise alcalina. Esta fase denomina-se fase residual, e devido às suas reações indesejadas, é necessário conhecer o seu começo, ou seja, o fim da fase *bulk*. Um método de previsão do ponto de paragem do cozimento é a utilização do fator H.

A Figura 5 ilustra graficamente através das inflexões da curva da remoção de lenhina as diferentes fases do cozimento kraft de abeto, apresentando também a diminuição da matéria orgânica que não é lenhina, fazendo uma comparação com o cozimento soda, onde só intervém o NaOH. Nesta figura mostra-se que a presença dos iões  $\text{HS}^-$  no licor tem grande influência na velocidade de deslenhificação de lenhina que ocorre predominantemente na fase *bulk*, através da degradação, e conseqüente dissolução, das unidades fenólicas  $\beta\text{-O-4}$  da lenhina, tendo um efeito pouco significativo na remoção de pentosanas e na degradação de celulose. Este comportamento mostra uma maior seletividade no cozimento e permite a operação a condições mais suaves [9].

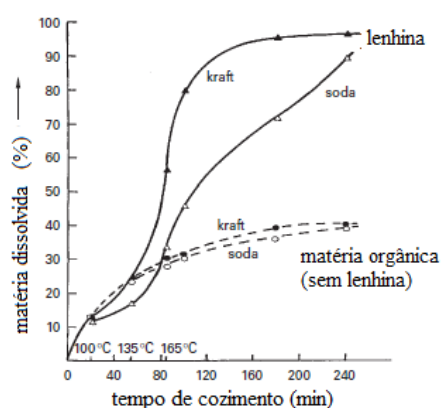


Figura 5: Remoção de lenhina e do total de hidratos de carbono, matéria orgânica sem lenhina, obtida por cozimentos kraft e soda de madeira de abeto [10].

## 2.3. Micro-ondas

### 2.3.1. Introdução ao micro-ondas

As micro-ondas são ondas que não requerem de meio material para se propagarem, pelo que se inserem na definição de ondas eletromagnéticas. As ondas eletromagnéticas podem ser definidas atendendo à sua frequência e comprimento da onda. A frequência de uma onda,  $\nu$ , define-se como número de oscilações que esta realiza num determinado intervalo de tempo, tendo com unidades no sistema internacional o hertz (Hz). O comprimento de onda,  $\lambda$ , é outro parâmetro que a permite definir e designa a distância entre duas cristas ou vales sucessivos, tendo como unidades do sistema de internacional o metro (m).

A gama de frequências das denominadas micro-ondas encontra-se entre os 300 MHz e os 300GHz, cujos comprimentos de onda associados são de 1m a 0,1cm[23]. Esta zona do espectro inclui as frequências UHF, SHF e EHF e também está inserida na zona de aquecimento dielétrico. A frequência de micro-ondas mais utilizada nos fornos para aquecimento é de 2,45 GHz para minimizar as interferências com os serviços de comunicação, tendo eficiências médias de 80% [24].

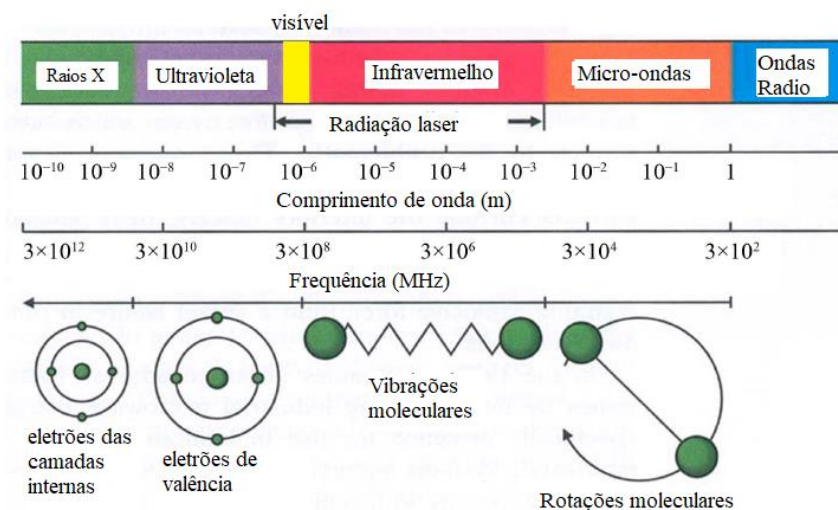


Figura 6: Espectro eletromagnético [25].

### 2.3.2. Aspectos teóricos da irradiação por micro-ondas

A interação das partículas com a radiação de micro-ondas depende da frequência que lhes é irradiada e das suas propriedades, havendo variação de comportamento se estas são condutoras ou dielétricos. O modo de associar as propriedades do material com o seu comportamento perante a radiação surge o conceito de constante dielétrica do material, que sendo complexa é composta por duas partes uma real relacionada com a capacidade de armazenar energia por parte do material,  $\epsilon'$ , e outra imaginária relacionada com a capacidade do material de transformar dita energia na forma de calor,  $\epsilon''$ .

A relação existente entre o calor gerado e a energia armazenada é estabelecida pelo fator de dissipação,  $\tan(\delta)$ , sendo este obtido pela Equação 6. Tendo em atenção este fator, se este for superior a 0,1 o material é considerado absorvente e capaz de aquecer rapidamente, em caso contrário o material será considerado transmissor de micro-ondas. [26]

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (6)$$

Outro conceito associado à interação dos materiais com as micro-ondas é a profundidade de penetração que, segundo a literatura, é inversamente proporcional ao fator de dissipação [26].

A aplicação do campo eletromagnético sobre as partículas pode provocar um deslocamento das cargas sobre as moléculas apolares, polarização, originando dipolos induzidos. No caso das moléculas polares, como a água, que já constitui um dipolo permanente, estas tendem a orientar-se no sentido do campo elétrico. Os mecanismos de geração de calor no reator de micro-ondas mais destacados são a polarização dipolar e a condução iónica [25].

A alternância dos polos positivo e negativo no interior do equipamento de micro-ondas induz uma reorientação das moléculas polares cujo atrito com as moléculas que as rodeiam gera energia na forma de calor [27]. Este efeito provoca um aquecimento mais uniforme da matéria, o que contrasta com o aquecimento convencional onde a energia deve atravessar primeiro a superfície para alcançar o interior. Na Figura 7 é mostrado o efeito da irradiação de micro-ondas nas moléculas de água.



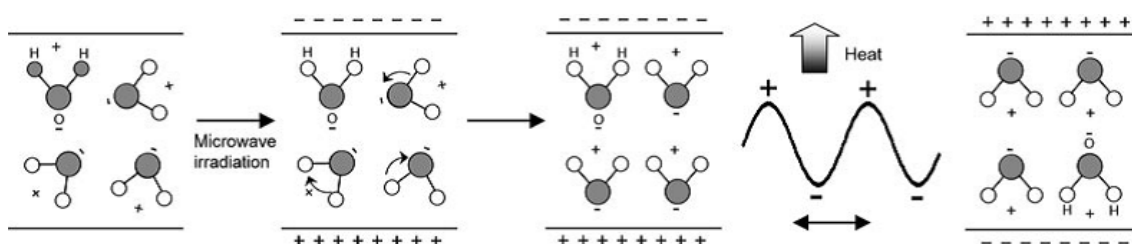


Figura 7: Efeito da irradiação de micro-ondas nas moléculas de água [26].

### 2.3.3. Componentes do reator de micro-ondas

O reator de micro-ondas, possui três constituintes essenciais: um gerador ou transmissor, uma guia de ondas e um aplicador.

O gerador ou transmissor tem a função de converter a corrente elétrica em micro-ondas, este é composto por um tubo de *magnetron*, um solenoide e um transformador.

O *magnetron* cilíndrico consegue gerar frequências de onda de 1 a 40 GHz, possuindo uma eficiência média de 85% [26]. A sua configuração típica é composta por um conjunto de ressonadores cilíndricos seguindo um padrão cilíndrico com um cátodo cilíndrico no eixo. O campo magnético é formado perpendicularmente às cavidades dos ressonadores graças a dois ímãs permanentes, o que provoca uma alteração na trajetória dos elétrons no seu trajeto do cátodo em direção ao ânodo. Esta alteração na trajetória adicionada à interação com os elétrons provoca uma velocidade de fase entre eles, dando lugar a formação de ondas eletromagnéticas no interior das cavidades que são encaminhadas para a guia de ondas através de uma antena. Uma ilustração esquemática do *magnetron* apresenta-se na Figura 8.

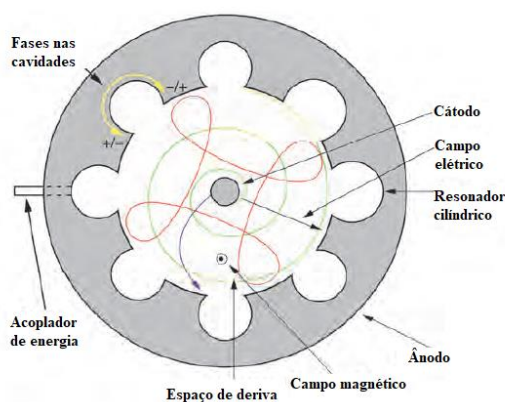


Figura 8: Esquema de funcionamento do *magnetron* [26].

A radiação gerada no *magnetron* chega à câmara do reator através da guia de ondas, que como o seu nome indica, é uma componente do equipamento que serve para conduzir as ondas do gerador para a câmara do reator.

A câmara do reator é a cavidade onde se insere a amostra que será irradiada com as micro-ondas. As ondas incidem e refletem nas paredes metálicas sobrepondo-se em sentido oposto criando assim ondas estacionárias. As ondas estacionárias caracterizam-se por possuir zonas onde a irradiação é nula, conhecidas como nodos (após a irradiação ao material este não liberta calor), e zonas onde a irradiação é máxima, conhecida como antinodos. Para mitigar este efeito, nos fornos de micro-ondas de uso doméstico e de uso laboratorial, estes vêm com uma base giratória ou carrossel de forma a uniformizar o aquecimento, assim como a incorporação de componentes que impedem a formação de ondas estacionárias. A dimensão da câmara é estabelecida em função do comprimento de onda a emitir.

O fenómeno das ondas estacionárias é explorado nos reatores conhecidos como monomodo. Os reatores de micro-ondas monomodo são aqueles onde na câmara do reator um único vaso é irradiado. Este tipo de reatores permite obter elevadas velocidades de aquecimento e a reprodutibilidade dos resultados obtidos [27].

Outro tipo de reatores de micro-ondas existentes são os reatores multimodo, que permitem o aquecimento de vários vasos na câmara de irradiação. Devido à incorporação de um elemento de agitação, como um ventilador, a formação de ondas estacionárias gerada pela reflexão das ondas emitidas sobre a parede da câmara do forno é desta forma anulada, permitindo uma melhor efetividade no aquecimento das amostras. A propagação das ondas em diferentes direções no interior da câmara, no entanto, pode dificultar o controlo do aquecimento no interior do reator [25]. O esquema de funcionamento dos reatores mencionados, encontram-se na Figura 9.

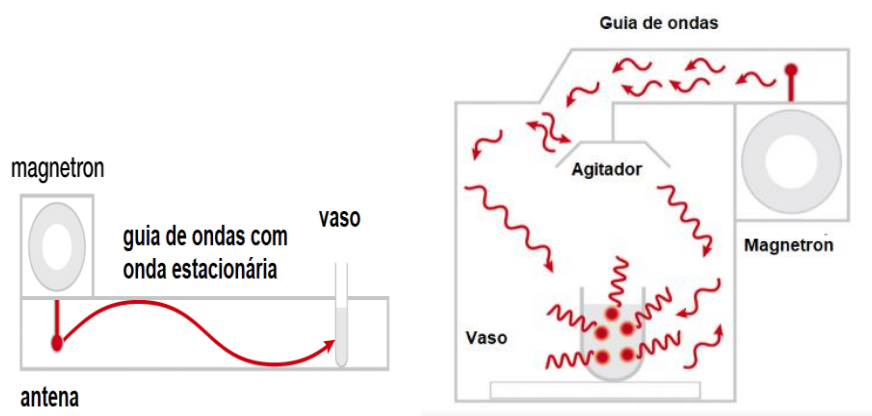


Figura 9: Exemplo de aquecimento de um vaso num reator micro-ondas monomodo (lado esquerdo) e multimodo (lado direito) [28].

### 2.3.4 Reator CEM MARS 5

O reator a partir do qual será realizado o estudo do cozimento kraft é um reator de digestão por micro-ondas MARS 5 (*Microwave Accelerated Reaction System*) da empresa CEM Corporation. Este equipamento é indicado para digestões, dissoluções, hidrólises e secagem de diversos materiais.

O equipamento permite a seleção da potência de operação de 0 a 1200W atingindo os 2450MHz de frequência, contando com um revestimento da cavidade à base de fluoropolímero, uma saída de exaustão de gases, uma base giratória de 355° de sentido alternado e um computador incorporado com memória para 100 programas predefinidos pelo utilizador com mais de cinco etapas cada um [29].

O carrossel existente e os vasos utilizados são os correspondentes ao modelo XP-1500 com capacidade para 100mL composto de TFM® PTFE protegido pelas patentes US 5,427,741 e US 5,369,034. Estes vasos suportam pressões e temperaturas máximas de 800 psi e 300°C respetivamente. Estes vasos tem uma camisa isolante de Teflon®, PFA e compósito, e um módulo de suporte de polypropileno com TFM® [29].

A tampa dos vasos e composta por Teflon® e PFA, e para ser inserida nos vasos de forma a estes suportarem as elevadas pressões devem ser dilatadas de forma a ficar ajustadas às paredes do vaso, utilizando para tal uma prensa dilatadora.

Os vasos estão dotados de um sistema de segurança localizado nas tampas, onde está localizada uma membrana que rompe no caso do vaso atingir a pressão máxima para a

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

qual está desenhada. Nesse caso o equipamento cessa o aquecimento e os gases contidos são expelidos para o exterior através da saída de ventilação. O reator emite um aviso no seu ecrã ao operador alertando do problema surgido e permite-lhe retomar o programa ou reiniciá-lo.

A amostra a irradiar deve ser inserida no vaso para, colocando este no interior da camisa isolante. A tampa, uma vez dilatada na prensa até lograr um diâmetro capaz de criar um ajuste apertado nas paredes do vaso, é aplicada sobre o mesmo, para posteriormente introduzir o vaso no módulo de suporte.

No módulo de suporte é então enroscada a rosca de ventilação, onde previamente se introduziu a membrana de segurança, podendo agora ser colocado na posição correspondente no carrossel do reator de micro-ondas. Os componentes do carrossel encontram-se na Figura 10.

