



**Cátia Trindade de
Sousa**

**Parâmetros responsáveis pela variação da
refinabilidade de pastas**



**Cátia Trindade de
Sousa**

**Parâmetros responsáveis pela variação da
refinabilidade de pastas**

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 Dr. Dmitry Victorovitch Evtugin, Professor Associado com Agregado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

***Dedico este trabalho especialmente
aos meus pais,
avó e irmãos.***

O júri

Presidente

Prof. Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin

Professor Associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Eng. José Luís Amaral

Director de I&D tecnológico do Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ)

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus pais pelo seu esforço, confiança e apoio incondicional ao longo de todos estes anos. Um especial obrigado à minha avó, meus irmãos e cunhados, não esquecendo os meus sobrinhos, cada um à sua maneira, me deram força, ânimo e coragem para enfrentar este desafio até ao fim.

Agradeço ao Prof. Dr. Dmitry Evtugin por me ter orientado ao longo deste ano, mas não só, por ter sido meu professor e ter repartido comigo um ínfimo da sua inteligência, e gosto por este tema.

Agradeço igualmente ao Eng^o José Amaral e Eng^o Alexandre Gaspar, não esquecendo o Eng^o Gabriel Sousa, pela simpatia e forma como me abriram a porta do RAIZ, deixando-me à vontade para desenvolver lá este trabalho e adquirir algum conhecimento.

A todos os técnicos e engenheiros que lá trabalham, especialmente ao Sr. José Carlos pelos bons dias passados, boa disposição, disponibilidade e auxílio prestado na execução experimental deste trabalho.

Agradeço a todos os colegas, e investigadores da Ua, especialmente à Sónia Prozil pela paciência e apoio, tanto no laboratório como no desenvolvimento da tese.

Por fim agradeço aos meus amigos que tanto me apoiaram nas horas de mais difíceis e me mantiveram com vontade e disposição de continuar a acreditar que chegava ao fim.

A todos o meu muito Obrigado pelos bons dias passados, e pela vossa boa disposição contagiante.

Palavras-chave

Eucalyptus globulus, Refinabilidade, Fibra, Hemiceluloses, Aptidão papelreira, Propriedades físico-mecânicas.

Resumo

A indústria de pasta e papel atingiu um elevado peso na economia portuguesa. O *Eucalyptus globulus*, alcançou uma grande notoriedade devido às excelentes propriedades papelreiras. Consequentemente a manutenção da qualidade da pasta branca assume um papel importante no quotidiano das fábricas de pasta, particularmente nas fábricas integradas.

A presente tese centra-se num dos aspectos mais frequentemente monitorizados e está associado à refinabilidade das pastas brancas, mais propriamente pastas *kraft* de *Eucalyptus globulus*.

Existe a evidencia de que variações na refinabilidade da pasta branca afecta a regularidade da mesma, reflectindo-se indirectamente na variabilidade do próprio processo de produção de papel e consequentemente causando um gasto elevado de energia para atingir as propriedades desejadas, afectando a economia do sector papelreiro. Face a este cenário, o objectivo desta tese é identificar as propriedades físico-químicas primárias das fibras que estão na origem das variações de refinabilidade das pastas brancas. Para tal, partiu-se de duas pastas branqueadas, do mesmo tipo de madeira, recolhidas em condições de cozimento e branqueamento semelhantes, com características de refinabilidade bastante diferente. Inicialmente estas pastas foram caracterizadas a nível das suas propriedades papelreiras no âmbito de quantificar a grandeza das diferenças de refinabilidade existente entre as pastas. A segunda parte consistiu na caracterização de todos os parâmetros de índole química e físico-morfológicos que possam estar associados à refinabilidade.

A principal conclusão deste trabalho, é que o teor e estrutura de hemiceluloses acessíveis na pasta branqueada, e a ocorrência destes na parede celular da fibra, determinam a operação de refinação, afectando as propriedades destas.

A eliminação de parte da xilana acessível na pasta durante o cozimento e branqueamento é prejudicial para a capacidade de intumescimento da pasta durante a refinação. Ao mesmo tempo, isso provoca um aumento de integração de microfibrilas na pasta, incluindo parcial cocristalização das fibrilas que também contribui para a diminuição da refinabilidade das pastas. A ocorrência da xilana na parede celular da fibra é outro factor importante que influencia a refinabilidade. A diminuição de teor da xilana acessível no interior da fibra tal como o menor grau de ramificação da xilana com grupos urónicos diminui a sua aptidão para a refinação.

Keywords

Eucalyptus globulus, refinability, fibers, hemiceluloses, papermaking properties.

Abstract

The pulp and paper industry plays an important role in the portuguese economy. The *Eucalyptus globulus* reached a significant notoriety because of its excelent papermaking properties. Therefore, maintaining the quality of the leached pulp becomes very important for the daily life of pulp factories, particularly for integrated factories.

This thesis focuses on one of the most frequently monitored aspects which is associated with the leached pulps refinability, more specifically, for *Eucalytus globulus* kraft pulps.

There's the evidence that variations on leached pulp's refinability affects its regularity, which indirectly affects the variability of the paper production process and, consequently, leads to spend great amounts of energy in order to reach the desired properties, affecting, obviously, the economy of the papermaking industry. Facing this scenario, the purpose of this thesis is to identify the primary physicochemical properties of the fibers that are at the origin of the variation of leached pulp's refinability. To do this, two different leached pulps were collected, from similar conditions but with very different refinability characteristics. Initially, the papermaking properties of these pulps were characterized, in order to quantify the existing refinabilty differences between them. The second consisted on the chractrization of all chemical and physicochemical parameters which may be associated with refinability.

The main conclusion of this work is that the hemiceluloses content accessible on leached pulp, its structure and its occurrence on the fibril cell wall determine the refinement operation and affects pulp's properties.

The elimination of the significant part of xilanas accessible on the pulp during the baking process harms the swell capacity of the pulp during refinement. At the same time, this action increases the micro-fibrils integration on the pulp and their partial co-crystallization, which reduces the pulp's refinement ability. The occurrence of xilanas on the fibre cell wall is another important factor on the refinement ability of the pulp. The decrease of xilanas content accessible on the fibre, as well as the smaller xilanas ramification degree with uronic groups, difficults the refinement process.

Índice Geral

| | |
|---|----------|
| Índice Geral | xv |
| Lista de Tabelas | xix |
| Lista de Figuras | xxi |
| Introdução | 1 |
| Motivação e objectivos..... | 1 |
| Capítulo 1.Revisão Bibliográfica | 3 |
| 1. Indústria papelreira..... | 3 |
| 1.1. A madeira como matéria-prima | 3 |
| 1.1.1. Estrutura morfológica | 4 |
| 1.1.2. Composição química | 5 |
| 1.2. Da madeira ao papel | 8 |
| 1.2.1. Processos de produção de pasta celulósica | 9 |
| 1.2.2. Processo <i>kraft</i> | 10 |
| 1.2.3. Comportamento dos polissacarídeos durante cozimento <i>kraft</i> | 11 |
| 1.3. Branqueamento..... | 14 |
| 1.4. Refinação..... | 16 |
| 1.4.1. Princípios da Refinação | 17 |
| 1.4.2. Mecanismo da refinação | 18 |
| 1.4.3. Tipos de refinadores | 19 |
| 1.4.4. Efeitos da refinação na pasta para papel | 21 |
| 1.4.4.1. Efeitos primários da refinação | 21 |
| 1.4.4.2. Efeitos secundários da refinação..... | 24 |
| 1.4.5. Parâmetros que influenciam a refinação | 25 |
| 1.4.5.1. Processo de cozimento..... | 27 |
| 1.4.5.2. Temperatura..... | 27 |
| 1.4.5.3. Consistência..... | 27 |
| 1.4.5.5. Energia de refinação | 28 |
| 1.4.5.6. Características das fibras | 28 |
| 1.4.5.7. Hornificação e seu efeito na refinação | 28 |

| | | |
|--|---|-----------|
| 1.5. | Características do <i>Eucalyptus globulus</i> face aos efeitos da refinação | 29 |
| Capítulo 2. Material e Métodos..... | | 31 |
| 2. | Matéria-Prima | 31 |
| 2.1. | Caracterização da suspensão..... | 31 |
| 2.1.1. | Grau de drenabilidade -°SR | 31 |
| 2.1.2. | Índice de retenção de água - WRV | 32 |
| 2.1.3. | Viscosidade intrínseca das pastas | 32 |
| 2.2. | Propriedades biométricas..... | 33 |
| 2.2.1. | FQA..... | 33 |
| 2.2.2. | DCPJ | 34 |
| 2.2.3. | <i>Coarseness</i> em Microscópio Óptico de Transmissão..... | 35 |
| 2.3. | Caracterização das folhas | 36 |
| 2.4. | Caracterização dos parâmetros químicos das pastas. | 38 |
| 2.4.1. | Determinação do teor seco da pasta..... | 38 |
| 2.4.2. | Teor de grupo carboxílico..... | 38 |
| 2.4.3. | Determinação dos ácidos hexenurónicos (HexA) | 39 |
| 2.4.4. | Determinação do teor de cinzas | 40 |
| 2.4.5. | Determinação dos metais (Fe,Cu,Ca,Mn,Mg)..... | 40 |
| 2.4.6. | Extratáveis | 41 |
| 2.4.7. | Alfa-beta-gama- cellulose..... | 41 |
| 2.4.8. | Determinação dos açúcares Neutros..... | 43 |
| 2.4.9. | Análise dos açúcares por Metanólise | 43 |
| 2.4.10. | Acessibilidade enzimática..... | 44 |
| 2.4.11. | Espectroscopia de ressonancia magnetica nuclear – RMN de ¹ H..... | 44 |
| 2.4.12. | Análise por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) | 45 |
| 2.4.13. | Difracção de Raios-X | 45 |
| Capítulo 3. Resultados e Discussão..... | | 71 |
| 3.1. | Caraterização das fibras celulósicas da pasta..... | 47 |
| 3.1.1. | Drenabilidade e WRV | 47 |
| 3.1.2. | Estrutura Morfológica das fibras - Propriedades biométricas | 50 |
| 3.2. | Propriedades papeleiras das folhas | 52 |
| 3.2.1. | Análise às propriedades das folhas sem refinação | 53 |