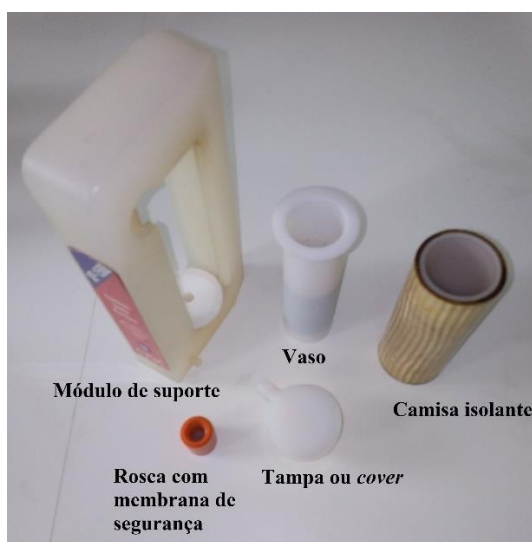


Figura 10:Componentes do vaso digestor XP-1500 e suporte do reator de micro-ondas MARS 5 da CEM Corporation.

Uma vez montado o carrossel com os suporte a utilizar até a um máximo de 12 vasos, insere-se a proteção superior do carrossel e conectam-se os sensores de pressão e temperatura, no encaixe lateral esquerdo e superior da câmara do reator respetivamente. Através da inserção na tampa do vaso de controlo, é permite a adaptação do sensor de pressão e a introdução do sensor de temperatura no interior do vaso com recurso a uma safira para proteção. Os sensores utilizados são o RTP-300 plus, sensor de fibra ótica que pode operar de -40 a 250°C, e o ESP-1500 para a leitura de temperatura e pressão

respetivamente. A posição de encaixe dos sensores, assim como a dos outros componentes existentes no reator encontram-se na Figura 11.

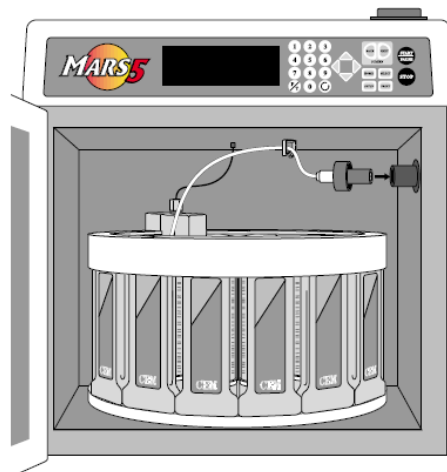


Figura 11: Componentes do reator de micro-ondas MARS 5 da CEM Corporation adaptado para vasos XP- 1500 [29].

### 2.3.5 Potencialidades do reator de micro-ondas no setor da pasta e papel

John Klungness *et al.* no ano de 2002 [30] discutiram a aplicação das micro-ondas para a produção de pastas termomecânicas de *Picea mariana* com o objetivo de as converter num substituto das pastas kraft, tendo-se verificado um incremento das resistências à tração, rasgamento e rebentamento, e uma redução da brancura podendo estar associada à despolimerização da lenhina.

O processo de tratamento termomecânico utilizando micro-ondas foi patenteado em 2004, com a identificação US 2004/0238134 A1 [31].

Torgovnikov e Vinden em 2009 [32] publicaram um artigo onde revelavam as potencialidades da tecnologia de modificação de madeira por tratamento com micro-ondas, assim como os avanços realizados até ao momento mostrando aplicações como o tratamento conservante através do favorecimento da impregnação de resinas, a secagem rápida da madeira de folhosas, ou o aumento da permeabilidade na aparas [33] para a produção de pastas.

O aquecimento por micro-ondas mostra potencial na deslenhificação no cozimento kraft, pois a madeira é impregnada por um solução alcalina, que exposta a um aquecimento pela radiação pode originar a formação de *hot spots* (cuja tradução para

português seria semelhante a pontos quentes) no interior da mesma, libertando as fibras de celulose [27, 34]. Estes “pontos quentes” são gerados pelas diferentes polaridades das moléculas constituintes que por sua vez originam um aquecimento heterogéneo, e a sua rotação e fricção devido à interação com o campo eletromagnético [27].

A utilização do termo *hot spots* é referida por Panthapulakkal *et al.* na publicação de um artigo em 2014 [34], baseado no isolamento de xilanas de madeira de bétula mediante hidrólise alcalina, onde comparam o aquecimento convencional com o tratamento por micro-ondas, verificando-se um incremento na velocidade de dissolução das xilanas quando submetidas ao tratamento de micro-ondas. Outro estudo relacionado com o isolamento de hemiceluloses da celulose foi o realizado por Liu *et al.* em 2018 [35] onde verificaram um incremento no teor de celulose de pasta kraft de madeira folhosa, através de um pré-tratamento alcalino com micro-ondas integrado para a separação da celulose das hemiceluloses, assim como uma promoção da penetração da solução alcalina nas fibras. Estudaram a variação da concentração de NaOH (0% a 4%) a temperaturas de 50°C e 80°C, e também o efeito posterior à refinação.

Song e Liu em 2013 [36], utilizaram a radiação por micro-ondas para simular um cozimento sulfato de soda-antraquinona a partir de palha de trigo com a finalidade de estudar a cinética da deslenhificação desta matéria-prima que é uma das fontes de produção de pasta no mercado chinês. Um estudo semelhante foi realizado por Almeida *et al.* no ano de 2015 quando publicaram um artigo sobre a cinética da deslenhificação de madeira de *Acacia mangium*, *Acer rubrum*, *E. benthamii*, *E. globulus*, *E. nitens* e *Pineas tadea* com aptidão papeleira para melhorar a sua utilização nos processos de cozimento e também no âmbito de biorrefinaria. Neste artigo estudaram também a relação existente entre a cinética da deslenhificação e a proporção das unidades siringilo e guaiacilo na lenhina das diferentes espécies, obtendo como resultados uma relação linear entre a razão de unidades S/G com as constantes cinéticas de deslenhificação da fase *bulk* e com as energias de ativação da mesma fase [12].

Existem também estudos realizados na área da biorrefinaria onde se estuda o efeito da irradiação por micro-ondas para a obtenção de monossacarídeos. Fan *et al.* no ano de 2013 [37] investigaram a interação da radiação de micro-ondas na despolimerização hidrotérmica de celulose microcristalina (MC) numa gama de temperaturas de 150 a 270°C, comparando os resultados pelo procedimento de aquecimento convencional e analisando os monossacarídeos formados por diferentes técnicas analíticas. Em

acréscimo foi também proposto um mecanismo para a interação das micro-ondas e a celulose MC na despolimerização. Foi realizada também a análise da influência do grau de cristalinidade da celulose na produção de glucose. Como resultado verificou-se um rendimento em glucose extraída acima do procedimento convencional para temperaturas de hidrólise superiores a 180°C.

Existe também literatura sobre a degradação de lenhina utilizando micro-ondas visando a produção de compostos de valor acrescentado. O artigo de Dai *et al.* publicado em 2018 [38] estuda a despolimerização de lenhinas de diferente procedências, entre as quais a lenhina do processo kraft, submetidas a irradiação micro-ondas utilizando sulfato de cobre,  $\text{CuSO}_4$ , e peróxido de hidrogénio,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tendo obtido as condições otimizadas de produção de derivados de lenhina de baixo peso molecular como a vanilina, em 7min a 110°C com um equipamento de 80W de potência.

A simulação de cozimento kraft em micro-ondas à escala laboratorial requer para análise de uma quantidade de amostra inferior a 10g por vaso [39], e menor dimensão da fração da madeira a usar, o que não implicaria o abate da árvore da espécie em estudo. O cozimento realizado, tendo em conta a irradiação de micro-ondas e a quantidade de amostra, terá uma duração inferior, e em caso de ser necessário o estudo das propriedades de pastas produzidas a partir de diferentes espécies, ou misturas, este poderia ser realizado em simultâneo.

No reator de micro-ondas em estudo, o CEM MARS 5, sendo um reator multimodo com um carrossel com 12 vasos XP-1500, as condições de pressão e temperatura serem tomadas no vaso de controlo, as condições dos restantes vasos não são analisadas.

A espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) é outra técnica de análise que se tem desenvolvido na atualidade como um método rápido, simples, não destrutivo, para estimação de composição da madeira e de propriedades da pasta[40–42].

A radiação infravermelha é emitida numa gama de comprimentos de onda que abrange de 780 a 2500nm do espectro eletromagnético que é absorvida pelas moléculas provocando alterações na energia vibracional das mesmas. Esta região do espectro infravermelho é de particular utilidade na detecção de grupos funcionais, como o C-H, O-H, ou N-H. A interpretação desta região é complexa devido à sobreposição de banda [40].

A sua análise quantitativa provém de aproximações estatísticas. Para que os valores previstos pela espectroscopia de infravermelho próximo correspondam com os dados

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

obtidos experimentalmente, estes devem ser ajustados por um método de calibração, o qual requer de um número considerável de amostras para ser robusto, pelo menos entre 20 a 50 [41], as quais devem ser analisadas pelo equipamento e pelo método convencional. Este facto implica a elaboração de um modelo de calibração robusto.

O NIRS tem sido utilizado, por exemplo, na determinação de composição da madeira de espécies como o *E. globulus* [42] ou na estimação do teor de lenhina e rendimento em pasta kraft *E. camaldulensis* [43].

A comparação das potencialidades e desvantagens do micro-ondas e da espectroscopia de infravermelho próximo encontram-se sumarizadas na Tabela 2.

Tabela 2: Tabela comparativa das características do NIRS e do reator de micro-ondas multimodo para a determinação da aptidão ao cozimento da madeira.

	<b>Espetroscopia de infravermelho próximo (NIRS)</b>	<b>Reator de micro-ondas multimodo</b>
<b>Vantagens</b>	Método de análise mais rápido que o cozimento convencional  Método não destrutivo	Cozimento mais rápido que o convencional  Isenção de modelos matemáticos complexos  Versatilidade de condições de amostra  Pode realizar cozimento simultâneo de várias espécies ou misturas
<b>Desvantagens</b>	Requer modelos de calibração baseados num elevado número de amostras  Pouca versatilidade para o estudo de novas espécies ou misturas de espécies não contempladas no modelo  Sensível a humidade e dimensões da amostra	Dificuldade no controlo da temperatura e pressão em cada vaso  Variabilidade consoante o equipamento

Como apresentado na Tabela 2 a simulação de cozimento em micro-ondas apresenta-se como um método mais simples e expedito de obtenção de pastas, com recurso a menor quantidade de reagentes e de madeira.



## 3. Materiais e Métodos

### 3.1. Preparação da madeira

O serrim de madeira de *E. globulus* de origem portuguesa foi preparado a partir de aparas recolhidas da Navigator-Pulp-Aveiro. Foi realizada a classificação granulométrica das aparas utilizando o método de ensaio SCAN-cm 40:88 aproveitando-se a fração recolhida no crivo perfurado de 7mm de diâmetro e passo triangular de 8 mm para a realização do cozimento em digestor rotativo

A madeira foi moída num destroçador *SM 100* da marca RETSCH, e posteriormente crivada com o auxílio do agitador de peneiros *AS 200 Control Comfort* da marca RETSCH. A partir da crivagem realizada foram isoladas para a sua posterior caracterização as frações 40-60 mesh (425µm-250µm).

A humidade da fração de serrim recolhida foi realizada segundo a Norma ISO 3130-1975(F).

### 3.2. Caracterização química da madeira e pasta

#### 3.2.1. Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado gravimetricamente após a calcinação da amostra numa mufla a uma temperatura de  $525\pm 25^{\circ}\text{C}$  durante 60min, segundo a Norma Tappi T211 om-93.

#### 3.2.2. Determinação de compostos extratáveis

A determinação do teor de extratáveis foi efetuado através da extração com etanol/tolueno da fração 40-60 mesh após atingir humidade de equilíbrio à temperatura ambiente, seguindo um procedimento interno baseado na Norma T204 om. Foram realizadas duas extrações em simultâneo e foram colocados cerca de 5,0g de madeira ou 2,0g de pasta em cada soxhlet de 100mL de capacidade e 250mL de solução de etanol/tolueno na razão de 1:2 (V/V) em cada extração. A extração ocorreu durante cerca de 5 horas com um número mínimo de 24 ciclos de extração.

O extrato contido dentro de um balão de destilação previamente pesado foi colocado a evaporar e colocado no exsicador. A quantidade de extratáveis foi determinada por

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

---

gravimetria. O extraído foi filtrado num funil de Büchner e lavado com etanol quente, até total remoção de tolueno, e seco à temperatura ambiente. A amostra extraída foi assim utilizada para a determinação dos teores de lenhinas, celulose pelo método de Kürshner-Hoffer e pentosanas. A determinação do teor de humidade foi realizada seguindo o mesmo procedimento da determinação no serrim.

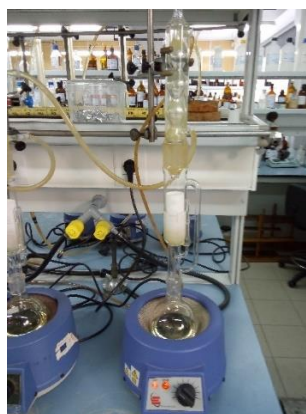


Figura 12: Esquema de montagem para a extração com etanol/tolueno.

#### 3.2.3. Determinação de pentosanas

O teor de pentosanas foi determinado de acordo com o procedimento interno baseado na Norma T223 cm. Pesou-se cerca de 0,3g de madeira seca e livre de extratáveis ou de 0,5g a 1g no caso de pasta. De seguida introduziu-se a amostra no do balão de destilação de 500mL e juntou-se 20g de NaCl, 100mL de HCl 3,85N e alguns reguladores de ebulição. Colocou-se 250mL de HCl 3.85N no funil de carga, iniciou-se o aquecimento para iniciar a destilação do ácido e regulou-se a torneira do funil de carga para aproximadamente o mesmo caudal do destilado, tentando manter o volume de 100mL dentro do balão. O destilado foi recolhido num balão volumétrico de 250mL imerso num banho de gelo. A destilação teve uma duração aproximada de 90min, durante os quais se recolheram  $225 \pm 10$  mL de destilado. O volume de destilado foi perfeito com HCl 3,85N até à marca dos 250mL uma vez atingida a temperatura de 20°C.