| | | |
|---|--|-----------|
| 3.2.2. | Análise às propriedades das folhas sem refinação | 55 |
| 3.3. | Caraterização química das pastas..... | 60 |
| 3.3.1. | Análises químicas..... | 60 |
| 3.3.2. | Análise por Metanólise | 62 |
| 3.3.3. | Espectroscopia RMN de ¹ H..... | 65 |
| 3.3.4. | Acessibilidade enzimática | 66 |
| 3.4. | Análise e caracterização da estrutura de celulose – Difraccão Raios-X..... | 68 |
| Capítulo 4. Conclusão..... | | 71 |
| Capítulo 5. Referências Bibliograficas..... | | 72 |
| Capítulo 6. Apêndices | | 76 |
| Apêndice A- Tabelas com resultados obtidos | | 77 |
| Apêndice B - Cálculos Auxiliares para preparação de soluções..... | | 79 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1.1: Composição e quantificação das células..... | 5 |
| Tabela 1.2: Componentes químicos utilizados no branqueamento [18]..... | 15 |
| Tabela 1.3: Hipóteses para mecanismos de refinação..... | 17 |
| Tabela 1.4: Classificação e respectivas características dos diferentes refinadores..... | 20 |
| Tabela 1.5: Efeitos secundários da refinação a nível das fibras e a nível da suspensão aquosa e propriedades de papel. | 25 |
| Tabela 1.6: Variáveis que afectam a refinação. | 26 |
| Tabela 2.1: Propriedades papeleras medidas nas folhas laboratoriais, unidades, equipamento e normas utilizadas. | 37 |
| Tabela 3.1: Valores de energia de refinação e respectivo grau Schopper-Riegler ($^{\circ}$ SR) e Índice de retenção de água (WRV) das pastas. | 47 |
| Tabela 3.2: Parâmetros biométricos para a pasta Mole e Dura recorrendo ao FQA..... | 51 |
| Tabela 3.3: Caracterização biométrica das fibras recorrendo ao microscópio ótico..... | 51 |
| Tabela 3.4: Resultados dos ensaios fisico-mecânicos interpolados para IT=70 e $^{\circ}$ SR=30..... | 52 |
| Tabela 3.5: Resultados dos ensaios fisico-mecânicos da resistência intrínseca das fibras das pastas não refinadas..... | 54 |
| Tabela 3.6: Resultados dos ensaios fisico-mecânicos da resistência intrínseca das fibras das pastas refinadas. | 55 |
| Tabela 3.7: Composição química das pastas Mole e Dura. | 60 |
| Tabela 3.8: Quantificação do teor de monossacarídeos presentes na pasta Dura e Mole. | 63 |
| Tabela 3.9: Tabela dos valores de largura média do cristalito (Lc) e grau de cristalinidade não corrigido (GC) e corrigido (GCc) pela presença dos hemiceluloses..... | 70 |
| Tabela A.1: Resultados obtidos para a concentração dos componentes cationicos nas pastas branqueadas..... | 77 |
| Tabela A.2: Resultados obtidos para a composição das pastas. | 77 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1: Estrutura macroscópica da madeira. ^[8] | 4 |
| Figura 1.2: Caracterização e distribuição de fibras na madeira. ^[8] | 5 |
| Figura 1.3: Modelo estrutural da celulose. ^[5] | 6 |
| Figura 1.4: Modelo estrutural da xilana da madeira do <i>Eucalyptus globulus</i> . ^[12] | 7 |
| Figura 1.5: Representação esquemática da sequência geral de operações no fabrico de papel. | 9 |
| Figura 1.6: Principais tipos de processos para produção de pasta. | 10 |
| Figura 1.7: Representação esquemática do cozimento kraft. | 11 |
| Figura 1.8: Representação esquemática do processo de bloqueio da reacção de peeling e de stopping. ^[2] | 12 |
| Figura 1.9: Conversão do 4-O-metil-glicuronoxilana em hexenuronoxilana durante cozimento kraft. | 13 |
| Figura 1.10: Mecanismo da degradação dos ácidos hexenuronicos sob condições de cozimento alcalino. | 13 |
| Figura 1.11: Representação do mecanismo de Refinação. ^[16] | 18 |
| Figura 1.12: Representação do mecanismo de corte na fibra por acção das laminas, devido ao contacto mutuo das fibras e corte na região menos rígida da fibra, respectivamente. | 22 |
| Figura 1.13: Representação dos efeitos primários da refinação. | 23 |
| Figura 1.14: Curvas de refinação para as propriedades estruturais, ópticas e de resistência mecânica. ^[40] | 25 |
| Figura 2.1: Aparelho de medição do grau Schopper-Riegler (°SR)..... | 31 |
| Figura 2.2: Esquema representativo do DCPJ. | 35 |
| Figura 2.3: Refinador laboratorial PFI. | 36 |
| Figura 2.4: Identificação das áreas de Ia e Ic no difractograma da celulose. | 46 |
| Figura 3.1: Desenvolvimento do °SR das pastas brancas em função do nº de rotações do PFI. | 48 |
| Figura 3.2: Desenvolvimento do WRV das pastas brancas em função do nº de rotações do PFI. | 49 |
| Figura 3.3: Remoção dos açúcares redutores ao longo do tempo para pastas Mole e Dura. | 53 |
| Figura 3.4: Representação do ensaio da viscosidade intrínseca para a pasta Mole e Dura. | 53 |
| Figura 3.5: Desenvolvimento do Índice de rebentamento, Scott, Índice de rasgamento e Índice T.E.A. em função do índice de tração. | 56 |
| Figura 3.6: Desenvolvimento das resistências em função do nº de rotações para a pasta Mole e Dura. | 57 |
| Figura 3.7: Desenvolvimento das forças intrínsecas em função do nº de rotações para a pasta Mole e Dura. | 58 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.8: Desenvolvimento da opacidade e dispersão de Luz em função do I.T. | 59 |
| Figura 3.9: Espectro de metanólise para a pasta Dura. | 63 |
| Figura 3.10: Espectro de metanólise para a pasta Mole | 63 |
| Figura 3.11: Espectro RMN de ¹ H da xilana isolada da pasta Dura, a) e pasta Mole, b). | 66 |
| Figura 3.12: Curvas integrais de hidrólise enzimática s pastas Mole e Dura. | 67 |
| Figura 3.13: Remoção dos açúcares redutores ao longo do tempo para pastas Mole e Dura. | 67 |

Abreviaturas e Símbolos

| | |
|--------------------------|--|
| D | Pasta Dura |
| ECF | Elemental chlorine free |
| GC\MS | Cromatografia gasosa com espectroscopia de massa |
| HexA | Ácidos hexenurónicos |
| Ia | Região amorfa |
| Ic | Região cristalina |
| IM | Índice mão |
| IT | Índice de tração |
| M | Pasta Mole |
| MeGlcA | Ácidos metilglicuronicos |
| °SR | Grau Schopper-Riegler |
| PI | Padrão interno |
| RB | Rugosidade de Bendtsen |
| RMN ¹H | Ressonância magnética nuclear de protão |
| TCF | Total chlorine free |
| UA | Ácidos urónicos |
| WRV | Índice de retenção de água |
| Xyl | Xilose |
| Z | Teor de cinzas |
| η | Viscosidade intrinseca |

Introdução

Portugal é um país com forte tradição na indústria de produção de pastas e papel, tendo sido o primeiro a arrancar com a produção de pastas químicas de eucalipto, no ano de 1923.

A junção entre a tecnologia moderna e a matéria-prima de qualidade tem contribuído para a crescente expansão do mercado papelero, bem como todos os nichos envolvidos. Este alcançou um lugar estratégico para a economia nacional, actualmente representando o 4º ramo exportador líquido, depois das indústrias têxtil do couro e das madeiras.^[1]

No seguimento da crescente procura de pastas de madeira de Eucalipto, o *Eucalyptus globulus* atingiu uma elevada notoriedade a nível Nacional e recentemente internacional, devido às suas excelentes características para a produção de papéis de alta qualidade, nomeadamente de impressão e escrita.

As propriedades e qualidade do produto dependem de vários parâmetros, ocupando a operação de refinação um papel essencial. Esta não só afecta significativamente as propriedades do papel, como a sua eficiência tem fortes repercussões ao nível dos custos de produção. A produção de papel é uma indústria de capital intensivo, como tal, o uso e processamento adequado de matérias-primas é essencial e uma preocupação constante.

O processo de refinação, não só por condicionar as características das fibras, mas por ser causador de um grande gasto energético, consequentemente monetário, e ter também muita influência ao nível de produção contínua, sem quebras de folha na máquina de papel, bem como na qualidade do produto final, é então alvo de estudo neste trabalho, no âmbito de avaliar condições e otimizar o processo.

Motivação e objectivos

A existência de variações na refinabilidade afecta um dos principais atributos da pasta branca, que é a sua regularidade. Este facto reflecte indirectamente a variabilidade do próprio processo de produção de pasta, promove a variabilidade no processo de produção de papel, determinando as condições de refinação e a estratégia de controlo necessárias para controlar o perfil de qualidade dos produtos finais. Para além disso, diferentes

refinabilidades da pasta implicam respostas não totalmente equivalentes sob o ponto de vista de desenvolvimento das propriedades de aptidão papelreira com as respectivas consequências para as características do produto final. Face a este cenário espera-se desenvolver um trabalho com o intuito de identificar as propriedades físico-químicas primárias das fibras que estão na origem das variações da refinabilidade das pastas brancas.