Para efetuar a leitura das absorvências foram necessárias diluições do destilado nas proporções 1:5, e 1:2 tendo como volume final 50mL. Após as diluições foram pipetados 5mL do destilado diluído para um balão volumétrico de 50mL, aos quais foram adicionados 25mL de reagente orcinol-férrico, sendo o balão colocado num banho termostático de  $25 \pm 1$ °C durante  $60 \pm 5$  min. Perfez-se o volume com etanol 96%

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

---

ou superior e colocou-se novamente no banho mais  $60\pm 5$ min. Após o tempo estipulado, registou-se a absorvência da solução, a 630nm, a qual deve estar compreendida entre 0,1 e 0,8 (80% a 15% da transmitância). A comparação foi feita com um ensaio em branco constituído por 5,00mL de HCl 3,85N em vez do destilado e sujeito ao igual tratamento. Para poder relacionar a absorvência da solução com a massa de pentosanas, neste caso xilanas, foi necessária previamente a realização de uma reta de calibração utilizando a xilose como padrão. A conversão a xilanas de xilose utilizada foi uma relação de 0,88.



Figura 13: Instalação de determinação de pentosanas.

#### 3.2.4. Remoção de polifenóis

A remoção de polifenóis é importante pois a sua existência pode influenciar a determinação de lenhina existente. Após a extração com etanol:tolueno 1:2 (V/V) geralmente existe uma percentagem de compostos extratáveis que não é removida da amostra [2].

A extração foi levada a cabo com recurso a uma extração de NaOH 0,3% (m/V). A 3,0g de amostra livre de extratáveis foram adicionados 60mL da solução alcalina, e esta permaneceu durante 1 hora numa destilação em refluxo sob atmosfera de azoto. Finalizada a extração a amostra foi lavada com água destilada até pH neutro e seca a 50-60°C durante 12 horas.

O esquema de montagem da extração encontra-se na Figura 14.



Figura 14: Esquema de montagem da extração alcalina com NaOH 0,3% (m/V).

#### 3.2.5. Determinação de lenhina insolúvel

O teor de lenhina insolúvel, também designada lenhina Klason, foi determinado de acordo com o procedimento interno baseado na Norma Tappi T222 om-88. Para tal pesou-se 1g de serradura seca isenta de extratáveis para um copo onde lhe foram adicionados 20mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% (m/m), deixando a amostra macerar durante 2,5h. De seguida verteu-se o conteúdo do copo para um balão de fundo redondo e fez-se o volume até 300mL com água destilada. O balão foi deixado em refluxo durante outras 2,5h na instalação apresentada na Figura 15. Após o refluxo, a amostra foi filtrada e lavada com água destilada quente até pH neutro, sendo o resíduo retido no cadinho filtrante G3 (previamente seco) a lenhina insolúvel presente na amostra inicial. O teor de lenhina insolúvel foi determinado por gravimetria. O filtrado foi utilizado para a determinação de lenhina solúvel.

Para a determinação de lenhina insolúvel no caso da pasta a massa de amostra utilizada foi de 2,0g de amostra seca.

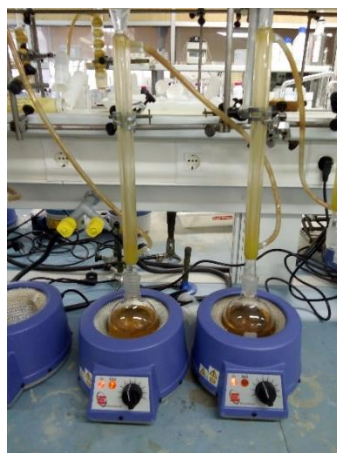


Figura 15: Instalação de refluxo

### 3.2.6. Determinação de lenhina solúvel em ácido

A lenhina solúvel foi determinada através do método espectrofotométrico seguindo a Norma Tappi um 250. Do filtrado diluído a um volume de 1000mL retirou-se uma alíquota de 15mL e ajustou-se o pH com NaOH 9M até um valor de pH entre 9 e 10. Adicionou-se 50 mg de NaBH<sub>4</sub> e colocou-se a solução num lugar escuro durante 20min. Após esse tempo, acidificou-se a solução com ácido sulfúrico 9M até pH inferior a 2. Por fim dilui-se a solução com água destilada até 25mL e efetuou-se a leitura da absorvência a 280nm com célula de distância a percorrer pela onda de 10mm, sendo a concentração calculada pela Lei de Lambert-Beer, Equação 7. A solução de ácido sulfúrico 1,8% foi utilizada como branco e sujeita ao mesmo tratamento das amostras. A lenhina solúvel foi calculada a partir da Equação 8 tendo em conta, o volume diluído da amostra,  $V_{amostra}$ , o volume da última diluição  $V_{diluição}$  e a massa de amostra seca.

$$Abs = c \times \varepsilon \times l \quad (7)$$

$$lenhina\ solúvel = \frac{V_{diluição} \times c}{V_{amostra} \times m_{amostra\ seca}} \times Ke \times 100 \quad (8)$$

Onde o coeficiente de expansão em solvente orgânico ( $Ke$ ) é de 0.95, o percurso ótico ( $l$ ) é expresso em cm, e a absorvidade específica ( $\varepsilon$ ) é expressa em g/cm.

#### 3.2.7. Determinação do teor de Celulose

O teor de celulose foi determinado pelo método de isolamento da celulose de Kürshner-Hoffer, onde se fez a destilação em refluxo de 2g de amostra seca em 50,0mL de solução de etanol: HNO<sub>3</sub> 1:5 V/V durante 3h removendo a cada hora de refluxo, o sobrenadante e adicionando novamente outros 50,0mL da mesma solução. O sobrenadante recolhido, assim como o resíduo insolúvel, foi filtrado em cadinho de vidro G2, lavado com H<sub>2</sub>O quente e seco para determinação gravimétrica.

A determinação do teor de celulose também foi realizada a partir da leitura no cromatógrafo iônico Thermo Scientific com coluna Dionex CarboPac SA10-4 $\mu$ m de 250mm e pré-coluna Dionex CarboPac SA10-4 $\mu$ m de 50mm, utilizando como eluente KOH 1mM com caudal de 0,25 mL/min e funcionando a uma temperatura de 30°C. Foi realizada a diluição de 1:70 do hidrolisado proveniente da determinação de lenhina solúvel em ácido e foi-lhe adicionado Fucose como padrão interno para a leitura no cromatógrafo iônico. A massa de celulose presente na amostra foi obtida a partir da glucose detetada no cromatograma utilizando uma relação de 0,9.

#### 3.3. Simulação de cozimento em micro-ondas

Para realizar a simulação de cozimento em micro-ondas, pesou-se a massa correspondente a 5 g de serrim seco em cada um dos 12 vasos de teflon do carrossel do micro-ondas. Uma vez adicionada a amostra, considerando uma razão massa de amostra e volume de licor branco de 10 suficiente para uma boa impregnação, adicionaram-se 50 mL de licor branco composto por NaOH, Na<sub>2</sub>S e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> numa proporção adequada para a realização dos estudos tentando obter um valor de índice kappa (IK) após o cozimento próximo de 16. Após a adição do licor e para eliminar o ar presente serrim os vasos foram submetidos durante 10 min a ultrassons.

Para colocar os vasos no carrossel do micro-ondas primeiro foi necessário colocar-lhes a sua respetiva camisa isolante e a tampa devidamente dilatada para suportar as condições de pressão durante o cozimento. Como medidas de segurança após a introdução de cada vaso encamisado no seu suporte individual a este foi-lhe enroscado um dispositivo de segurança dotado de uma membrana, que em caso de excesso de pressão permite a libertação deste excesso. Ao vaso de referência, a partir do qual serão

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

ajustadas e registadas as condições do cozimento foi inserido através da sua tampa um sensor de temperatura e outro de pressão, em vez do dispositivo de segurança.

Inseridos todos os vasos no carrossel e tendo criado um método no software existente no micro-ondas CEM MARS 5, considerando rampa de aquecimento, duração e temperatura patamar de cozimento e rampa de arrefecimento, iniciou-se o cozimento kraft simulado. Pelas características do equipamento, nomeadamente à rotação de 355° e a rotação ser realizada no sentido direto e inverso, para analisar a influência da posição no carrossel cada vaso foi analisado em separado.

Após o cozimento e o arrefecimento do equipamento, que consiste essencialmente na diminuição da pressão no interior dos vasos através da rotação na ausência de irradiação, os vasos foram colocados num recipiente com água fria para prosseguir o arrefecimento.

Posteriormente as roscas de segurança foram retiradas numa hotte e o licor negro foi separado das fibras sob vácuo. Após uma primeira lavagem com água desmineralizada, as fibras cozidas foram desintegradas em 200mL de água. A pasta desintegrada foi então vertida num funil filtrante de porosidade 1 ou superior para a sua filtragem e segunda lavagem com água desmineralizada até a obtenção de pH neutro.

A pasta lavada de cada vaso foi retirada do funil filtrante para o seu posterior estudo da aptidão ao cozimento. O procedimento mostra-se de maneira esquemática seguidamente na Figura 16.

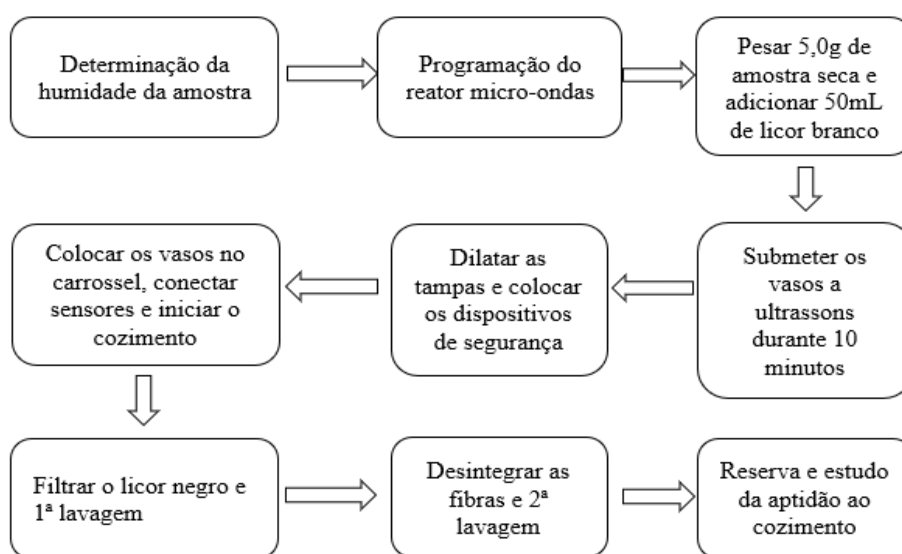


Figura 16: Procedimento simplificado do processo de cozimento em micro-ondas.

#### 3.4. Cozimento em digestor rotativo

No cozimento realizado foram utilizados 4 digestores em simultâneo num equipamento da marca APINEQ com onde foram utilizados 200g secos de aparas para 700mL de licor branco com uma atividade de 90% e um índice sulfureto de 28%. Os efeitos no rendimento em pasta e no Índice Kappa foram estudados com a relação de alcali ativo e peso de madeira seca de 150 a 220  $\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ .

O cozimento teve uma duração total de 197min, dos quais 137min foram destinados ao aquecimento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  e os restantes ao patamar de  $160^\circ\text{C}$  estabelecido. De seguida a pasta de cada digestor foi filtrada para a remoção e análise do respetivo licor negro residual, desintegrada lavada e depurada para ser analisada posteriormente.



Figura 17: Digestor rotativo utilizado

#### 3.5. Aptidão ao cozimento da pasta

O rendimento total do cozimento, RT, foi obtido por gravimetria atendendo à diferença de massas entre o serrim seco e as fibras secas resultantes.

O índice kappa é um método indireto de determinação da lenhina na pasta, sendo definido como o volume em mililitros de  $\text{KMnO}_4$  0,020M consumidos por grama de amostra seca nas condições específicas do método.

A determinação do IK, foi realizada tendo como base as Normas NP 3186, ISO 302, ISO 32060, ISO 7213 e ISO 638 para uma gama de valores de 5 a 100. Nesta determinação a pasta, cuja massa seca foi ajustada perspetivando um valor de IK entre 10 e 20, foi desintegrada em 800mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada inserida num banho termostático



de  $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . 100mL de  $\text{KMnO}_4$  0,020 M foram misturados com 100mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,0 M, sendo a mistura adicionada à suspensão de pasta após se encontrarem à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Após um tempo de reação de  $10,0\text{min} \pm 15\text{s}$  a reação foi terminada pela adição de 20mL de KI 166g/L. De seguida realizou-se a titulação do iodo livre na solução com recurso a  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,2000 \pm 0,0005\text{M}$  utilizando cozimento de amido 2g/L para detecção do ponto de viragem.

A obtenção do valor do IK, envolve o conhecimento do volume gasto pelo titulante na análise do branco, e da pasta, da concentração de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  utilizado, de um fator corretivo para 50% de consumo de  $\text{KMnO}_4$ , e da massa de pasta seca.

Para o caso do micro-ondas, devido à pequena quantidade de pasta obtida, tendo em consideração os 5,0g de serrim seco e a análise vaso a vaso, recorreu-se a uma redução das quantidades de reagentes utilizados para um quarto.

Nas secções B.4 do Anexo B e no Anexo C encontram-se o procedimento de cálculo e as tabelas do fator corretivo consultadas.

## 3.6. Determinação da alcalinidade do licor

### 3.6.1. Determinação da alcalinidade do licor branco

A determinação da alcalinidade do licor branco a aplicar no cozimento é conseguida a partir do teste ABC, determinando-se assim o alcali efetivo, AE, o alcali ativo, AA e o alcali total, AT através dos volumes de titulante consumido nos três pontos de viragem estabelecidos.

Para a realização do teste ABC, foram pipetados 5,00mL do licor branco previamente preparado contendo NaOH,  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , tendo em consideração possíveis recirculações deste último pela não conversão completa em NaOH na fase caustificação a nível industrial, aos quais lhe foram adicionados 50,0mL de água destilada e 25mL de uma solução de  $\text{BaCl}_2$  10% para a precipitação dos carbonatos presentes. A titulação da solução resultante realizou-se utilizando como titulante uma solução de HCl 0,5N e fenolftaleína como indicador. Este teste é conhecido como teste A e o volume consumido pode relacionar-se com o alcali efetivo do licor.

De seguida para a realização do teste B adicionou-se à solução anteriormente titulada, 5,00mL de formaldeído 40% com a intenção de complexar os iões  $\text{HS}^-$ . A

solução adquirirá novamente uma cor rosa, fruto do incremento do pH, e o volume gasto do mesmo titulante será relacionado com o alcali ativo do licor branco preparado.

Para a determinação do alcali total da solução prosseguiu-se a titulação, teste C, com a adição de umas gotas de laranja de metilo como indicador, para solubilizar novamente os carbonatos.

Na secção B.1 do Anexo B apresentam-se as equações e os cálculos da determinação do licor branco.

#### 3.6.2. Determinação da alcalinidade residual

A determinação da alcalinidade do licor negro, licor residual após o cozimento kraft, foi realizada segundo um procedimento interno do RAIZ tendo como base a NormaTappi 625 cm, ao qual se realizou uma adaptação para a leitura do alcali efetivo residual. Esta adaptação teve como base o procedimento de M. Carvalho em 1999 [44].

Após o cozimento kraft e recolha do licor negro resultante, são recolhidos com precisão 50,00mL do licor negro para uma proveta munida de rolha aos quais se adicionam 100mL de BaCl<sub>2</sub> 10% (m/V), para precipitação de carbonatos, e perfaz-se o volume de 500mL com H<sub>2</sub>O.

A determinação do alcali ativo residual provém da titulação de 50,00mL do líquido sobrenadante da proveta.

Após a diminuição do pH até aproximadamente 9,3 mediante titulação com HCl 0,5N, o volume consumido de titulante foi registado e adicionou-se a este sobrenadante 5,00mL de formaldeído 37%, aguardou-se até à estabilização do novo pH. De seguida prosseguiu-se a titulação até um pH próximo de 8,3 e registou-se o novo volume. Os volumes obtidos encontram-se relacionados com o alcali efetivo residual, AEr, e o alcali ativo residual, AAr.

Os cálculos para determinar a alcalinidade ativa residual encontram-se na secção B.3 no Anexo B.

## 4. Análise e discussão de resultados

### 4.1. Caracterização química da madeira

A madeira de *E. globulus* de origem nacional foi fornecida para o estudo apresentado na forma de aparas crivadas da unidade Navigator-Pulp-Aveiro e foram novamente trituradas e crivadas até se obter a fração de serrim com granulometria de 425 a 250 $\mu$ m (40-60 mesh).

Após a determinação do teor de humidade do serrim iniciou-se a caracterização do mesmo pela extração com etanol/tolueno 1:2 (V/V) para a determinação do teor de extratáveis, sendo a massa extraída utilizada para as determinações dos teores de lenhina, pentosanas e celulose por cromatografia iónica. Para a determinação das lenhinas insolúvel (ou lenhina de Klason) e solúvel em ácido, realizou-se uma pré-extração alcalina com NaOH 0,3% (m/V) para a remoção de polifenóis com a finalidade de estes não interferirem na determinação do teor de lenhina. A caracterização química da amostra apresenta-se na Tabela 3.

Tabela 3: Caracterização química da madeira de *E. globulus* nacional em estudo.

<b>Parâmetro</b>	<b><i>E. globulus</i> nacional %(m/m)</b>
<b>Cinzas</b>	0,5
<b>Extratáveis etanol/tolueno 1:2 (V/V)</b>	1,8
<b>Celulose</b>	
<b>Krüschner-Hoffer</b>	46,1
<b>Cromatografia iónica*</b>	52,6
<b>Lenhina total*</b>	22,1
<b>Lenhina de Klason</b>	20,9
<b>Lenhina solúvel</b>	1,2
<b>Pentosanas</b>	20,1

\*Pré-extraída com NaOH 0,3% (m/V)

Como é possível observar na Tabela 3 a madeira de *E. globulus* nacional é constituída maioritariamente por celulose, seguida de lenhina e pentosanas. No entanto, o valor obtido por estudos realizados, apresentados na bibliografia, apontam para teores de celulose superiores como 50,0% apresentados por Evtuguin *et al.* em 2007 [45] ou os 52,3% procedente de valores compilados pelo instituto de investigação RAIZ para *E.*

*globulus* nacional (ver Tabela 1). A determinação da celulose ainda foi testada por um segundo método recorrendo à análise do hidrolisado obtido a partir da determinação de lenhina de Klason (com extração prévia com NaOH 0,3% (m/V)). O valor obtido após a relação da glucose e a celulose foi de 52,6%, assumindo a não existência de perdas durante a pré-extração. Deste modo, o ensaio de determinação de celulose por isolamento Kürschner-Hoffer deveria ser repetido para validar o teor de celulose existente na madeira de *E. globulus* nacional.

O teor de lenhina foi determinado também sem recorrer à extração com NaOH 0,3% (m/V), tendo-se verificado uma diminuição da lenhina de Klason dos 21,8% sem pré-extração alcalina para 20,9% na madeira após a pré-extração. Este facto pode estar relacionado com a remoção de compostos polifenólicos, como é o caso dos taninos, que podendo não ser hidrolisáveis em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% (m/m), podem depositar-se sobre a lenhina após a filtração, provocando um desvio positivo no seu teor na madeira. O efeito da pré-extração alcalina não afetou significativamente a lenhina solúvel em ácido, tendo diminuído de 1,4% para 1,2%.

Os taninos são compostos polifenólicos presentes na madeira das espécies do género *Eucalyptus* [2]. Para o caso da espécie *E. globulus*, segundo um estudo realizado por Cadahía *et al.* no ano 1997, quando comparada com o *E.camaldulensis* e *E. rudis* ambos provenientes da península ibérica, esta possuía maior concentração de elagitaninos [46].

Os restantes componentes encontram-se próximos dos valores da Tabela 1 para a espécie *E.globulus* nacional.

#### 4.2. Cozimento de referência

O cozimento kraft da madeira de *E. globulus* nacional realizado no digestor descontínuo rotativo, foi utilizado como referência e ponto de comparação para a aptidão ao cozimento e para as propriedades da pasta obtida, nos cozimentos realizados em micro-ondas. Os valores obtidos após o cozimento encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados de aptidão ao cozimento da madeira em estudo no digestor rotativo.

<b>AA/PM</b> (gNa <sub>2</sub> O/kgmadeira)	<b>220</b>	<b>190</b>	<b>170</b>	<b>150</b>
<b>RT (%)</b>	51,2	52,2	53,6	55,0
<b>RD (%)</b>	51,1	51,9	53,1	53,9
<b>Incozidos (%)</b>	0,1	0,4	0,5	1,1
<b>IK</b>	12,9	15,4	17,7	21,4
<b>AEr (gNa<sub>2</sub>O/L)</b>	15,7	9,6	7,0	1,9
<b>AAr</b> (gNa <sub>2</sub> O/L)	19,9	12,9	9,2	2,1

Os resultados dos cozimentos apresentados na Tabela 4 mostram que uma maior carga alcalina aplicada às aparas permite obter um menor teor de incozidos, e rendimentos depurados inferiores. O facto da diminuição do teor de incozidos de 1,1% a 150 gNa<sub>2</sub>O/kgmadeira para 0,1% a 220 gNa<sub>2</sub>O/kgmadeira está relacionado com a presença de mais iões OH<sup>-</sup> e HS<sup>-</sup> em solução, aumentando o pH do licor e permitindo uma maior deslenhificação das aparas. Outro facto importante também é a redução dos rendimentos total e depurado da pasta, RT e RD, com o incremento da alcalinidade ativa, pois durante o cozimento não só se remove a lenhina das fibras, mas também ocorre remoção de outros compostos como os polissacarídeos, nomeadamente hemiceluloses [9]. Apenas 25 a 30% da carga alcalina subministrada ao cozimento é destinada para a remoção de lenhina, pois de 60 a 70% é destinada à neutralização dos ácidos formados na degradação dos polissacarídeos e os restantes 10% para a neutralização de ácidos libertados pela madeira como o ácido acético [1, 9].

A obtenção de RT e RD superiores a 51% para as pastas utilizando diferentes alcalinidades ativas, sendo estas maioritariamente compostas por celulose e sabendo que esta também sofre degradação durante o cozimento, poderia indicar que o teor de celulose seja superior ao obtido experimentalmente pelo isolamento de Kürschner-Hoffer.

O efeito da alcalinidade ativa na deslenhificação pode ser conferido pelos valores de IK obtidos para cada cozimento. Para um AA/PM de 220 gNa<sub>2</sub>O/kgmadeira e 150

#### 4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

---

$\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ , os valores de IK de 12,9 e 21,4 permitem concluir que a remoção de lenhina foi superior para condições mais severas (maior carga alcalina) de cozimento.

Em relação aos valores de alcali efetivo residual (AER) e alcali ativo residual (AAR), estes apresentam também um decréscimo com a redução da carga alcalina subministrada ao processo, pois para uma maior AAR, e conseqüentemente AER, maior a concentração residual de  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{NaOH}$  no licor negro após cozimento.

Relativamente ao pH residual, esta tendência também se verifica, pois, tendo registado o valor do sobrenadante do licor negro após adição de  $\text{BaCl}_2$  em excesso, este variou de pH 12,4 para o AA/PM de  $220\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$  para 11,4 no caso de  $150\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ . Durante o cozimento os iões  $\text{HS}^-$  e  $\text{OH}^-$  intervêm na solubilização e degradação de compostos existentes nas aparas, reduzindo assim a sua presença no licor. A diminuição de iões em solução, nomeadamente de  $\text{OH}^-$ , provoca uma diminuição no pH da solução [9].

O valor de pH no ensaio com AA/PM de  $150\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$  medido diretamente no licor negro, apresentou um valor de 12,0. Na literatura, este valor é considerado o limite de pH abaixo do qual existe a possibilidade da precipitação de derivados da lenhina sobre as fibras pelo défice de alcalinidade, incrementando assim a presença de lenhina na pasta após o cozimento [9, 47]. Este valor obtido de pH, está de acordo com o IK, pois o AA/PM de  $150\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$  apresenta um pH residual inferior aos restantes, de 12,0, e um IK mais elevado, de 21,4.

O cozimento no digestor rotativo foi utilizado como referência para a posterior comparação com os resultados obtidos através da simulação em micro-ondas, a partir do qual se pretendia determinar as características do licor branco a usar para atingir o IK de valor 16.

Os valores apresentados na Tabela 4, referem que o AA/PM necessário para a obtenção de dito IK, estivesse compreendido entre o 170 e o  $190\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ , pois correspondem a 17,7 e 15,4 de IK, respetivamente. A escolha do AA/PM a utilizar foi então calculada mediante interpolação, o qual para o valor de IK de 16 foi de  $185\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$  utilizando o mesmo IS de 28% e uma ACT de 90%.

O impacto da carga alcalina aplicada ao cozimento no teor de lenhina residual depende também de outros fatores como o tempo e temperatura à qual será realizado o cozimento [9, 22]. O valor de  $185\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$  de AA e um IS de 28% corresponde a

um alcali efetivo, AE, de 15,9% ( $\text{Na}_2\text{O}$  na madeira) o que se encontra entre a gama de valores 11% a 17% para folhosas encontrados na literatura[1, 9].

### 4.3. Cozimento com micro-ondas

#### 4.3.1. Ensaio preliminares e definição do método

Os ensaios preliminares realizados tiveram como finalidade a familiarização do utilizador com o equipamento e da adaptação da logística de cozimento, nomeadamente da desintegração e lavagem da pasta resultante.

Como ponto de partida situou-se a temperatura de cozimento nos  $145^\circ\text{C}$  com duração do patamar de 5min e uma rampa de aquecimento de 12min, pois por ensaios realizados anteriormente a esta dissertação utilizando 4 vasos simétricos, verificou-se que estas seriam as condições que simulavam o típico cozimento kraft em digestor rotativo. Este comportamento afasta-se da simulação realizada por Almeida *et al.*, onde foi possível prolongar o cozimento kraft de *E. globulus* em micro-ondas para o estudo da cinética de deslenhificação com AA de 40% (madeira seca) até 120 minutos a  $150^\circ\text{C}$  [12].

No primeiro ensaio realizado com o carrossel do digestor completo, ou seja, com os 12 vasos a operar, devido ao incremento de matéria a ser irradiada, procedeu-se ao aumento do tempo de exposição à temperatura de patamar para 10min. Após o cozimento, foi verificado que o procedimento de remoção do licor após desintegração dificultava a posterior lavagem da pasta, afetando assim a determinação do teor de lenhina residual através da determinação do IK. A correção efetuada foi o acrescento de uma fase prévia à desintegração, onde seria removido o licor negro sob vácuo e seria realizada uma lavagem, desintegrando assim as fibras após estas serem lavadas.

Tendo realizado o ajuste mencionado na lavagem e recorrendo a um leitor de pH, para assim proceder à lavagem até pH neutro, preparou-se um licor branco com uma alcalinidade próxima dos valores utilizados no cozimento convencional mantendo a atividade de 90% e o índice de sulfureto de 28%.

Nestes ensaios foram detetadas várias limitações metódicas e instrumentais. A primeira limitação surge com as relações de alcali ativo por peso de madeira seca, AA/PM, de 180 e  $190\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ , pois o equipamento não era capaz de realizar a

#### 4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

rampa de aquecimento no tempo desejado para uma temperatura de cozimento de 145°C como é apresentado na Figura 18, inclusive com o aumento da rampa de aquecimento para 15min.

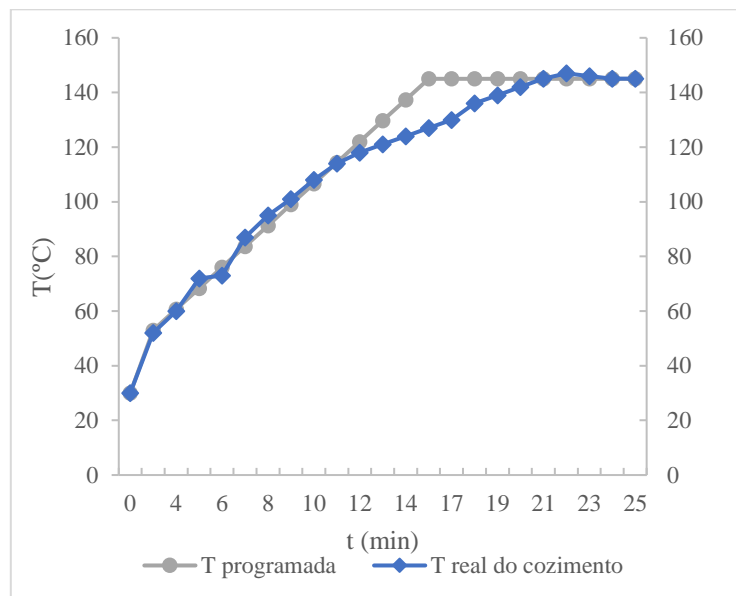


Figura 18: Perfil de pressão e temperatura do cozimento para um licor com AA/PM de 190g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>madeira</sub> e patamar de 145°C.

Na Figura 18 observa-se que na realidade a temperatura do cozimento foi alcançada mais tarde do que o previsto na rampa e consequentemente obtiveram-se fibras com baixo grau de deslenhificação com aspeto de serrim após o cozimento.

A segunda limitação surge como consequência da dimensão da amostra. A granulometria utilizada de 250 a 425µm, dificulta a remoção de matéria não cozida das fibras pelo que este passo não consta no método de obtenção de pasta estabelecido para o estudo. Este fator é uma limitação importante pois não permite obter, no caso da existência de incozidos, o rendimento depurado da pasta e aporta interferências na determinação da lenhina existentes nas mesmas por IK.