Metodologicamente, propõe-se que o estudo das pastas com diferentes refinabilidades seja efectuado em 3 etapas. A primeira corresponde à caracterização standard das pastas brancas ao nível das suas propriedades de aptidão papelreira. Esta etapa permitirá antecipar a grandeza das diferenças de refinabilidade existente entre as pastas. A segunda etapa baseia-se na caracterização de todos os parâmetros de índole química que possam estar associados à refinabilidade das pastas. Da mesma forma, a terceira etapa pretende caracterizar todos os parâmetros físico-morfológicos que também possam influenciar de alguma forma a refinabilidade das pastas.

**Capítulo 1. Revisão
Bibliográfica**

1. Indústria papelreira

O avanço global na indústria papelreira tem gerado um aumento da competitividade e conseqüentemente a constante procura pelo aperfeiçoamento do produto final, o papel, para a finalidade desejada.

A matéria-prima mais utilizada no fabrico de pasta celulósica é essencialmente madeiras de resinosas e folhosas, sendo a espécie mais utilizada em Portugal o *Eucalyptus globulus* que pertence ao segundo grupo, as folhosas, que apresentam elevada variabilidade de composição e estrutura, perturbando significativamente o seu comportamento durante a modificação industrial em pasta celulósica. *Eucalyptus globulus* é conhecido pela sua facilidade de cozimento e branqueamento, sendo este o mais utilizado para a indústria papelreira. ^[2]

No que diz respeito à composição arbórea mais predominante em Portugal destacam-se principalmente três espécies que são responsáveis pela ocupação de 75% da área florestal portuguesa, o pinheiro bravo (*Pinus pinaster*), o sobreiro (*Quercus suber*) e os eucaliptos (*Eucalyptus spp*). *Eucalyptus globulus* é de crescimento rápido e encontrou no país condições privilegiadas ao seu desenvolvimento, adaptando-se com facilidade ao clima e aos solos e ganhando uma expressão económica crescente. Na atualidade, Portugal é o segundo maior produtor mundial de pasta kraft branqueada do eucalipto obtida a partir desta madeira, sendo cerca de 60% desta pasta utilizada em fábricas integradas de pasta e papel nacionais. A importância desta indústria face ao panorama descrito, faz da pasta de papel uma matéria-prima com elevado potencial e que cada vez mais é alvo de estudos para desenvolvimento de novas aplicações. ^[3]

1.1. A madeira como matéria-prima

A madeira possui uma estrutura celular diversificada, exhibe um conjunto de propriedades que a tornam apta para uma vasta gama de usos, independente da sua origem botânica. Trata-se de um material anisotrópico, ou seja, as suas propriedades variam consoante o corte, transversal, radial, ou tangencial. É higroscópico, tem a capacidade em absorver ou perder água para o meio envolvente. É biodegradável, serve como combustível, isolante e química e mecanicamente resistente, cujo interesse para a indústria

de pasta e de papel consiste na qualidade e na quantidade, ou seja, no rendimento das fibras.^[4]

O comportamento das diferentes espécies nos processos de fabrico assenta na deslinhificação e branqueamento da pasta celulósica, os quais dependem essencialmente da composição química e morfológica da madeira.^[5]

A maior parte dos estudos de natureza química incidem sobre pastas celulósicas de resinosas. No grupo de folhosas a investigação é menos significativa. No âmbito de colmatar a escassez de informação, e dado que o *Eucalyptus globulus*, do ponto de vista processual necessita de condições menos drásticas de cozimento e branqueamento, comparado com outras folhosas, o departamento de química da universidade de Aveiro arrancou com um vasto programa de investigação dedicado à química de madeira de *Eucalyptus globulus*.^[5]

1.1.1. Estrutura morfológica

Todas as árvores, indiferentemente da espécie, são constituídas por raiz, tronco e copa, sendo o tronco o que tem maior interesse na indústria papelreira. Este é constituído por 5 regiões distintas da estrutura macroscópica, medula, cerne, borne ou alburno, câmbio e casca (floema e periderme).^[6]

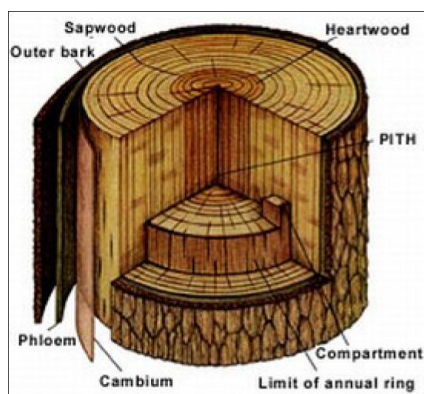


Figura 1. 1: Estrutura macroscópica da madeira.^[6]

A madeira das resinosas difere das folhosas, com uma estrutura mais densa, enquanto as folhosas têm uma estrutura mais porosa. Como se pode observar na Figura 1.2 e na Tabela 1.1, apesar das diferenças em ambos os tipos de madeira, o grupo maioritário de células são os traqueídeos (ou fibras), residindo a principal diferença entre eles no facto

de as folhosas comportarem outros grupos específicos com peso ainda significativo, como é o caso dos vasos. O tamanho das fibras também constitui diferença, bem como o facto das resinosas possuírem fibras longas, ao contrário das folhosas, que têm fibras curtas.^[7]

Tabela 1.1: Composição e quantificação das células de fibras de madeira.^[5]

| Resinosas | Folhosas |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Traqueídos (fibras) 90-95 % | <ul style="list-style-type: none"> • Células libriiformes e traqueídos (fibras) – 40-70 % |
| <ul style="list-style-type: none"> • Raios (parênquima radial e traqueídos radiais) – 5-10% | <ul style="list-style-type: none"> • Vasos – 20-40 % |
| <ul style="list-style-type: none"> • Parênquima (longitudinal) 1-5% | <ul style="list-style-type: none"> • Raios (parênquima radial) – 5-10% • Parênquima (longitudinal) – 5% |

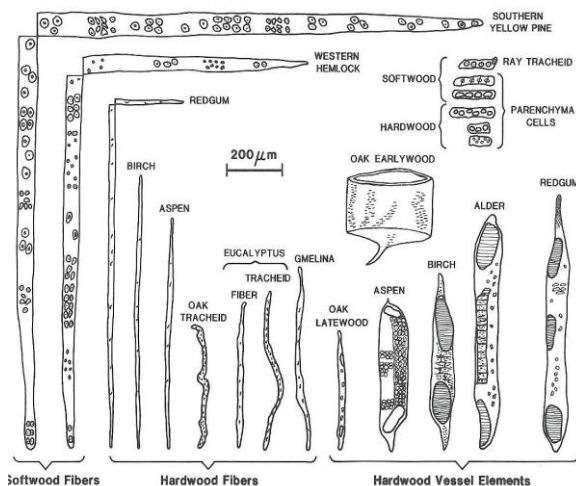


Figura 1.2: Caracterização e distribuição de fibras na madeira.^[6]

1.1.2. Composição química

A complexidade da madeira não permite que a sua composição química se defina com exactidão para a mesma espécie de árvores, pois é um material heterogéneo, composto essencialmente por fibras, que varia com diferentes factores nomeadamente com a idade, localização geográfica, condições do solo, tipo de madeira, etc. Dependendo da espécie, a madeira é constituída por fibras, possuindo uma parede celular formada por cerca de 40-50% de fibrilas de celulose, embebidas numa matriz de hemiceluloses (20-35%) e lenhina (20-30%). Embora em menor quantidade, existem ainda compostos de baixo peso molecular, geralmente designados por extractáveis (1-5%) e cinzas (<1%).^[4,5]

- **Celulose**

A celulose é o material da parede celular mais básico em toda a planta e constitui a sua estrutura na forma de microfibrilas cristalinas, que são aglomerados da fibrila elementar. Fisicamente é um material sólido e branco que pode existir em estado cristalino ou amorfo.

É um homopolissacarídeo linear, tendo como unidade estrutural a celobiose, formada por unidades de glucopiranosose, unidas por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4). Globalmente, nas paredes celulares das fibras, a celulose cristalina é cerca de 60-70%. Esta é particularmente resistente ao ataque químico e à sua degradação devido às ligações estabelecidas por pontes de hidrogénio inter e intra-moleculares.

De estudos obtidos por difração de raios X, a celulose de *Eucalyptus globulus*, apresenta um grau de cristalinidade de 68%.^[5] Quanto mais cristalina for, maior a absorção de água por parte da celulose. A interacção com a água é um aspecto muito importante. Esta apresenta um comportamento hidrofílico, isto é, tem uma enorme tendência para absorver água mas, devido à sua estrutura amorfo-cristalina, esta penetra apenas nas zonas amorfas, pois só aí se encontram espaços vazios entre as moléculas, devido ao elevado grau de cristalinidade que as zonas cristalinas possuem. O grau de cristalinidade é definido como a proporção relativa de massa de celulose cristalina relativamente à massa total de celulose.^[8]

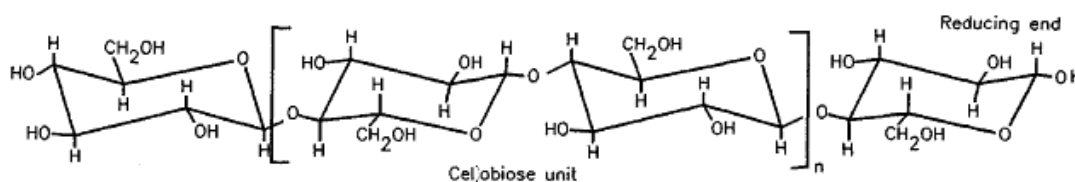


Figura 1.3: Modelo estrutural da celulose.^[8]

- **Hemiceluloses**

Fisicamente, hemiceluloses são polissacarídeos de origem não celulósicos e essencialmente amorfos. A sua principal função é a de suporte e coesão, fazendo a ligação entre a lenhina e a celulose. As suas estruturas variam consoante o tipo de madeira.^[5] Quimicamente, são uma classe de polímeros heterogéneos sintetizados por vias biossintéticas diferentes da celulose, possuiu uma estrutura ramificada, um grau de polimerização baixo (10-50 kDa).