O comportamento da digestão vaso a vaso também foi analisado, para tentar detetar alguma relação entre a posição no carrossel e o cozimento resultante nesse digestor. O esperado, através da determinação do rendimento total e do IK, é que estas análises variam com a posição do vaso, devido às características do reator.

A base giratória do reator de micro-ondas ao rodar 355° e inverter o sentido para não danificar os sensores, possibilita que alguns vasos não alcancem determinada zona de



irradiação, o que pode afetar o aquecimento no interior dos vasos, originando respostas diferentes dependendo da posição do carrossel.

O vaso de controlo é um exemplo desta variação na resposta do equipamento, pois em todas as simulações após o cozimento as fibras apresentavam um elevado teor de incozidos detetando-se pela simples observação, que apresentava características muito diferentes dos restantes (o serrim era notório). Na Figura 19 é possível observar a referida diferença nas fibras obtidas.

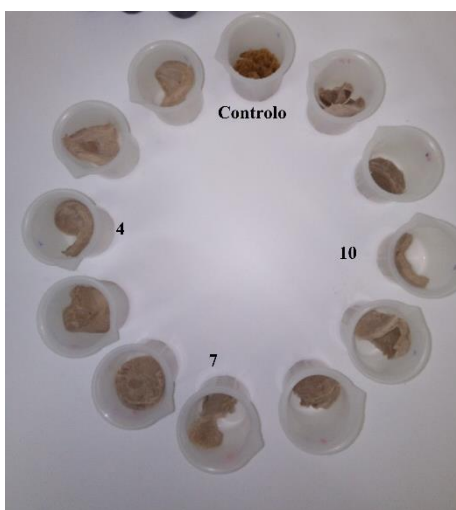


Figura 19: Fotografia das fibras obtidas após o cozimento com AA/PM de 190  $\text{gNa}_2\text{O/kgmadeira}$  a  $150^\circ\text{C}$  durante 10min com 15min de aquecimento.

#### 4.3.2. Cozimento em reator de micro-ondas

Inicialmente o cozimento em micro-ondas a 12 vasos foi efetuado com uma rampa de aquecimento de 15min, ao qual foi acrescido um patamar de 10min de exposição à temperatura de cozimento de  $150^\circ\text{C}$ . Este ensaio originou fibras com rendimento total e IK de 47,9% e 9,5 respetivamente. Estes valores indicam que as condições de cozimento aplicadas ao serrim foram mais agressivas que o desejado para atingir o objetivo de IK de 16 com RT próximos dos obtidos pelo cozimento em digestor rotativo.

Por este motivo e de modo a otimizar o cozimento em micro-ondas foram efetuados novos ensaios onde se estudou a variação do tempo de exposição à temperatura de cozimento, mantendo a rampa de aquecimento de 15min e a variação da alcalinidade ativa do licor branco para alcançar os objetivos definidos neste trabalho.

##### 4.3.2.1. *Variação do tempo de cozimento*

Os resultados de cozimento em micro-ondas com AA de  $185\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$  (valor obtido por interpolação dos dados resultantes dos cozimentos em digestor rotativo), mostraram um grau de deslenhificação superior ao desejado, pois IK médio de 9,5 é 41% inferior ao IK 16, valor que é utilizado industrialmente para o cozimento de madeira de *E. globulus* nacional. A aptidão ao cozimento utilizando esta alcalinidade encontra-se na Tabela 5 da secção 4.3.2.2 e no Anexo A.

O tempo de cozimento é uma das condições operativas do equipamento suscetíveis de ser ajustadas. Tendo em consideração os ensaios preliminares realizados, procedeu-se à redução progressiva do tempo de exposição ao patamar de cozimento, para aproximar os valores da simulação aos rendimentos totais e IK obtidos na interpolação para IK 16.

Realizando uma redução de apenas 30s de exposição (baixando de 10 para 9,5min) ao patamar de cozimento, o rendimento total de cozimento com AA/PM de  $185\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$  (considerando 11 vasos do reator de micro-ondas) aumentou em média de 47,9% para 48,8%. No caso da determinação do IK, este registou em média um incremento no seu valor de 9,5, com 10min de exposição, para 10,2 com a redução de 30s. Este comportamento era esperado, pois uma redução no tempo de cozimento, mantendo as restantes condições operativas proporciona uma menor deslenhificação e degradação de polissacarídeos.

A redução do tempo de cozimento abaixo dos 9,5min, mostrou um comportamento anteriormente observado nos ensaios preliminares onde, o equipamento não era capaz de atingir a temperatura de cozimento de  $150^\circ\text{C}$  na rampa de aquecimento programada, prolongando-se durante o patamar de cozimento. Na Figura 20 encontram-se os perfis de temperatura de cozimento para os diferentes tempos de cozimento programados.

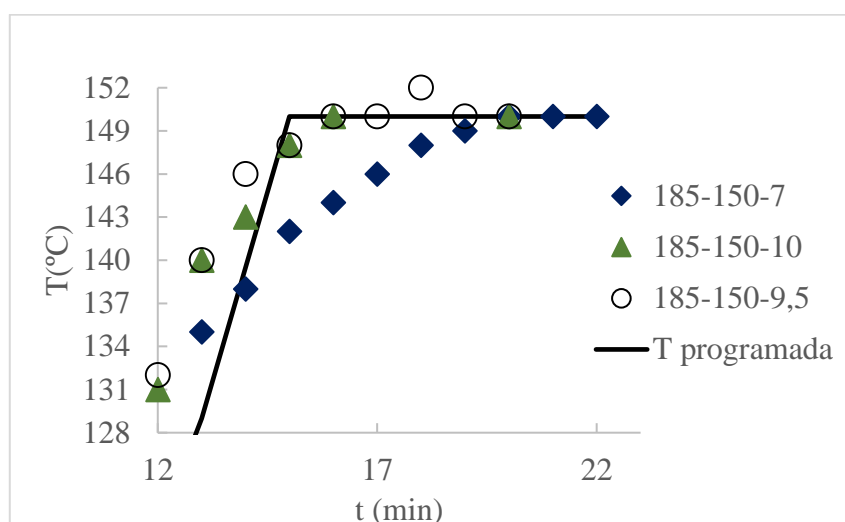


Figura 20: Intervalo de resposta do equipamento (AA/PM em  $\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$  - T patamar em  $^{\circ}\text{C}$ - tempo de patamar em min).

Como é possível observar na Figura 20, para um patamar de cozimento de 7min mantendo os 15min de rampa de aquecimento, o micro-ondas só conseguiu atingir a temperatura de cozimento programada após 5min de estágio no patamar. De modo a ultrapassar esta falta de eficácia no aquecimento, foi estudada a possibilidade de incrementar a rampa de aquecimento. Experimentalmente o verificado, foi que o equipamento possui uma função na qual ajusta a sua velocidade de aquecimento através da irradiação de micro-ondas ou interrupção da mesma, de maneira a tentar cumprir o alcance da temperatura de cozimento no tempo desejado.

As fibras obtidas nos cozimentos realizados com tempo de exposição durante o patamar inferior a 9,5min, apresentaram um grau de deslenhificação muito baixo, encontrando-se em todos os 12 vasos serrim, detetado pela simples observação após as fases de remoção de licor negro, lavagem e desintegração, motivo pelo qual não foi estudada a sua aptidão ao cozimento nestas condições (RT e IK).

#### 4.3.2.2 Variação da alcalinidade do licor branco

Outra variável possível de ajustar para o IK para se aproximar do interpolado para 16 na simulação em micro-ondas, é a relação alcali ativo por peso de madeira seca, mantendo a rampa de aquecimento de 15min e um tempo de exposição à temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$  de 10min. As simulações de cozimento em micro-ondas foram realizadas para 170 e  $190\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ , pois foram os AA dos ensaios efetuados no digestor rotativo,

#### 4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

usados na interpolação para IK 16. Foi também feito um ensaio com AA intermédio entre os dois,  $185\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ .

Após os cozimentos e avaliação da sua aptidão, verificou-se que as fibras possuíam um IK inferior ao desejado pelo que se realizou também um cozimento a  $120\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ , de modo a diminuir o grau de deslenhificação. Os resultados encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados das simulações de cozimento em micro-ondas com as margens de erro para intervalos de confiança, IC a 95% associados.

AA/PM ( $\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ )	RT* (%)	IC 95% RT (margem de erro)	IK*	IC 95% IK (margem de erro)
<b>190</b>	50,1	$\pm 1,9$	8,8	$\pm 0,8$
<b>185</b>	47,9	$\pm 1,2$	9,5	$\pm 0,5$
<b>170</b>	50,6	$\pm 2,1$	10,1	$\pm 0,9$
<b>120</b>	53,3	$\pm 2,4$	28,0	$\pm 5,9$

\* Média de 11 vasos do carrossel.

Como apresentado na Tabela 5, as simulações de cozimento em micro-ondas apresentam RT médios inferiores a 51%, e IK médios até 10,1 para as alcalinidades ativas de 170 e  $190\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ . Estes valores são inferiores aos obtidos no digestor descontínuo rotativo para as mesmas alcalinidades ativas com RT de 52,2 e 53,6% e IK de 15,4 e 17,7 respetivamente. Este comportamento indica que a exposição à radiação de micro-ondas nas condições operativas estabelecidas, permitiu obter uma maior deslenhificação das fibras, detetada a partir da determinação do IK, e conseqüentemente também uma maior degradação de polissacarídeos, aportando assim um decréscimo no RT quando comparado com os valores do digestor rotativo.

A tendência observada com a redução da carga alcalina na simulação de cozimento, é semelhante à registada no cozimento em digestor rotativo, ou seja, um incremento no valor do IK das pastas e conseqüente incremento no RT. Com a redução da carga alcalina do licor, provoca-se uma redução de iões  $\text{OH}^-$  e  $\text{HS}^-$  em solução diminuído assim a capacidade de remoção de lenhina das fibras [9].

#### 4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

---

Os valores obtidos de RT médio para as simulações com 190 e 185g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>madeira</sub>, apresentam um comportamento diferente dos restantes, diminuindo com a redução da alcalinidade ativa, embora os valores de IK apresentam um incremento médio de 0,6, tendência registada em ambas metodologias de cozimento.

Utilizando um AA/PM de 120g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>madeira</sub> é possível observar que o intervalo de confiança a 95% da média dos 11 vasos obteve um valor de 5,9 para um IK médio de 28,0. Este valor de intervalo é superior ao obtido nas simulações com AAs mais elevadas, que não superam a unidade no valor de IK, o que poderá estar associado ao facto dos incozidos não serem removidos durante o processo de desintegração e lavagem das pastas. A matéria incozida, como a designação indica, não sofreu a deslenhificação desejada para as condições processuais possuindo uma composição diferente da pasta, com um teor superior de lenhina. A determinação do IK foi afetada por um incremento de matéria oxidável, o que aportou valores superiores aos que se obteriam se a pasta tivesse sido submetida a um processo de depuração.

Tendo em consideração os intervalos de confiança a 95% considerando os 11 vasos, pois como apresentado na secção 4.3.1, as fibras cozidas dos vasos de referência possuem características distintas, estes mostram um afastamento em relação ao valor médio, margem de erro, entre 1,2 e 2,4% para o RT e valores inferiores à unidade para o IK entre os 170 e os 190g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>madeira</sub>. Estes intervalos obtidos mediante análise estatística, mostram uma proximidade no comportamento dos vasos. No entanto, a margem de erro pode estar associada à variação no campo eletromagnético formado no interior do reator de micro-ondas. Os resultados da aptidão ao cozimento de cada vaso podem ser consultados no Anexo A.

Com os resultados obtidos para ambos cozimentos foi possível relacionar o comportamento do digestor rotativo com o das simulações em reator de micro-ondas, tendo-se verificado, como mostra a Figura 21, uma relação do tipo linear entre as alcalinidades ativas compreendidas entre 170 e 190g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>madeira</sub>.

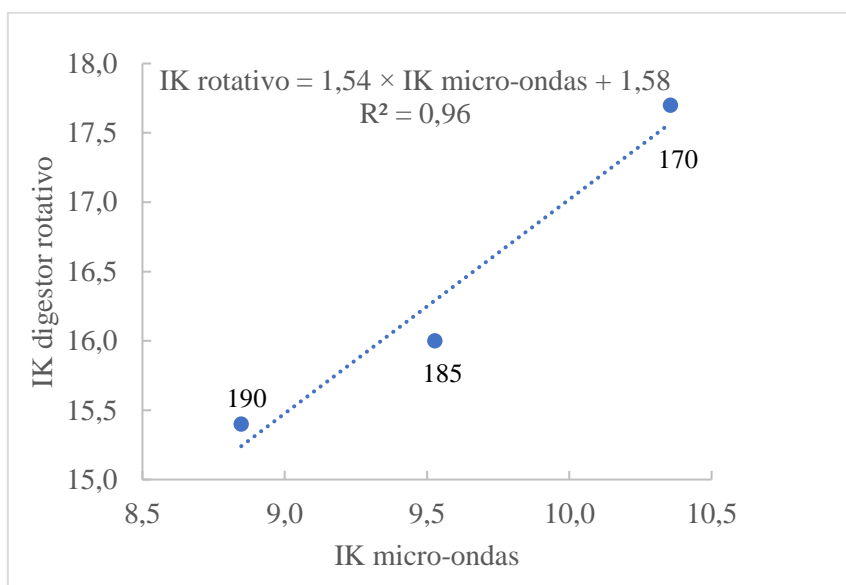


Figura 21: Relação estabelecida entre os IK médios da simulação em micro-ondas e do digestor rotativo (AA/PM em  $\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$  sobre cada ponto).

A relação obtida entre a os IK obtidos para as simulações, tendo em conta o número de cozimentos comparados, apenas 3, era esperado um possível bom ajuste linear com um coeficiente de correlação,  $R^2$ , superior a 0,95. O valor de AA/PM de 185  $\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$  utilizado para o estabelecimento desta relação provêm, do cozimento realizado em reator de micro-ondas e da interpolação a partir dos resultados de IK do digestor rotativo apontando para o valor 16, pelo que o valor exato de IK de cozimento em digestor rotativo não foi determinado. Seriam necessários mais ensaios para estabelecer uma relação mais robusta entre ambas metodologias.

A finalidade da simulação de cozimento em micro-ondas utilizando um AA/PM de  $120\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ , era a obtenção de pastas com IK próximo de 16 tendo em consideração a distância das outras alcalinidades estudadas ao valor de IK nas condições operativas definidas. O valor médio obtido de 28,0 para IK utilizando  $120\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$  de alcalinidade ativa mostrou um afastamento, neste caso por excesso, ao valor desejado. Como estimativa para obter o IK de valor 16 foi realizada uma interpolação linear entre os valores obtidos de IK para as alcalinidades de 170 e  $220\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ , e o valor obtido foi de  $154\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ . Para verificar se esta alcalinidade se aproxima do IK de valor 16 deveria ser realizado o ensaio experimental.

#### 4.4. Pastas convencionais vs. pasta micro-ondas

##### 4.4.1. Caracterização química das pastas

Tendo as condições processuais sido ajustadas, explicadas em mais detalhe na secção 4.3.2., realizou-se o estudo das pastas obtidas por ambos cozimentos de forma a conhecer a sua composição.

Após a obtenção de pasta crua lavada obtida por ambos os cozimentos, as pastas passaram por um processo de extração com etanol/ tolueno 1:2 (V/V), de forma a remover e contabilizar os compostos extratáveis presentes como ceras, gorduras, ácidos gordos, resinas, compostos fenólicos, além de compostos de baixo peso molecular e sais.

A pasta extraída foi então utilizada para a determinação dos teores de pentosanas e de lenhinas (solúvel e de Klason) presentes à semelhança do realizado na caracterização do serrim.

Tendo em conta a sua aptidão ao cozimento, as pastas caracterizadas foram as obtidas durante os cozimentos com AA/PM de 170 e 190g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>madeira</sub> no digestor rotativo, e usadas na interpolação do RT para IK de 16, e as pastas obtidas por simulações de cozimento em micro-ondas utilizando AA/PM de 190 e 120g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>madeira</sub>. As caracterizações obtidas para as diferentes pastas encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6: Caracterização química das pastas obtidas em % (m/m) em base pasta.

Digestor-AA/PM	Rot-170	Rot-190	MW-190	MW-120
<b>Extratáveis em etanol/tolueno 1:2 (V/V)</b>	0,7	0,2	0,5	0,5
<b>Pentosanas</b>	23,2	21,3	12,9	16,0
<b>Lenhina total</b>	2,4	2,2	1,4	4,1
<b>Lenhina Klason</b>	1,6	1,2	0,7	3,6
<b>Lenhina solúvel</b>	0,8	1,0	0,7	0,5
<b>Celulose*</b>	73,7	76,2	85,2	79,4

\*A celulose foi determinada por diferença

Nas pastas obtidas por ambos métodos de cozimento é possível observar que, com o incremento da alcalinidade do licor existe um incremento do teor de celulose e diminuição, em termos de percentagem, na pasta dos restantes componentes.

Durante o cozimento, a lenhina é degradada através da clivagem das ligações, maioritariamente  $\beta$ -O-4 fenólicas e não fenólicas, solubilizando-se no licor. Uma maior carga alcalina no licor branco adicionado às aparas, mantendo as condições operativas do digestor, permite uma maior remoção de lenhina das fibras afetando consequentemente a presença de polissacarídeos presentes nas fibras [10].

Comparando as pastas obtidas utilizando AA/PM de  $190\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$  por ambos métodos de cozimentos, a pasta obtida na simulação em micro-ondas mostra um teor inferior de lenhina residual, e consequentemente um maior teor de celulose. Este efeito encontra-se de acordo com o IK determinado de 15,4 para o digestor rotativo e 8,8 para a simulação de cozimento em micro-ondas.

Em relação às pentosanas, estas são mais facilmente removidas durante o cozimento que a celulose, embora a sua estrutura presente nas folhosas de O-acetil-4-metilglucuronoxilana seja mais estável que outras hemiceluloses na reação de degradação de *peeling*, esta sofre outras reações como a solubilização no licor, a desacetilação e degradação de ramificações, a formação de ácidos hexenurónicos ou a hidrólise alcalina [9,22]. A remoção de pentosanas da pasta, para além de diminuir o rendimento após cozimento, origina uma pasta com características físico-mecânica diferentes. As pentosanas são referenciadas como sendo importantes no estabelecimento de ligações com as fibras de celulose, melhorando as propriedades de resistência da pasta resultante [48]. No entanto, o decréscimo da presença de hemiceluloses permite, após o cozimento obter uma pasta mais rica em celulose.

Comparando os teores de pentosanas, os valores obtidos para as pastas de micro-ondas são inferiores aos obtidos para as pastas do digestor rotativo, mesmo utilizando uma alcalinidade inferior, como é o caso do ensaio utilizando um AA/PM de  $120\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ . Este comportamento pode estar associado a uma maior capacidade de remoção de xilanas em meio alcalino mediante a irradiação de micro-ondas. Estudos publicados constataam este efeito como o de Panthapulakal *et al.* (2014) [34], onde se verificava um incremento na velocidade de dissolução de xilanas de bétula frente ao aquecimento convencional, ou da aplicação de micro-ondas para o isolamento da



celulose e hemiceluloses nas pastas kraft mediante um pré-tratamento alcalino realizado por Liu *et al.* (2018) [35].

Em relação aos compostos extratáveis, a presença destes nas fibras são próximos em todas as pastas analisadas e não superam o 1% devido à sua solubilização e saponificação durante o cozimento. Existem estudos da fração de extratáveis de *E.globulus* retida na pasta após o cozimento kraft, como o de Gutiérrez *et al.* de 1999 ou de Freire *et al.* de 2005, onde esta é predominantemente composta por, ésteres de esterol, com relevância para o  $\beta$ -sitosterol, esteróis e ácidos gordos [49,50].

O efeito da irradiação de micro-ondas no cozimento kraft permitiu obter pastas com teores inferiores de lenhina, observadas através da determinação do teor de lenhina e do IK das pastas para as alcalinidades estudadas por ambas metodologias. Em relação aos polissacarídeos, as pastas obtidas possuem teores mais elevados de celulose e mais baixos de hemiceluloses, estando relacionado com a obtenção de RT inferiores.



### 5. Conclusões finais

O estudo da simulação de cozimento kraft em micro-ondas e estudo das pastas obtidas permitiu obter algumas conclusões:

- O AA/PM de 185  $\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$  foi o determinado para obter IK de valor 16 em da madeira de *E.globulus* nacional através de cozimento em digestor rotativo variando o AA/PM entre 150 e 220  $\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{madeira}}$ .

-A simulação de cozimento micro-ondas a 150°C durante 10min. e 15min de aquecimento permite obter pastas com IK e RT inferiores aos obtidos pelo digestor rotativo, o que demonstrou que as micro-ondas representam condições operativas mais severas.

-A variação do tempo de cozimento na simulação de cozimento em micro-ondas no reator CEM MARS 5, origina dificuldades no cumprimento do perfil de temperatura programado.

-O comportamento do cozimento no reator de micro-ondas com a variação da carga alcalina em relação ao RT e IK, mostrou um comportamento semelhante ao obtido pelo digestor rotativo.

-Os vasos do carrossel apresentam resultados próximos para RT e IK resultante das pastas, à exceção do vaso de controlo onde não foi possível obter fibras com as mesmas características.

-As pastas obtidas por simulação em micro-ondas apresentam menores teores de hemiceluloses quando comparadas com as do digestor rotativo, conseguindo assim maiores teores de celulose na pasta.

-A simulação de cozimento em micro-ondas permite obter pastas de forma expedita e com menor recurso a reagentes e a quantidade de madeira a analisar.



### 6. Trabalho futuro

Como trabalho futuro estará a simulação de cozimento em micro-ondas, nas mesmas condições de cozimento de 15min de rampa de aquecimento e 10min de patamar a 150°C, pois o comprovado é que a resposta do equipamento é satisfatória, utilizando um AA compreendido entre os 120 e os 170g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>madeira</sub> para tentar compreender melhor o comportamento da madeira de *E. globulus* nacional nestas condições, relacionando a simulação de cozimento em micro-ondas com o cozimento em digestor rotativo.

Outra fonte de estudo seria a repetibilidade e reprodutibilidade da simulação para um mesmo AA/PM para a criação de um modelo mais robusto e entender o erro associado a todo o processo, mantendo as condições operativas de tempo e temperatura estudadas nesta dissertação.

O estudo de outras espécies, ou clones de espécies em desenvolvimento, seria também um via de estudo de relevância, pois permitiria avaliar a aptidão ao cozimento das mesmas após a irradiação de micro-ondas, possibilitando a sua comparação para este método de cozimento.

Numa fase seguinte também seria possível, entendendo o comportamento de diferentes espécies na exposição às micro-ondas, a realização de cozimento de diferentes espécies em simultâneo no carrossel do reator micro-ondas em diferentes posições permitindo avaliar de forma expedita ambas espécies. Este ponto de estudo seria bastante benéfico a nível industrial, pois permitiria o estudo e escolha do clone com as melhores características de aptidão ao cozimento para a realização do investimento em plantação intensiva do mesmo.

A nível do processo após o cozimento um desafio futuro seria a fase de depuração da pasta, que não foi contemplada nesta dissertação e poderia ser alvo de estudo, pois à medida que as condições de cozimento são suavizadas, o teor de matéria incozida tende a aumentar e a sua presença interfere na determinação do IK, e consequentemente na composição das pastas obtidas.



## 7. Referências bibliográficas

- [1] D. Fengel and G. Wegener, *Wood : chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.
- [2] W. E. Hillis, *Wood Extractives and their Significance to the Pulp and Paper Industries*. New York: Academic Press, 1962.
- [3] I. Miranda and H. Pereira, “The variation of chemical composition and pulping yield with age and growth factors in young *Eucalyptus globulus*,” *Wood Fiber Sci.*, vol. 34, pp. 140–145, 2002.
- [4] L. M. Reina and F. Resquin, “*Eucalyptus globulus* chemical composition and its effect on Kraft pulping parameters,” in *5th ICEP International Colloquim on Eucalyptus Pulp*, 2011, pp. 9–12.
- [5] H. Mansilla, R. Garcia, J. Tapia, H. Durán, and S. Urzúa, “Chemical characterization of Chilean hardwoods,” *Wood Sci. Technol.*, vol. 25, no. 2, pp. 145–149, 1991.
- [6] C. Pascoal Neto, D. Evtuguin, P. Pinto, A. Silvestre, and C. Freire, “Química da madeira de *Eucalyptus globulus*: especificidades e impacto nos processos de cozimento e branqueamento,” in *19th Tecnicelpa Conference and exhibition*, 2005, p. 10.
- [7] A. Silvestre, C. Pereira, C. Neto, D. Evtuguin, A. Duarte, J. Cavaleiro, F. Furtado, “Chemical composition of pitch deposits from an ECF *Eucalyptus globulus* bleached kraft pulp mill: Its relationship with wood extractives and additives in process streams,” *Appita J.*, vol. 52, no. 5, 1999.
- [8] E. Sjöström, *Wood chemistry : fundamentals and applications*, 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1993.
- [9] J. P. Casey, Ed., *Pulp and paper : chemistry and chemical technology. Volume I*. New York: Wiley-Interscience, 1980.
- [10] M. Ek, G. Gellerstedt, and G. Henriksson, Eds., *Pulp and paper chemistry and technology. Volume 2, Pulping chemistry and technology*. Stockholm: Walter de Gruyter, 2009.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [11] P. C. Pinto, D. V. Evtuguin, C. P. Neto, A. J. D. Silvestre, and F. M. L. Amado, “Behavior of *Eucalyptus globulus* lignin during kraft pulping. I. Analysis by chemical degradation methods,” *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 22, no. 2–3, pp. 93–108, 2002.
- [12] D. Almeida, R. B. Santos, P. W. Hart, and H. Jameel, “Hardwood pulping kinetics of bulk and residual phases,” *Tappi J.*, vol. 14, no. 10, 2015.
- [13] R. C. Pettersen, “The Chemical Composition of Wood,” in *The Chemistry of Solid wood*, American Chemical Society, Ed. Washington DC, 1984, pp. 57–126.
- [14] A. I. Pedroso and M. G. Carvalho, “Alkaline Pulping of Portuguese *Eucalyptus globulus*: Effect on Hexenuronic Acid Content,” *J. pulp Pap. Sci.*, vol. 29, no. 5, pp. 150–154, 2003.
- [15] Instituto Nacional de Estatística, “Contas Económicas da Silvicultura Em 2016,” Lisboa, 2018.
- [16] Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas, *Mercados florestais 2016*. Lisboa, 2016.
- [17] *CEPI Key Statistics 2017: European pulp and paper industry*. 2018.
- [18] The Navigator Company, “Relatório de sustentabilidade 2016/2017,” 2018.
- [19] The Navigator Company, “Divulgação de resultados do ano 2018,” 2019.
- [20] FAO, “pulp and paper capacities,” Rome, 2016.
- [21] J. E. Kline, *Paper and paperboard: manufacturing and converting fundamentals*, First. San francisco: Miller Freeman Publications, 1982.
- [22] S. Rydholm, *Pulping processes*. New York: Interscience Publishers, 1965.
- [23] A. C. Metaxas and R. J. Meredith, *Industrial microwave heating*. P. Peregrinus on behalf of the Institution of Electrical Engineers, 1983.
- [24] R. J. Meredith and Institution of Electrical Engineers., *Engineers’ handbook of industrial microwave heating*. Institution of Electrical Engineers, 1998.
- [25] K. K. Rana and S. Rana, “Microwave Reactors: A Brief Review on Its Fundamental Aspects and Applications,” *Open Access Libr. J.*, vol. 01, no. 06, pp. 1–20, 2014.
- [26] V. K. Saxena, U. Chandra, and University of Rajasthan, “Microwave Synthesis: a Physical Concept,” in *Microwave Heating*, Taipur India: InTech, 2011.