Nas folhosas, a fracção de hemiceluloses é constituída essencialmente por glucuronoxilanas (15-25%) e uma pequena percentagem (1-4%) de glucomananas. Da análise aos açúcares neutros e ácidos do *Eucalyptus globulus*^[5], as hemiceluloses

apresentam uma percentagem de 20-25% do peso seco de madeira. Os polissacarídeos maioritários são do tipo glucuronoxilana, com a presença de 3-6% de galactose, 1-2% de glucose e ~1% de ramnose.^[7]

A xilana do *E. globulus* apresenta tal como as outras xilanas, uma cadeia principal de unidades de β -D-xilopiranosose ligadas entre si por ligações β (1 \rightarrow 4) as quais possuem como substituintes grupos acetilo e o ácido 4- O-metil – α -D-glucurónico. A diferença reside no último substituinte, está ligado na posição O-2 as unidades de galactose. É também detectada a presença rhamnoarabinogalactanas e glucanas ligadas ao ácido 4-O-metil- α -D-glucurónico. É por este motivo que a xilana do *E.globulus* é tão complexa, como é evidenciado na figura 1.4.^[9]

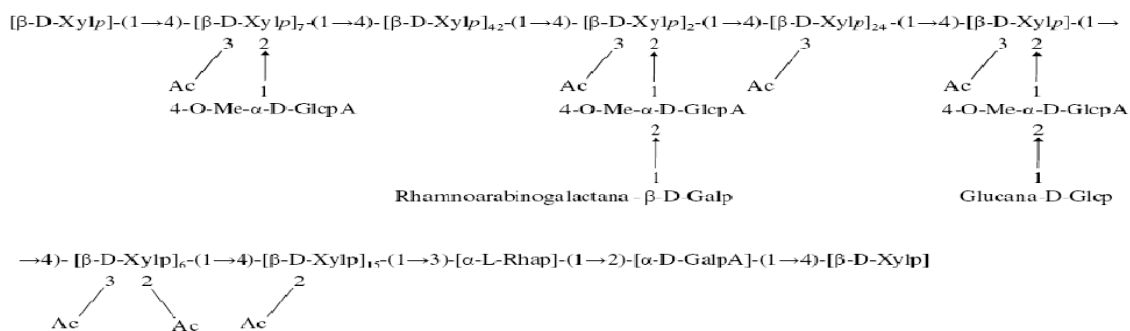


Figura 1.4: Modelo estrutural da xilana da madeira do *Eucalyptus globulus*.^[9]

- **Lenhina**

A lenhina existe como sendo um dos componentes essenciais de madeira, que varia em quantidade de 10-30%, seguido da celulose, é o componente mais abundante. Existe essencialmente nas paredes celulares, é um heteropolímero aromático e com estrutura macromolecular reticulada, constituída por unidades do álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool cumarílico dando origem a estruturas do tipo guaiacilo (G), seringilo (S) e *p* - hidroxifenilo (H), mantidas juntas através de ligações do tipo éter e ainda pelas ligações Carbono-Carbono.^[7,13] Estas unidades da lenhina não se encontram distribuídas uniformemente nas árvores das folhosas e resinosas. Assim O principal precursor nas resinosas é o álcool coniferílico (unidades de guaiacilpropano - G). Estas são menos reactivas que as do tipo S, existindo maior facilidade de acoplamento. Nas folhosas são o

álcool coniferílico e sinapílico (unidades de guaiacilpropano e siringilpropano – G e S), sendo assim mais reactivas, pois possuem um maior número de ligações C-O-C.^[15]

O teor de lenhina influencia o rendimento das pastas, pois quanto maior quantidade de lenhina existir, menor será o rendimento da pasta.

A madeira de *Eucalyptus globulus* apresenta lenhina do tipo S/G essencialmente, com proporção molar H:G:S de 2-3:12-16:82-86. A elevada proporção de unidades S é confirmada pelo alto teor de grupos metoxilo e análises químicas.^[5]

- **Componentes Extratáveis**

Os extratáveis são componentes de baixo peso molecular representando 1-5% do peso da madeira, encontrando-se em maiores quantidades na casca e raízes. Estes podem ser removidos em água ou em solventes orgânicos neutros. Podem ser qualificados em vários grupos, os compostos fenólicos, terpénicos e alifático ou lípidos.^[4]

Nas folhosas a remoção destes compostos durante o cozimento depende da dimensão dos poros e da estabilidade mecânica das células de parênquima.^[6]

1.2. Da madeira ao papel

O papel pode ser definido como uma estrutura que resulta do entrelaçamento de fibras, que provêm dos tecidos vegetais, e têm a capacidade de formar ligações entre si por pontes de hidrogénio.

Os processos produtivos envolvidos neste sector são, em termos gerais bastante semelhantes entre si, não obstante à grande variedade de produtos a que dão origem. Genericamente, o processo de fabrico de papel pode ser dividido em três fases fundamentais:

- **Fase 1 – Tratamento da madeira**, que consiste em transformar o tronco da árvore em aparas de madeira, após o seu descasque.
- **Fase 2 – Preparação da Pasta celulósica**, que consiste num conjunto de etapas que permitem a produção de uma massa fibrosa homogénea, essencialmente a etapa de cozimento e branqueamento.

- **Fase 3 – Fabricação do papel**, a partir da pasta formada na fase anterior e através de um conjunto de operações unitárias.
- Uma **quarta fase**, - **transformação de papel**, pode ou não existir dependendo do processo de fabrico envolvido e do produto final a fabricar.

O esquema representado na Figura 1.5 retrata todo o processamento do fabrico de papel.

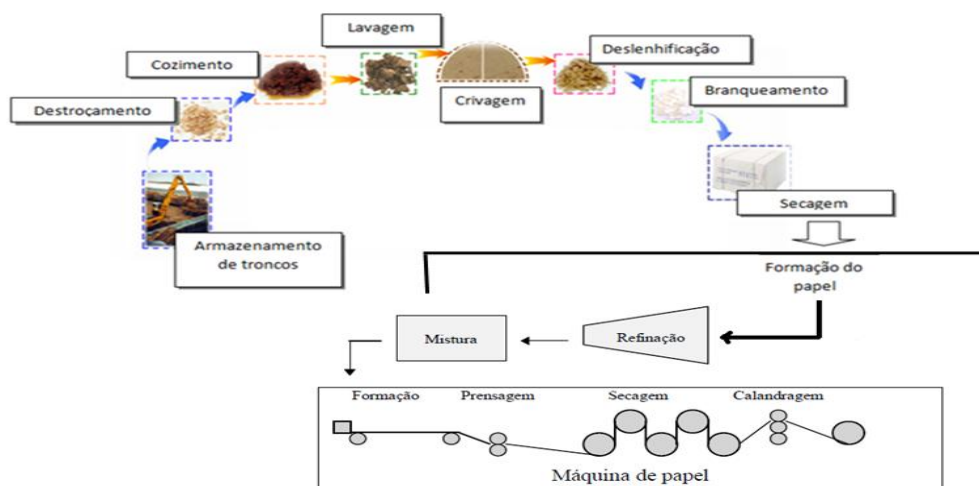


Figura 1.5: Representação esquemática da sequência geral de operações no fabrico de papel.

1.2.1. Processos de produção de pasta celulósica

O processo de fabrico de pasta química branqueada, simplifcadamente pode ser descrito por duas grandes etapas. Uma primeira em que se procede à separação das fibras por remoção de grande parte da lenhina – o cozimento, de onde resulta a pasta crua que é então lavada e submetida à segunda etapa – o branqueamento, onde se procede à remoção e/ou descoloração da lenhina residual bem como outros cromóforos.^[5]

O processo de desfibrilamento assenta na dissolução da lenhina da lamela média, que mantém as fibras unidas, preservando tanto quanto possível, os polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) na matriz fibrosa. Pode ser realizado mecânica ou quimicamente, ou ainda por uma combinação de ambos os tratamentos,^[4] como descreve o fluxograma da Figura 1.6.

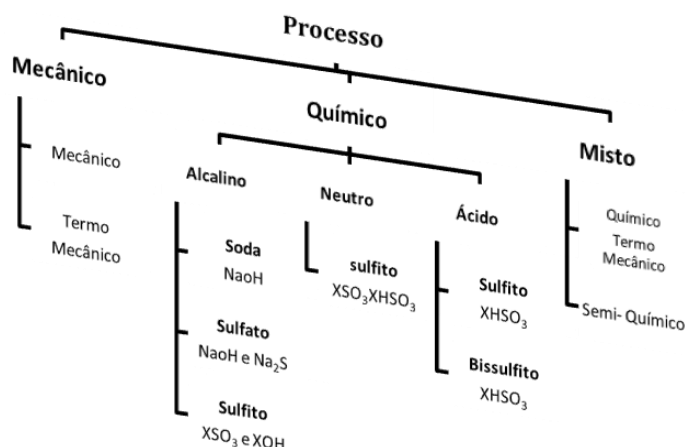
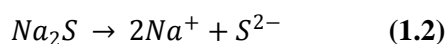
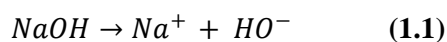


Figura 1.6: Principais tipos de processos para produção de pasta.