- [27] A. Aguilar-Reynosa, A. Romani, R. Ma. Rodríguez-Jasso, C. N. Aguilar, G. Garrote, and H. A. Ruiz, "Microwave heating processing as alternative of pretreatment in second-generation biorefinery: An overview," *Energy Convers. Manag.*, vol. 136, pp. 50–65, 2017.
- [28] Antor Paar GmbH, "Which microwave synthesis reactor is the best one for your research?," 2019. [Online]. Available: <https://wiki.anton-paar.com/en>. [Accessed: 08-Apr-2019].
- [29] CEM Corporation, *Operation Manual Microwave Accelerated Reaction System*. North Carolina, 2001.
- [30] C. T. Scott, J. Klungness, C. Author, U. F. Service, and M. Lentz, "Microwaving logs for energy savings and improved paper properties for mechanical pulps," *TAPPI Fall Tech. Conf. Trade Fair, San Diego*, 2002.
- [31] M. Akhtar, M. J. Lentz, E. G. Horn, J. H. Klungness, and C. T. Scott, "Microwave pre-treatment of logs for use in making paper and other products," US 2004/0238134 A1, 2004.
- [32] G. Torgovnikov and P. Vinden, "Microwave Wood Modification Technology and Its Applications," *For. Prod. J.*, vol. 60 (2), pp. 173–182, 2010.
- [33] G. Torgovnikov and P. Vinden, "High-intensity microwave wood modification for increasing permeability," *For. Prod. J.*, vol. 59, no. 4, pp. 84–92, 2009.
- [34] S. Panthapulakkal, D. Kirk, and M. Sain, "Alkaline extraction of xylan from wood using microwave and conventional heating," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 4, Jan. 2014.
- [35] Y. Liu, B. Sun, X. Zheng, L. Yu, and J. Li, "Integrated microwave and alkaline treatment for the separation between hemicelluloses and cellulose from cellulosic fibers," *Bioresour. Technol.*, vol. 247, pp. 859–863, 2018.
- [36] W. Song and J. Liu, "Kinetics research of wheat straw sodium sulfate-AQ pulping process," *J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 5, no. 12, pp. 1217–1221, 2013.
- [37] J. Fan *et al.*, "Direct Microwave-Assisted Hydrothermal Depolymerization of Cellulose," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, p. 47, 2013.
- [38] J. Dai, G. N. Styles, A. F. Patti, and K. Saito, "CuSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Catalyzed Lignin Depolymerization under the Irradiation of Microwaves," *ACS Omega*, vol. 3, no. 9, pp. 10433–10441, 2018.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [39] CEM Corporation, *MARS 6 Microwave Acid Digestion Method Note Compendium*. 2018.
- [40] A. Michell and L. Schimleck, “NIR spectroscopy of woods from *Eucalyptus globulus*,” *APPITA J.*, vol. 49 (1), pp. 23–26, 1996.
- [41] Metrom, “NIR Spectroscopy: A guide to near-infrared spectroscopic analysis of industrial manufacturing processes.” Herisau (Switzerland), p. 46, 2013.
- [42] F. S. Poke, J. K. Wright, and C. A. Raymond, “Predicting extractives and lignin contents in *Eucalyptus globulus* using near infrared reflectance analysis,” *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 24, no. 1, pp. 55–67, 2004.
- [43] P. Ramadevi, R. Meder, and M. Varghese, “Rapid estimation of kraft pulp yield and lignin in *Eucalyptus camaldulensis* and *Leucaena leucocephala* by diffuse reflectance near-infrared spectroscopy (Nirs),” *South. For.*, vol. 72, no. 2, pp. 107–111, 2010.
- [44] M. G. Carvalho, “Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus globulus*,” UC, Coimbra, 1999.
- [45] D. V. Evtuguin and C. Pascoal Neto, “Recent advances in *Eucalyptus* wood chemistry: structural features through the prism of technological response,” *3th Int. Colloq. Eucalyptus pulp*, p. 12, 2007.
- [46] E. Cadahía, E. Conde, M. C. García-Vallejo, and B. F. de Simón, “Tannin Composition of *Eucalyptus camaldulensis*, *E. globulus* and *E. rudis*. Part I. Wood,” *Holzforschung*, vol. 51, no. 2, pp. 119–124, Jan. 1997.
- [47] M. J. Kocurek, F. Stevens, and E. Malcolm, “Vol. 5: Alkaline Pulping,” in *Pulp and Paper manufacture*, 3rd ed., Atlanta: TAPPI /CPPA, 1989, p. 617.
- [48] C. Earl Libby, Joint Textbook Committee of Paper Industry, *Pulp and paper Science and Technology, Volume I*. New York: McGraw-Hill, 1962.
- [49] A. Gutiérrez, J. C. Del Río, F. J. González-Vila, and F. Martín, “Chemical composition of lipophilic extractives from *Eucalyptus globulus* Labill. wood,” *Holzforschung*, vol. 53, no. 5, pp. 481–486, 1999.
- [50] C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, and C. P. Neto, “Lipophilic extractives in *Eucalyptus globulus* kraft pulps. Behavior during ECF bleaching,” *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 25, no. 1–2, pp. 67–80, 2005.

## Anexo A: Detalhes dos cozimentos

Neste tópico são apresentados os cozimentos realizados utilizando um cozimento em micro-ondas com 10min de exposição à temperatura de cozimento de 150°C e 15min de rampa de aquecimento.

- Cozimento em micro-ondas com  $AA/PM=190g_{Na_2O}/kg_{madeira}$

Tabela A.1: Valores de aptidão ao cozimento em micro-ondas para AA/PM de 190  $g_{Na_2O}/kg_{madeira}$  .

Vaso	RT(%)	IK
<b>Controlo</b>	69,6	32,2
<b>2</b>	53,9	9,7
<b>3</b>	51,2	9,6
<b>4</b>	50,2	9,8
<b>5</b>	47,8	10,3
<b>6</b>	46,6	9,8
<b>7</b>	55,2	7,1
<b>8</b>	52,0	8,6
<b>9</b>	47,6	9,7
<b>10</b>	48,6	7,4
<b>11</b>	51,2	6,9
<b>12</b>	47,3	8,2

- Cozimento em micro-ondas com AA/PM=185g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>madeira</sub>

Tabela A.2: Valores de aptidão ao cozimento em micro-ondas para AA/PM de 185g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>madeira</sub>.

Vaso	RT(%)	IK
<b>Controlo*</b>	76,1	-----
<b>2</b>	48,6	9,3
<b>3</b>	48,9	10,1
<b>4</b>	50,2	8,7
<b>5</b>	47,2	9,5
<b>6</b>	45,1	9,4
<b>7</b>	48,4	10,1
<b>8</b>	49,0	10,1
<b>9</b>	49,7	10,8
<b>10</b>	46,4	9,2
<b>11</b>	48,7	8,5
<b>12</b>	45,1	9,2

\*Devido à pouca deslenhificação das fibras detetadas pela simples observação (fibras após o cozimento e desintegração com aspeto de serrim), não foi avaliada o seu índice kappa.

- Cozimento em micro-ondas com AA/PM=170 g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>madeira</sub>

Tabela A.3: Valores de aptidão ao cozimento em micro-ondas para AA/PM de 170 g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>madeira</sub>.

Vaso	RT(%)	IK
<b>Controlo*</b>	-----	-----
<b>2</b>	47,2	9,3
<b>3</b>	50,9	9,4
<b>4</b>	47,7	9,7
<b>5</b>	49,4	10,3
<b>6</b>	47,2	9,6
<b>7</b>	51,6	12,6
<b>8</b>	55,8	12,3
<b>9</b>	54,2	9,1
<b>10</b>	46,4	8,7
<b>11</b>	53,0	9,7
<b>12</b>	50,0	9,4

\*Ocorreu um acidente com o vaso de controlo no processo de remoção do licor negro impedindo a sua avaliação de aptidão ao cozimento.

- Cozimento em micro-ondas com AA/PM=120 g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>madeira</sub>

Tabela A.4: Valores de rendimento total do cozimento e índice kappa de cada digestor para AA/PM de 120 g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>madeira</sub> .

Vaso	RT(%)	IK
<b>Controlo*</b>	75,9	-----
<b>2</b>	55,7	33,6
<b>3</b>	51,7	18,7
<b>4</b>	56,1	32,5
<b>5</b>	52,5	29,8
<b>6</b>	52,5	26,3
<b>7</b>	51,0	25,5
<b>8</b>	59,8	38,1
<b>9</b>	46,2	14,1
<b>10</b>	53,7	19,3
<b>11</b>	55,3	43,8
<b>12</b>	51,3	26,2

\*Devido à pouca deslenhificação das fibras detetadas pela simples observação (fibras após o cozimento e desintegração com aspeto de serrim), não foi avaliada o seu índice kappa.



## Anexo B: Exemplos de cálculo

### B.1. Caracterização química

- Determinação da humidade da amostra

A determinação de humidade da amostra é obtida por gravimetria, entre a amostra húmida e a amostra uma vez absolutamente seca.

$$\text{Teor humidade(\%)} = \frac{m_{\text{amostra húmida}} - m_{\text{amostra seca}}}{m_{\text{amostra húmida}}} \times 100 \quad \text{B- 1}$$

No caso da determinação da humidade do serrim, foram pesados 1,0033g para um copo de 20,3962g. Após secagem na estufa a  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  e arrefecimento em exsiccador a massa obtida foi de 21,3262g, sendo que a massa de serrim seco corresponde a massa seca após a estufa subtraída da massa do copo.

$$\text{Teor humidade} = \frac{1,0033 - (21,3262 - 20,3962)}{1,0033} \times 100 = 7,31\%$$

- Determinação do teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas foi obtida por gravimetria.

$$\text{cinzas (\%)} = \frac{m_{\text{cadinho+cinzas}} - m_{\text{cadinho}}}{m_{\text{serrim seco}}} \times 100 \quad \text{B- 2}$$

Como exemplo apresenta-se a determinação das cinzas da madeira em estudo onde após a pesagem de 1,0071g de serrim num cadinho de 65,5624g, se obteve uma massa após incineração na mufla e arrefecimento no exsiccador uma massa de 66,5670g.

$$\text{cinzas} = \frac{66,5670 - 65,5624}{1,0071} \times 100 = 0,49\%$$

- Determinação do teor de extratáveis

A determinação do teor de extratáveis foi realizada por gravimetria, através do resíduo seco retido no balão após a evaporação e a massa de amostra a extrair.

$$\text{extratáveis} = \frac{m_{\text{extratáveis}}}{m_{\text{amostra seca}}} \times 100 \quad \text{B- 3}$$

Extratáveis em etanol/tolueno 1:2 V/V da madeira onde para 5,0031g de amostra se obteve 0,0903g de extratáveis após evaporação.

$$\text{extratáveis} = \frac{0,0903}{5,0031} \times 100 = 1,80\%$$

- Determinação do teor de lenhina insolúvel

A determinação do teor de lenhina insolúvel ou de Klason é obtida a partir da fração da massa de retida no cadinho filtrante e a massa inicial de amostra.

$$\text{lenhina insolúvel} = \frac{m_{\text{lenhina insolúvel}}}{m_{\text{amostra seca}}} \times 100 \quad \text{B- 4}$$

Utilizando 1,0295g de serrim, após a maceração com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% (m/m) refluxo e lavagem com água destilada, se obteve o resíduo num cadinho G3 após secagem na estufa de 48,5931g num cadinho com massa determinada previamente de 48,3785g.

$$\text{lenhina insolúvel} = \frac{48,5931 - 48,3785}{1,0295} \times 100 = 21,37\%$$



- Determinação do teor de lenhina solúvel em ácido

Seguindo o procedimento da secção 3.2.6 com a diluição do filtrado ao volume de 1000mL do qual se retirou uma alíquota de 15,00mL ao qual se ajustou o pH acima de 9 com NaOH 9M, para depois de adicionar 50,0 mg de Na(BH<sub>4</sub>) e ajustar novamente o pH abaixo de 2 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9M diluindo para um volume final de 25,00mL.

Utilizando como exemplo a lenhina solúvel da pasta do digestor rotativo tendo-lhe sido aplicado um licor branco com AA/PM de 170gNa<sub>2</sub>O/kg madeira. Os valores obtidos das absorvências a 630nm utilizando um espectrofotómetro Thermo Spectronic Helios  $\alpha$ . Aplicando a Lei de Lambert-Beer, Equação 7, é possível calcular a concentração de lenhina utilizando uma absorvidade específica,  $\epsilon$ , de 25 L/gcm e um comprimento de célula de 1cm.

$$c_{\text{Rot-170-1}} = \frac{\text{Abs}_{\text{Rot-170-1}}}{\epsilon \times l} = \frac{0,247}{25,3 \times 1} = 9,76 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

Utilizando a Equação 8 apresentada na secção 3.2.6 obteve-se o teor de lenhina solúvel tendo em consideração a massa de amostra de 1,9998g, diluindo 15,00mL para um volume final de 25,00mL com uma concentração determinada após leitura das absorvências de  $9,76 \times 10^{-3}$  g/L.

$$\text{lenhina solúvel} = \frac{25,00 \times 9,76 \times 10^{-3}}{15,00 \times 1,9998} \times 0,95 \times 100 = 0,81\%$$

Realizando o ensaio em duplicado, os resultados apresentam-se na Tabela B.1.

Tabela B.1: Absorvências a 280nm e teor de lenhina solúvel da pasta de digestor rotativo com licor AA/PM 170 gNa<sub>2</sub>O/kg madeira.

Amostra	Abs média (280nm)	Abs-branco	Clenhina solúvel (g/L)	mamostra (g)	Lenhina solúvel (%)
Rot-170-1	0,308	0,247	$9,76 \times 10^{-3}$	1,9998	0,81
Rot-170-2	0,303	0,242	$9,56 \times 10^{-3}$	1,9992	0,80
Branco	0,061				

- Determinação do teor de pentosanas

Na determinação de pentosanas, estas reagem com a solução de HCl 3,85N para formar furfural que se recolhe como destilado e por ação de reagente orcinol-férrico é obtida a sua concentração a partir da leitura da sua absorvência.

Uma vez lida a sua absorvência, através da curva de calibração (apresentada no Anexo C), é possível obter a massa correspondente de xilana.

$$\text{Teor pentosanas(\%)} = \frac{m_{\text{xilana}} \text{ (mg)}}{10 \times m_{\text{amostra seca}} \text{ (g)}} \quad \text{B- 5}$$

Utilizando como exemplo a determinação de pentosanas em pasta do digestor rotativo com AA/PM de 170g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg <sub>madeira</sub> no licor branco adicionado, onde a massa de amostra seca foi de 0,5609g e a absorvência lida para uma diluição 1:2 foi de 0,381.

Relacionando a absorvência associada à presença de pentosanas a partir da reta de calibração:

$$\text{Abs} = 5,29 \times 10^{-3} \times m_{\text{xilana}} - 3,23 \times 10^{-2}$$

$$m_{\text{xilana}} = \frac{0,381 + 3,23 \times 10^{-2}}{5,29 \times 10^{-3}} = 65,6 \text{ mg}$$

$$m_{\text{xilana c/diluição}} = 65,6 \times \frac{20}{10} = 131 \text{ mg}$$

$$\text{Teor pentosanas(\%)} = \frac{131}{10 \times 0,5609} = 23,4\%$$

## B.2. Preparação e determinação da alcalinidade do licor branco

Para a preparação do licor branco, previamente devem ser definidas as propriedades do mesmo de forma a estimar a quantidade de cada reagente a adicionar. Utilizando como exemplo a preparação de um licor com AA/PM de 185 g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/kg madeira (ou 0,185 g<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/g madeira) com IS de 28% e ACT de 90%, a primeira estimativa obtém-se da seguinte forma:

$$AA = \frac{AA}{PM} \times PM \quad \text{B- 6}$$

$$[Na_2CO_3] = AT - AA \quad \text{B- 7}$$

$$[Na_2S] = \frac{AA \times IS}{100} \quad \text{B- 8}$$

$$[NaOH] = AA - [Na_2S] \quad \text{B- 9}$$

As concentrações de reagentes quando os alcalis ativo, efetivo e total são expressos nas unidades de proporção mássica, são dadas na forma de massa. O alcali total foi determinado segundo a Equação 1.