1.2.2. Processo kraft

O processo *kraft*, também conhecido como processo ao sulfato, provem da adição de sulfato de sódio (NaOH) durante o processo. É o processo mais usual hoje em dia devido, entre outros factores, à qualidade das pastas produzidas, à relativa simplicidade e rapidez do processo, e à sua aplicabilidade às várias espécies de madeira. No entanto, apresenta algumas desvantagens, como alto custo de investimento na construção da fábrica, pastas cruas com menor brancura que as originárias de processos ácidos e emissão de compostos sulfurosos de odor desagradável, como os mercaptanos e gás sulfídrico.^[7]

Neste processo as aparas de madeira são aquecidas num digestor a elevada temperatura (150-170°C) e pressão, com o licor branco (uma solução aquosa composta por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na₂S) que dão origem aos reagentes activos deste processo, o ião hidróxido, (HO⁻) e o ião hidrogenossulfureto (HS⁻) de acordo com as Equações 1.1, 1.2 e 1.3:



Após a digestão obtêm-se as aparas da madeira cozidas, que são descarregadas no *blow tank*, onde são desintegradas em fibras e dão origem à pasta crua. Seguidamente a pasta é lavada com água e crivada para remover impurezas sólidas e aparas não cozinhadas. O licor negro resultante, contém os produtos da reacção de solubilidade da lenhina, é concentrado e queimado na caldeira de recuperação para fornecer uma pasta inorgânica de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio, chamado *smelt*. Este é dissolvido para formar o licor verde, que é reagido com óxido de cálcio (CaO) e cal virgem, para converter Na_2CO_3 em NaOH e regenerar o licor branco original, para ser utilizado no próximo ciclo de cozimento.^[10,11]

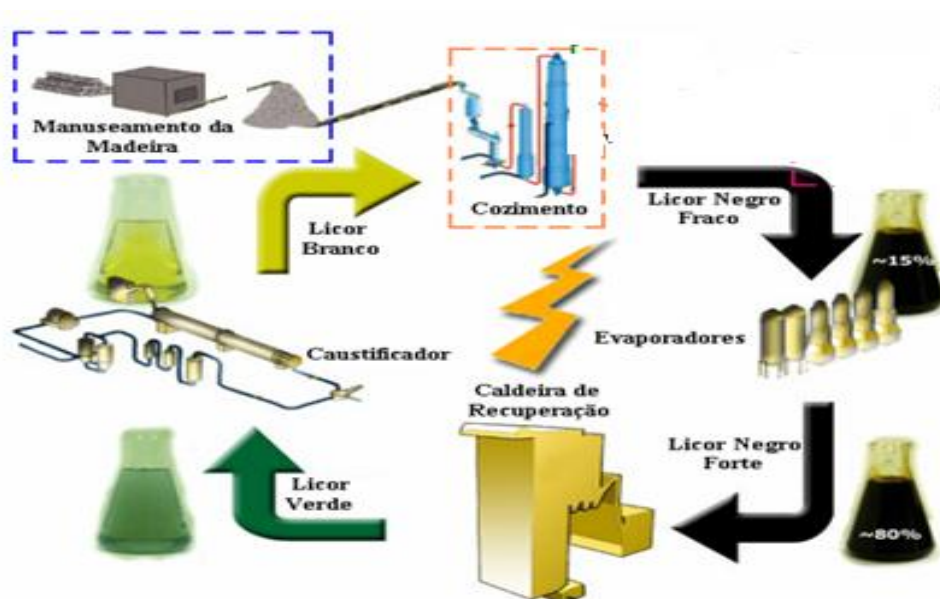


Figura 1.7: Representação esquemática do cozimento kraft.

1.2.3. Comportamento dos polissacarídeos durante cozimento kraft

A cinética do cozimento kraft ocorre em três fases: a fase inicial, a fase principal e a fase residual. A lenhina presente nas aparas é removida pela acção dos elementos activos presentes no licor branco, o OH^- e HS^- com os polissacarídeos. Na fase inicial, a lenhina sofre ruptura das ligações α -O-4 originando unidades de lenhina com grupos fenólicos livres mais reactivos. A presença de iões HS^- , em meio alcalino, aceleram a degradação e a dissolução da lenhina, sem aumentar a dissolução da celulose, o que faz com que o tempo

de exposição das aparas de madeira em meio alcalino seja menor, reduzindo a degradação dos polissacarídeos e, conseqüentemente, produzindo pastas de melhor qualidade. [7,10]

Os polissacarídeos sofrem reacções de *peeling* e *stopping*. Como se pode verificar na Figura 1.8, o processo de *peeling* consiste na clivagem da ligação glicosídica e migração de ligações de forma a originar uma ligação dupla. Na reacção de *Stopping* dá-se um bloqueio devido à eliminação do hidroxilo do carbono três. Para estes dois fenómenos ocorrerem é essencial que exista um grupo carbonilo na posição β relativamente à ligação glicosídica. [7,29]

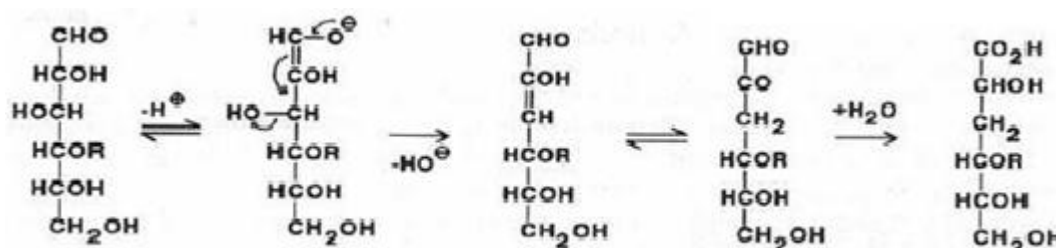


Figura 1.8: Representação esquemática do processo de bloqueio da reacção de peeling e de stopping. [7]

O comportamento das mais variadas espécies no cozimento depende muito da duração de cada uma das fases, bem como a intensidades como este actua. O comportamento das pastas de *Eucalyptus globulus*, foram alvo de estudos e é feita uma pequena abordagem neste trabalho.

As lenhinas residuais nas pastas resultantes do cozimento de kraft de *E. globulus*, foram isoladas e caracterizadas por técnicas de degradação química, que mostrou que na fase inicial do cozimento (até 30% de deslenhificação) é extraída principalmente lenhina rica em unidades H e G com elevado grau de condensação e ligada a açúcares, predominantemente a unidade de xilose. Na fase principal (30-90% de deslenhificação) e residual (90-95% de deslenhificação) a lenhina removida é progressivamente mais rica em unidades S. [5]

As hemiceluloses foram caracterizadas pela análise de açúcares neutros, ácidos urónicos totais e hexenurónicos. Na fase inicial do cozimento, cerca de 19% de deslenhificação, as perdas em polissacarídeos envolvem a eliminação de glucose que

dependem de uma fração de polissacarídeos do tipo glucana e não da dissolução de xilanas. Estas são eliminadas gradualmente ao longo do processo de deslenhificação [5].

Durante o tratamento alcalino da madeira, parte do ácido 4-O-metilglucurônico (MeGlcA) sofre a β - eliminação na posição O-4, com a libertação do metanol, formando o ácido hexenurônico (HexA).^[9]

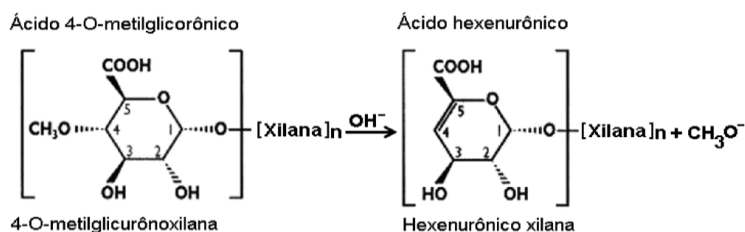


Figura 1.9: Conversão do 4-O-metil-glicuronoxilana em hexenuronoxilana durante cozimento kraft.^[13]

No caso de *Eucalyptus globulus*, o teor de HexA na pasta, aumenta ao longo das diferentes fazes do processo *kraft*, no entanto se eventualmente o meio for suficientemente alcalino, este aumento pode ocorrer apenas na fase final. Este comportamento é atribuído às condições mais suaves de cozimento, bem como eventuais especificidades de organização dos compostos nas paredes celulares.

Estudos às xilanas da pasta de *Eucalyptus globulus* mostram que grandes alterações estruturais da xilana, ocorrem essencialmente na fase principal e residual da deslenhificação. Cerca de 55% dos ácidos urónicos são degradados ou eliminados das cadeias de xilana remanescente da pasta [5].

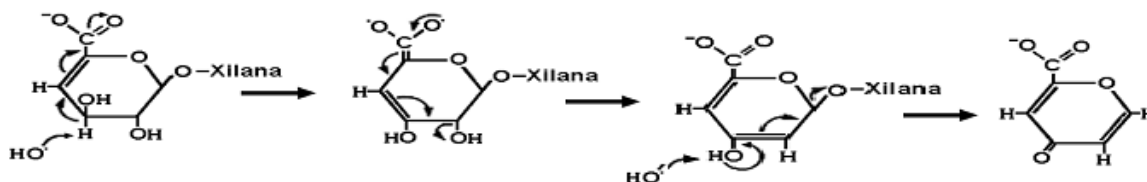


Figura 1.10: Mecanismo da degradação dos ácidos hexenuronicos sob condições de cozimento alcalino.^[13]

1.3. Branqueamento

As pastas cruas obtidas após lavagem e crivagem, quer por processos químicos, quer mecânicos, apresentam uma cor acastanhada devido à presença de grupos cromóforos, provenientes da lenhina residual. O branqueamento, tem a finalidade de aumentar a brancura da pasta por oxidação dos grupos cromóforos remanescentes e /ou por degradação e dissolução das unidades moleculares que os contêm. Deve ter-se em conta a preservação das propriedades e características da fibra para mais tarde se obter um papel de boa qualidade.^[7]

A remoção da lenhina de pastas químicas leva a uma maior força de ligação de fibra-fibra no papel, no entanto, devido aos agentes químicos usados no branqueamento, diminui o comprimento das moléculas de celulose, resultando fibras mais fracas.

Desde os princípios da década de 90, devido às exigências ambientais impostas, surgiram alternativas para o procedimento de branqueamento que inicialmente consistia em usar como agente químico para branquear as pastas, o cloro elementar (Cl_2), uma vez que apresentava uma elevada selectividade no que respeita à lenhina relativamente aos polissacarídeos. Actualmente estão divididos em duas categorias: ^[7,18]

- ✓ ECF - *elemental chlorine free*: onde se substitui o cloro elementar por dióxido de cloro.
- ✓ TCF - *total chlorine free*: onde não se aplica qualquer forma de cloro.

Há uma vasta gama de agentes de branqueamento usados nestas sequências, cada um com uma função, vantagens de desvantagens associadas. Assim na Tabela 1.2 está compilado de uma forma sucinta as características associadas a cada agente químico. De notar que uma sequência do branqueamento pode ser considerada como uma combinação de deslinhificação com o branqueamento propriamente dito.

Os agentes permitem múltiplas sequências de branqueamento, sendo que também estas evoluíram ao longo dos anos. Assim, actualmente, aquelas que são as mais utilizadas na indústria, nomeadamente no grupo Portucelsoporcel, pertencem à categoria ECF com as sequências: DEpDEP, DEpDD e OQ (O)PDD para pastas obtidas através do processo sulfato. De acordo com a nomenclatura (TAPPI Information Sheets TIS 0606-21), cada

letra representa um químico seguido por um passo de lavagem. Por vezes, para fortificar o estágio, são adicionadas pequenas quantidades de substâncias químicas, aditivos esses que são colocados a seguir à letra do estágio principal, em índice (exemplo: Ep – Estágio de Extração alcalina com pequena adição de peróxido de hidrogénio). O parêntesis surge no caso em que o estágio não é seguido de lavagem.^[7,34]

Tabela 1.2: Componentes químicos utilizados no branqueamento ^[18]

| | Agente químico | Função | Vantagens | Desvantagens |
|--|---------------------------------------|---|---|--|
| <i>ECF- elemental chlorine free</i> | NaOCl | <ul style="list-style-type: none"> • Oxidação, • Branqueamento • Solubilização da lenhina | <ul style="list-style-type: none"> • Facilidade no preparo e utilização | <ul style="list-style-type: none"> • Pode ter-se perda de viscosidade |
| | ClO ₂ | <ul style="list-style-type: none"> • Oxidação, • Branqueamento • Solubilização da lenhina | <ul style="list-style-type: none"> • Elevada brancura; • Boa selectividade; | <ul style="list-style-type: none"> • Alto custo; • Deve ser preparado no local; • Corrosivo |
| <i>TCF - total chlorine free</i> <i>Ou</i> <i>ECF- elemental chlorine free</i> | O ₂ | <ul style="list-style-type: none"> • Oxida, • Solubilização da lenhina | <ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo operacional | <ul style="list-style-type: none"> • Pode causar perda de resistência na pasta |
| | H ₂ O ₂ | <ul style="list-style-type: none"> • Oxidação, • Branqueamento de pastas | <ul style="list-style-type: none"> • Facilidade de utilização • Baixo custo capital | <ul style="list-style-type: none"> • Pode causar perda de resistência na pasta |
| | O ₃ | <ul style="list-style-type: none"> • Oxidação, • Branqueamento da lenhina | <ul style="list-style-type: none"> • Reacção rápida; • Retenção curta e suficiente; | <ul style="list-style-type: none"> • Não é selectivo; • Degradação da pasta |
| | EDTA | <ul style="list-style-type: none"> • Remoção dos metais | <ul style="list-style-type: none"> • Remoção eficiente dos metais da pasta; | <ul style="list-style-type: none"> • Necessita de ajuste de pH. |
| | HCl ou H ₂ SO ₄ | <ul style="list-style-type: none"> • Remoção dos metais | <ul style="list-style-type: none"> • Remoção dos metais e ácidos hexenurónicos | <ul style="list-style-type: none"> • Causa degradação das hemiceluloses |
| | NaOH | <ul style="list-style-type: none"> • Neutralização dos ácidos, • Remoção e solubilização da lenhina oxidada | <ul style="list-style-type: none"> • Reactivação da Lenhina residual, • Eliminação de ácidos gordos | <ul style="list-style-type: none"> • Escurecimento da pasta por formação de ligações duplas |

1.4. Refinação

Não é por mero acaso que o lema do técnico papeleiro diz que “o papel é feito no refinador”, este expressa a importância que esta operação exerce na fabricação do papel. (Arthur Clarke)

Esta operação tão crucial na indústria de papel consiste no tratamento mecânico da parede celular das fibras em meio aquoso, de forma a aumentar a flexibilidade, colapsibilidade e a sua área de interação inter-fibrilar, proporcionando modificações de algumas propriedades físicas como para lhes conferir as características necessárias à fabricação de um determinado papel, com propriedades e comportamentos específicos. Com a refinação, as fibras vão aumentar a sua capacidade para se ligarem entre si numa matriz tridimensional mais resistente.^[14]

Uma grande desvantagem do processo de refinação é criar simultaneamente nas fibras modificações estruturais indesejáveis. Assim a refinação exige que seja estabelecido um compromisso entre os efeitos desejados e possíveis de obter nas fibras da pasta e as características pretendidas para o papel final. Em contrapartida, é notável a diversidade de combinações das várias propriedades do papel que podem ser obtidas com diferentes tratamentos da fibra, permitindo assim a vasta gama de produtos papeleiros com diversas aplicações.^[14]

O objectivo e as condições da refinação podem variar consideravelmente, dependendo da pasta utilizada e do tipo de papel desejado. No entanto, a finalidade desejada consiste em:

- Fornecer ao papel a resistência mecânica exigida pelo papel em causa,
- Melhorar a uniformidade e a formação da folha,
- Reduzir a opacidade do papel, ou limitar a sua diminuição consoante o tipo de papel pretendido.

1.4.1. Princípios da Refinação

Nas últimas décadas, com diferentes abordagens, fizeram-se progressos significativos no conhecimento do mecanismo de transferência de energia para as fibras.

Baseado em diversas hipóteses, diferentes teorias contribuíram para o que é feito actualmente. A Tabela 1.3 evidencia que uma boa teoria da refinação permitirá aumentar a eficiência da refinação e obter novas combinações de propriedades com técnicas de refinação actuais. O progressivo aperfeiçoamento.

Tabela 1.3: Hipóteses para mecanismos de refinação ^[15]

| | | |
|---|---------------------------------------|---|
| Hipóteses de Mecanismos de Refinação | Teoria da película fibrosa | <ul style="list-style-type: none"> • Smith, 1922 • Goncharov, 1971 |
| | Modelos Hidrodinâmicos | <ul style="list-style-type: none"> • Rance, 1951 • Radoslavova e tal, 1995 |
| | Tipo e grau de tratamento | <ul style="list-style-type: none"> • Leider & Nissan, 1977 • Kline, 1978 • Kerekes, 1990 |
| | Análise do fluxo | <ul style="list-style-type: none"> • Halme, 1962 • Fox e tal, 1978 |
| | Distribuição dos tempos de residência | <ul style="list-style-type: none"> • Fox e tal, 1979 • Arjas e tal, 1969 |
| | Modelos descritivos | <ul style="list-style-type: none"> • Clark, 1977 • Steenberg, 1963; 1979 |
| | Tratamento de flocos | <ul style="list-style-type: none"> • Page e tal, 1962 • Ebeling, 1979 |
| | Modelos Mecanicistas | <ul style="list-style-type: none"> • Roux e tal, 1999 • Martinez, 1994 |

1.4.2. Mecanismo da refinação

A operação de refinação consiste em fazer passar uma suspensão de fibras entre duas superfícies abrasivas, que distam entre si uma determinada distância, denominada por entreferro, esta é ajustável consoante os parâmetros desejáveis e o tipo de refinador.