Sendo assim utilizando uma massa por vaso na simulação de cozimento em micro-ondas, e utilizando a base Na<sub>2</sub>O para os cálculos:

$$AA = 0,185 \times 5 = 0,92g_{Na_2O}$$

$$AT = \frac{0,92}{0,90} \times 100 = 1,03g_{Na_2O}$$

$$m_{Na_2CO_3} = 1,03 - 0,92 = 0,11g_{Na_2O}$$

$$m_{Na_2S} = \frac{0,92 \times 28}{100} = 0,26g_{Na_2O}$$

$$m_{NaOH} = 0,92 - 0,26 = 0,67g_{Na_2O}$$

$$AE = 0,67 + \frac{1}{2} 0,26 = 0,80g_{Na_2O}$$

Para a definição da toma a realizar de cada reagente foi necessário o conhecimento prévio das percentagens de pureza de cada reagente, aplicando-as a cada reagente.

Sendo que para a o caso da simulação de cozimento são utilizados 12 vasos e o volume total de licor a preparar ser de 700mL dos quais se perspectiva uma adição de 45mL.

A adição de licor preparado é aconselhável que seja inferior à diferença entre o volume total a subministrar pelo HM e a humidade presente na amostra, pois após a sua preparação este será titulado para determinar a sua alcalinidade real, conduzindo assim a um reajuste do volume a adicionar. Neste caso, com um HM de 10 e uma humidade próxima de 8%, o volume total por vaso será de 49,6mL.

A toma individual calculou-se da seguinte forma:

$$\text{toma total de reagente (g)} = m_{\text{reagente}} \times \frac{V_{\text{total a preparar}}}{V_{\text{estimado a adicionar}}} \quad \text{B- 10}$$

Na preparação de licor exemplificada os valores obtidos para a toma que foram adicionadas ao licor foram os seguintes:

	<b>m (g)</b>
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	2,74
<b>NaOH</b>	13,63
<b>Na<sub>2</sub>S</b>	8,96

Após a pesagem e dissolução dos reagentes no volume total de 700mL, foi realizada a titulação utilizando o teste ABC apresentado na secção 3.6.1. Como os volumes obtidos procedeu-se ao cálculo dos novos alcalis ativo, efetivo e residual. Conhecendo a relação molar entre o NaOH e o Na<sub>2</sub>O, é possível obter a massa de Na<sub>2</sub>O correspondente a 1 mol de NaOH.



$$\frac{1 \text{ mol Na}_2\text{O}}{2 \text{ mol NaOH}} \times \frac{62 \text{ g Na}_2\text{O}}{1 \text{ mol Na}_2\text{O}} = \frac{31 \text{ g Na}_2\text{O}}{1 \text{ mol NaOH}}$$

Como referido no procedimento da determinação da alcalinidade do licor branco, o primeiro ponto de equivalência, está relacionado com o AE, e este pode calcular-se da seguinte forma:

$$AE \left( \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{Na}_2\text{O} \right) = \frac{A \text{ (mL)} \times [\text{HCl}] \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)}{V_{\text{licor titulado}} \text{ (mL)}} \times 31 \left( \frac{\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}}{\text{mol}_{\text{NaOH}}} \right) = \frac{A \times 0,5}{5} \times 31 = A \times 3,1 \quad \text{B- 11}$$

$$AA \left( \frac{\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}}{\text{L}} \right) = B \times 3,1 \quad \text{B- 12}$$

$$AT \left( \frac{\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}}{\text{L}} \right) = C \times 3,1 \quad \text{B- 13}$$

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] \left( \frac{\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}}{\text{L}} \right) = (C - B) \times 3,1 \quad \text{B- 14}$$

$$[\text{NaOH}] \left( \frac{\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}}{\text{L}} \right) = (2A - B) \times 3,1 \quad \text{B- 15}$$

$$[\text{Na}_2\text{S}] \left( \frac{\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}}{\text{L}} \right) = 2(B - A) \times 3,1 \quad \text{B- 16}$$

Com as equações apresentadas desde a B-11 até à B-16 e utilizando as Equações 4 e 5 para a determinação da atividade os valores obtidos apresentam-se na Figura B.1, proveniente da folha de cálculo utilizada.

<b>RESULTADOS base Na<sub>2</sub>O</b>			
Volume de titulantes gastos:			
	<b>A</b>	<b>1</b>	<b>5,94</b>
	<b>B</b>	<b>2</b>	<b>6,89</b>
	<b>C</b>	<b>3</b>	<b>7,72</b>
		<b>g/L</b>	<b>g</b>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , como Na <sub>2</sub> O		2,59	0,11
NaOH, como Na <sub>2</sub> O		15,45	0,67
Na <sub>2</sub> S, como Na <sub>2</sub> O		5,90	0,26
Alcali activo		21,35	0,9
Indice de sulfureto, %		27,6	
Actividade, %		89,2	
Alcali activo/Peso de madeira			0,185
			%
			5,45
			0,50
			-1,28
			0,00
			-1,28
			-0,56
			0,00

Figura B.1: Resultados da titulação ABC em base Na<sub>2</sub>O.

Na Figura B.1 apresentam-se os valores obtidos em g/L em base Na<sub>2</sub>O, assim como o IS e a ACT, e o AA/PM tendo sido ajustado o volume de adição de 45,0mL para 43,3mL. Na segunda coluna aparecem então as massas corrigidas por vaso de cada reagente sendo acompanhadas pelo desvio em relação às determinadas na primeira estimativa.

### B.3. Determinação da alcalinidade residual

A determinação da alcalinidade residual como referida na secção 3.6.2, refere a diluição de 50mL de licor negro com 100mL de BaCl<sub>2</sub> 10% (m/V) perfazendo a um volume final de 500mL com água numa proveta com rolha. Após a precipitação dos carbonatos foram recolhidos 50mL da solução sobrenadante e foi titulada conforme o procedimento.

A relação obtida entre os pontos de equivalência e a alcalinidade efetiva e ativa, (A<sub>Er</sub> e A<sub>Ar</sub>) foi a seguinte:

$$A_{Er} = V1(\text{mL}) \times [\text{HCl}](N) \times 6,2 \quad \text{B- 17}$$

$$A_{Ar} = V2(\text{mL}) \times [\text{HCl}](N) \times 6,2 \quad \text{B- 18}$$

Como exemplo de cálculo utilizou-se o licor residual do cozimento com digestor rotativo a AA/PM de 220, cujos volumes, V1 e V2, foram registados ao alcançar os pH próximos de 9,3, e 8,3 com adição de formaldeído foram de 5,084 e 6,452mL respetivamente.

$$A_{Er} = 5,084 \times 0,5 \times 6,2 = 15,8 \frac{\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}}{\text{L}}$$

$$A_{Ar} = 6,452 \times 0,5 \times 6,2 = 20,0 \frac{\text{g}_{\text{Na}_2\text{O}}}{\text{L}}$$

Os valores dos restantes licores residuais de cozimentos em digestor rotativo encontram-se na Tabela B.2.

Tabela B.2: Resultados obtidos para a titulação do licor residual.

AA/PM (g <sub>Na<sub>2</sub>O</sub> /kg madeira)	pH inicial	V1 (mL)	pH V1	V2 (mL)	pH V2	A <sub>Er</sub> médio (g <sub>Na<sub>2</sub>O</sub> /L)	A <sub>Ar</sub> médio (g <sub>Na<sub>2</sub>O</sub> /L)
<b>150</b>	11,35	0,604	9,3	0,676	8,23	1,9	2,1
	11,35	0,618	9,3	0,688	8,32		
<b>170</b>	12,06	2,296	9,3	2,996	8,25	7,0	9,2
	12,08	2,190	9,3	2,950	8,25		
<b>190</b>	12,22	3,068	9,3	4,140	8,32	9,6	12,9
	12,23	3,084	9,3	4,210	8,27		
<b>220</b>	12,41	5,084	9,32	6,452	8,27	15,7	19,9
	12,42	5,028	9,31	6,398	8,31		

## B.4. Determinação do índice kappa

Para realizar a determinação do IK, a amostra foi necessário estimar uma massa de pasta depurada, tendo em vista que o seu consumo de  $\text{KMnO}_4$  0,1N fosse de 50%.

Utilizando como exemplo a determinação do IK da pasta cozida com AA/PM de  $220\text{gNa}_2\text{O/kg}$  madeira, a massa de pasta húmida pesada foi de 12,504 g, tendo um teor de secos de 71,7% equivalendo a 3,537g de pasta seca.

O volume gasto da solução de  $\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$  no ensaio da pasta foi de 27,440mL e o volume gasto no ensaio em branco seguindo o mesmo procedimento experimental foi de 50,715mL, sendo este o valor médio de duas réplicas.

Os cálculos efetuados para a determinação do IK foram os seguintes:

$$V_a = \frac{(V_{\text{branco}} - V_{\text{gasto pasta}}) \times c_{\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_3)}}{0,1} \quad \text{B- 19}$$

Determinando este volume  $V_a$ , efetuou-se a consulta do fator de correção ao consumo de 50% m/m de  $\text{KMnO}_4$ , d, recorrendo à Tabela C.1 do Anexo C.

$$\text{IK} = \frac{V_a \times d}{m_{\text{pasta seca}}} \quad \text{B- 20}$$

Aplicando as Equações B-19 e B-20 para o exemplo:

$$V_a = \frac{(50,715 - 27,440) \times 0,1966}{0,1} = 45,758\text{mL}$$

Para este  $V_a$  o fator corretivo d consultado foi de 0,991, obtendo-se então um valor de IK

$$\text{IK} = \frac{45,758 \times 0,991}{3,537} = 12,9$$

Da mesma forma e utilizando as Equações B-19 e B-20 foi determinado o IK recorrendo a  $\frac{1}{4}$  dos reagentes, ou seja, a utilização de 200,0mL de água aos quais se adicionaram 25,00mL de  $\text{KMnO}_4$  e 25,0mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nas mesmas concentrações utilizadas para o procedimento com o total de reagentes. A reação teve a mesma duração de  $10\text{min} \pm 15\text{s}$  terminando com 5,0mL de solução de KI.

## ANEXO B: EXEMPLOS DE CÁLCULO

---

Para 3,364g de pasta húmida com teor de secos de 16,6%, equivalendo a 0,560g de pasta seca, consumiu após titulação 6,945mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . O ensaio do branco realizado em duplicado consumiu 12,405mL.

$$V_a = \frac{(12,405 - 6,945) \times 0,1996}{0,1} = 10,9\text{mL}$$

Consultando a tabela adaptada do fator corretivo para 50% m/m de consumo de  $\text{KMnO}_4$ , d, para um quarto dos reagentes apresentada na Tabela C.2 do Anexo C, o valor obtido foi 0,987.

$$\text{IK} = \frac{10,9 \times 0,987}{0,560} = 19,2$$



## Anexo C: Tabelas e calibrações consultadas

- Curva de calibração da determinação de pentosanas

A curva de calibração de pentosanas, neste caso xilanas, obteve-se a partir da realização de vários ensaios seguindo o procedimento da secção 3.2.3 utilizando a xilose como padrão como massas compreendidas entre 10,0 e 100,0 mg. A partir da relação existente entre a xilana e a xilose, foi possível relacionar indiretamente a absorvência corrigida dos padrões de xilose com a massa de xilana. A curva obtida apresenta-se na Figura C.1.

$$m_{\text{xilana}} = m_{\text{xilose}} \times 0,88$$

C- 1

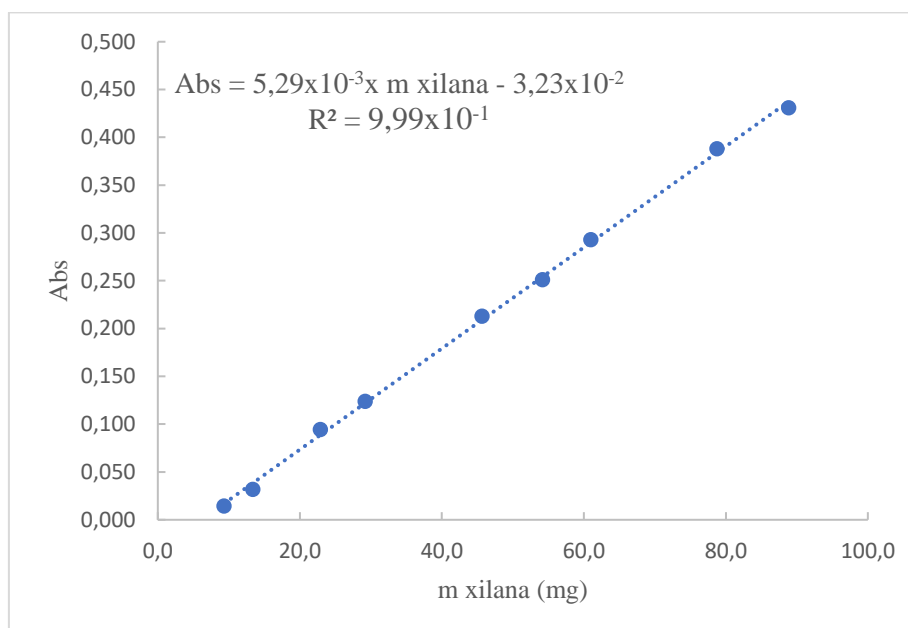


Figura C.1.: Curva de calibração para a determinação de xilanas.

- Tabelas consultadas para o cálculo do índice kappa

Tabela C.1:Fator de correção "d" em função do valor Va para a gama de índice kappa de 5 a 100.

	<b>d</b>									
<b>Va (mL)</b>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>30</b>	0,958	0,960	0,962	0,964	0,966	0,968	0,970	0,973	0,975	0,977
<b>40</b>	0,979	0,981	0,983	0,985	0,987	0,989	0,991	0,994	0,996	0,998
<b>50</b>	1,000	1,002	1,004	1,006	1,009	1,011	1,013	1,015	1,017	1,019
<b>60</b>	1,022	1,024	1,026	1,028	1,030	1,033	1,035	1,037	1,039	1,042
<b>70</b>	1,044									

Tabela C.2:Fator de correção "d" em função do valor Va para a gama de índice kappa de 5 a 100 adaptada a 1/4 dos reagentes.

	<b>d</b>									
<b>Va (mL)</b>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>0</b>						0,938	0,946	0,954	0,962	0,970
<b>10</b>	0,979	0,987	0,996	1,004	1,013	1,022				