As superfícies abrasivas por onde se faz passar a suspensão, são denominadas por Estator e rotor. Consoante o refinador em causa, o estator pode ser fixo, enquanto o rotor tem um movimento rotacional, ou então ambas as superfícies são móveis. Em cada superfície estão implementadas barras metálicas que exercem vários tipos de forças sobre as fibras.^[14]

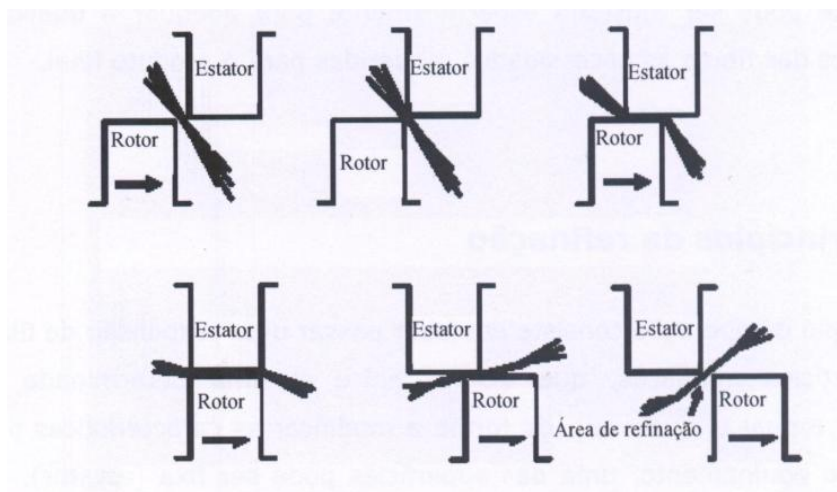


Figura 1.11: Representação do mecanismo de Refinação.^[14]

Como se pode observar na Figura 1.11, inicialmente os flocos da suspensão de fibra são colhidos pelas arestas das barras. Sendo a suspensão de pasta constituída principalmente por água, quando a aresta da barra do rotor se aproxima da aresta da barra do estator, os flocos são comprimidos e recebem uma pancada forte, o resultado é a explosão da água para o exterior dos flocos, no caso de fibras curtas, estas são expelidas juntamente com a água, sendo somente as restantes fibras, as mais longas, a serem comprimidas entre o estator e rotor, ou seja, a sofrerem o efeito de refinação. Posteriormente, os flocos são pressionados entre as arestas e as superfícies planas das barras opostas. Esta acção é contínua até que as arestas opostas das barras se cruzem. Grande parte do efeito provocado nas fibras pela operação de refinação, é produzido

durante a fase de contacto entre as fibras, as arestas e a superfície das barras, provocando assim o tratamento mecânico e a acção de fricção entre fibras. O cruzamento entre as barras do estator e do rotor provoca ainda um movimento de rotação dos flocos extremamente forte nos espaços entre as barras, provocando a fibrilação externa das fibras. [14]

As etapas descritas provocam um efeito de refinação nas fibras, sendo a sua extensão dependente da largura do ângulo de intercepção das barras. Se os espaços entre as barras forem demasiado estreitos, as fibras ou os flocos de fibra, não podem circular nesses espaços e não serão descascadas pelas arestas das barras, essas fibras permanecem nesse espaço e passam a operação de refinação sem sofrerem o efeito desejado. Os resultados desta operação e a sua extensão dependem significativamente do efeito de fibrilação das fibras pelas arestas das barras e do comportamento das fibras e dos flocos de fibra durante os impactos. [14]

No caso de *Eucalyptus globulus*, portanto fibra curta da pasta hardwood, são mais difíceis de apanhar pelas arestas das barras e formam flocos mais fracos, que facilmente são quebrados durante a operação de refinação, experimentando por vezes menor fibrilação externa. A diminuição da distância entre as barras vai originar uma menor acção de refinação, ou seja, menos fibras são apanhadas pelas arestas e mais fibras circulam nos sulcos entre as barras. [14]

1.4.3. Tipos de refinadores

Como está evidenciado na Tabela 1.4, existem vários tipos de refinadores, com diferentes características que conferem propriedades diferentes. Por exemplo, os refinadores cónicos produzem mais fibrilação interna do que os refinadores de disco duplo, uma vez que estes operam com maior intensidade mecânica e menos tempo de residência das fibras no refinador. [33]

Como todos os refinadores, a potência, a capacidade, o tipo de guarnições, a intensidade de refinação e a consistência de refinação dependem das dimensões físicas das fibras e da sua resistência à operação de refinação bem como do objectivo desta.

Neste trabalho, foi usado o refinador laboratorial PFI que se encontra no Raiz, a refinação neste tipo de moinho consiste no tratamento de uma dada quantidade de pasta, a

uma concentração de 10%, entre barras de um rotor e de um cárter, que giram na mesma direcção mas com velocidades periféricas diferentes, sendo a acção de refinação muito suave e quantificada em rotações.

Tabela 1.4: Classificação e respectivas características dos diferentes refinadores.^[14]

| Modo de operação | Nome | | Características |
|------------------|------------------|-------------|---|
| Descontínuo | Hollander beater | | <ul style="list-style-type: none"> • Constituído por uma cuba aberta e um cilindro equipado com barras de rotação • Requer potência elevada • Produz tratamento delicado (uniforme) • Controle independente de Energia e Intensidade de refinação • Necessita de grande área de instalação por unidade de massa de fibra tratada |
| Contínuo | Cónico | Jordan | <ul style="list-style-type: none"> • Forte efeito de corte nas fibras • Consistência de alimentação da pasta é 3-4% • Adequado a todas as espécies de fibras • Dificuldade de reposição de barras • Baixa capacidade |
| | | Claflin | <ul style="list-style-type: none"> • Barras mais curtas que o Jordan • Provoca menor acção de corte e maior intumescimento das fibras. |
| | | Conflo | <ul style="list-style-type: none"> • Barras intermédias (entre Jordan e Claflin), e possui grande variedade de barras, sendo a distancia entre estas ajustadas electronicamente • Adequado para refinações de baixa consistência |
| | Discos | Simple | <ul style="list-style-type: none"> • Usados apenas para consistências elevadas |
| | | Duplos | <ul style="list-style-type: none"> • Grande capacidade de produção • Extremamente flexíveis • Maior durabilidade (devido as discos serem planos e o desgaste dos sectores é menor) • Exercem acção de esfarelamento e maceração em vez de acção de corte |
| | | Multidiscos | <ul style="list-style-type: none"> • Adequados para baixa intensidade de refinação • Apropriados para pastas mecânicas. |

1.4.4. Efeitos da refinação na pasta para papel

O enfoque da investigação na área de refinação assenta sobretudo nas mudanças fundamentais ocorridas nas fibras papelarias durante a refinação, assim como na caracterização de pastas obtidas.

Para que as características pretendidas do produto final sejam garantidas, deve-se previamente seleccionar os tipos de pastas e aditivos a adicionar, seguidamente o modo de refinação deve ser escolhido de acordo com as características da fibra. O resultado da refinação pode ser avaliado a dois níveis:^[33]

- ✓ **Efeitos primários** – estão relacionados com a modificação na estrutura da fibra, esta modificação estrutural deve ser irreversível.
- ✓ **Efeitos secundários** – são dependentes dos efeitos primários e que se reflectem directamente nas propriedades papelarias.

1.4.4.1. Efeitos primários da refinação

Como descrito no tópico anterior, durante a operação de refinação, as barras metálicas exercem sobre as fibras vários tipos de forças como: tracção, compressão, torção, tensão de corte e fricção. Destas resultam os efeitos primários que podem ser classificados em quatro efeitos distintos, fibrilação interna, externa, formação de finos e corte das fibras.^[31]

- **Fibrilação Externa**

Na etapa inicial da refinação, quando a energia aplicada é baixa, completa-se a remoção da parede primária das fibras, no caso de não ter ocorrido no cozimento. Elimina-se parcialmente a camada S1 da parede secundária, a qual é posteriormente removida na totalidade nos estágios mais avançados da operação, e aparecem à superfície das fibras, fibrilas das camadas S1 e S2, o que faz com que a parede da fibra se torne mais porosa. Este efeito que origina uma camada formada pelas microfibrilas em volta do corpo principal da fibra, a que se designa por fibrilação externa. Esta envolve a desagregação, separação e perda parcial de material lamelar e macrofibrilar das camadas externas da parede celular. Como as camadas externas das microfibrilas são constituídas essencialmente por hemiceluloses, a possibilidade de formação de ligações com as fibras vizinhas aumenta com a operação de refinação.^[31-33]

- **Fibrilação interna**

Define-se fibrilação interna como sendo a delaminação interna (separação das lamelas) da estrutura coaxial da parede celular com a embebição de água. Ocorre em consequência da fibrilação externa, ou seja, da parede da fibra se tornar mais porosa, permitindo o seu intumescimento, cuja extensão aumenta de acordo com a quantidade de água que entra na fibra. Com a continuidade da acção mecânica, provoca a ruptura das ligações intermoleculares por pontes de Hidrogénio, a separação das lamelas das camadas S2 e S3 (delaminação), aumento das zonas amorfas e a desorganização da estrutura microfibrilar.^[31-33]

- **O corte de fibras**

O corte é a acção mecânica exercida sobre as fibras. Este é causado pela acção da tesoura das barras e a elevada tracção a que as fibras estão sujeitas no contacto com as barras dentro do refinador.

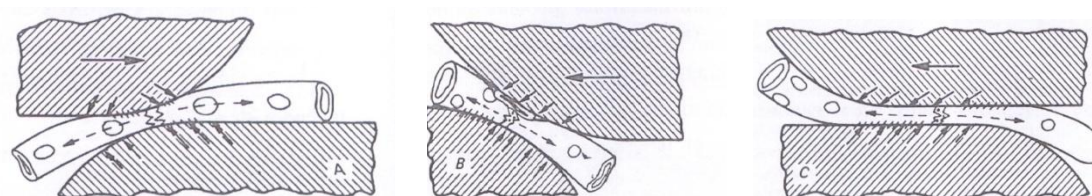


Figura 1.12: Representação do mecanismo de corte na fibra por acção das laminas, devido ao contacto mutuo das fibras e corte na região menos rígida da fibra, respectivamente.^[14]

Dos três efeitos primários da refinação, que estão representados na Figura 1.13, a fibrilação externa é considerado para alguns autores, o efeito mais importante do ponto de vista da influência no desenvolvimento da aptidão papelreira das fibras, embora outros considerem ser a fibrilação interna, por ter um papel mais importante no aumento da flexibilidade das fibras.

A opinião entre vários autores relativamente ao afeito mais relevante para a refinação, diverge. No entanto é unânime que quanto maior a extensão tanto da fibrilação interna quanto da externa mais benéfica é a acção da refinação, desde que a resistência das fibras não seja excessivamente afectada ao ponto do seu efeito se sobrepôr ao do

incremento da ligação entre elas no desenvolvimento das resistências mecânicas. Por sua vez, o corte das fibras, tendo em conta a influência do comprimento nas propriedades papeleiras, é prejudicial para estas resistências, no entanto tem um efeito positivo na consolidação da folha e na sua uniformidade, principalmente no caso particular de fibra longa.^[14, 31-33]

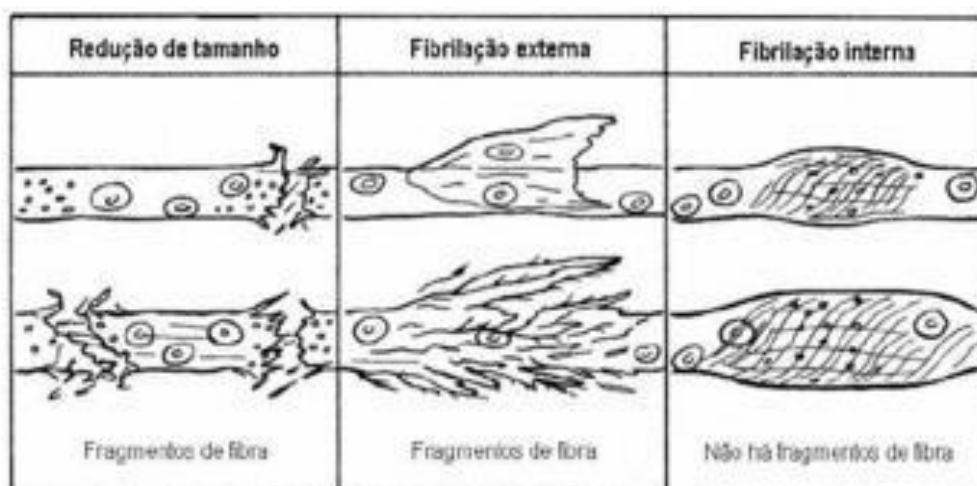


Figura 1.13: Representação dos efeitos primários da refinação.^[46]

Os efeitos primários da refinação sobre as fibras são muito heterogêneos, devido a factores tais como:^[14]

- ✓ O fato das fibras terem uma ampla distribuição de dimensões, no seu comprimento, diâmetro, espessura da parede celular e ângulo fibrilar e em termos de propriedades físicas tais como a flexibilidade e resistência mecânica.
- ✓ A composição química e a distribuição dos principais constituintes na parede celular variarem muito.
- ✓ O mecanismo de transferência de energia mecânica para as fibras e a criação de efeitos primários, obedecer a uma função de probabilidade.
- ✓ O padrão de fluxos através do refinador ser heterogêneo.
- ✓ O tipo e intensidade do tratamento no interior da fibra ser localizado.

Os efeitos principais da fibrilação interna e externa sobre as propriedades da fibra são:
[14]

- ✓ Aumento da superfície específica das partículas na suspensão fibrosa, que provoca uma diminuição na aptidão para a drenagem da água sobre a tela da máquina de papel (este é um parâmetro fulcral para a produtividade global do processo de produção de papel).
- ✓ O aumento da sua capacidade de absorção de água,
- ✓ Plastificação e flexibilização da fibra.

1.4.4.2. Efeitos secundários da refinação

Os efeitos secundários são aqueles que na realidade mais interessam aos fabricantes de papel, pois reflectem-se nas propriedades papelarias. À semelhança do que se verificou para os efeitos primários, também no que respeita aos efeitos secundários a opinião dos diversos autores não é unânime. O teor de finos é para muitos uma consequência da refinação e de facto um efeito secundário que depende da extensão dos efeitos primários. Há os que defendem que este se trata de um efeito primário. É certo que durante o processo de refinação são produzidas grandes quantidades de finos, estes resultam na remoção da parede primária, do corte das fibras e da fibrilação externa. Devido a sua elevada superfície específica, afinidade à água e consequente capacidade de intumescimento, os finos aumentam o potencial de ligação das fibras, preenchem o espaço entre elas, aumentando a densidade da folha. [14,31-33]

São enumerados na Tabela 1.5 alguns, aparentemente considerados os mais evidentes ao longo desta pesquisa bibliográfica, efeitos secundários a nível da fibra e a nível da suspensão aquosa e propriedades de papel.

Tabela 1.5: Efeitos secundários da refinação a nível das fibras e a nível da suspensão aquosa e propriedades de papel.

| Ao nível da fibra | Ao nível da suspensão e propriedade de papel |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ✓ Aumento da Flexibilidade da fibra, ✓ Aumento da colapsabilidade das fibras, ✓ Aumento da área disponível de ligação fibra-fibra, ✓ Aumento da intensidade das ligações, ✓ Aumento da capacidade de intumescimento das fibras, ✓ Diminuição da rigidez da fibra com a deformação das zonas amorfas, ✓ Coarseness (alteração na espessura e dimensões transversais da parede das fibras), ✓ Diminuição do comprimento das fibras. | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Aumento da resistência à drenagem, ✓ Melhor formação da folha, ✓ Diminuição de Permeabilidade ao ar, absorção de líquidos, opacidade e dispersão da luz e brancura, ✓ Aumento do numero de ligações por fibra, ✓ Aumento da densidade e conseqüente diminuição da porosidade, ✓ Aumento das resistências à tracção e rebentamento e rasgamento. |

1.4.5. Parâmetros que influenciam a refinação

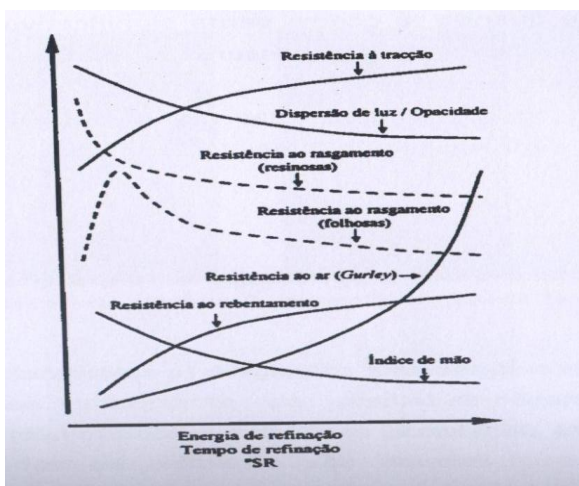


Figura 1. 14: Curvas de refinação para as propriedades estruturais, ópticas e de resistência mecânica.^[14]

A refinação deve ser conduzida tendo em consideração o ganho entre a resistência mecânica e a perda de opacidade, porosidade, índice mão e imprescindivelmente tendo em conta os custos operacionais associados às propriedades requeridas no produto final.

A evolução das propriedades d papel com a progressão da refinação segue de um modo geral o padrão indicado nas curvas da

Figura 1.14.

A refinabilidade de uma pasta e a extensão das alterações nela induzidas dependem de vários factores, quer relacionados com as operações a que as fibras tenham sido previamente submetidas, tanto de cozimento, quanto de branqueamento ou secagem, pelo facto de que essas operações condicionam as características morfológicas, físicas e químicas das fibras, quer relacionados com o equipamento e as condições operatórias da refinação. As variáveis que afectam na refinação, dependem de muito factores, como estão sucintamente expostos na Tabela 1.6. ^[33,14]

Tabela 1.6: Variáveis que afectam a refinação.

| Matéria-Prima (fibra) | Caraterísticas do Equipamento | Variáveis do processo |
|---|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ✓ Espécie da madeira ✓ Processo e grau de Cozimento ✓ Método de branqueamento ✓ Processos prévios (secagem) ✓ Distribuição do comprimento das fibras ✓ Coarseness das fibras ✓ Composição química (celulose, lenhina e hemiceluloses) | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Guarnições do refinador (tamanho e formas) ✓ Extensão dos impactos (área e ângulo da barra) ✓ Material de construção ✓ Padrões de desgaste ✓ Ângulo das barras ✓ Velocidade de rotação ✓ Tempo de retenção | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Temperatura ✓ pH ✓ Consistência ✓ Aditivos ✓ Rendimento ✓ Pré - tratamentos ✓ Energia de refinação (Número e intensidade dos impactos) |

Os factores relacionados com a fibra (a espécie, origem de madeira e o processo de produção de pasta), afectam os resultados obtidos na refinação, bem como definem requisitos para a operação de refinação. Factores como a qualidade da matéria-prima, são estabelecidos antes da pasta chegar à fabrica, e os equipamentos de refinação devem ser capazes de fornecer uma refinação apropriada ao produto desejado. Em contrapartida, as características morfológicas das fibras não podem ser manipuladas na fábrica. ^[14]

As condições do processo (consistência, PH, temperatura e pressão), podem ser ajustados assim como os parâmetros relacionados com o equipamento, como as variáveis

passivas (tipo de refinador, desenho, tamanho e material das barras) e a velocidade e direcção de rotação que afectam a refinação.^[14]

Dado que o é objectivo deste trabalho é estudar o efeito da refinabilidade nas pastas, é importante explicar com algum pormenor como algumas variáveis têm efeito na refinação. Assim os parágrafos que se seguem, tentam de uma forma sucinta explicar a influência destas, nesta operação.

1.4.5.1. Processo de cozimento

A influência do processo de cozimento na refinação, está relacionado com a quantidade de lenhina residual e hemiceluloses que permanecem na pasta, bem como a maior ou menor degradação dos polissacarídeos que resulta do processo de cozimento, onde o principal objectivo é a separação das fibras, removendo a lenhina que as mantêm agregadas. Sendo a lenhina hidrófoba, impede a chegada da água até ao interior das fibras, onde se encontra a celulose. Com a dissolução de lenhina e das hemiceluloses acessíveis da parede celular, ocorre uma perda de material, tornando-se as fibras mais finas e mais flexíveis, o que influencia o grau de colapso e a sua aptidão para estabelecer ligações entre si. De igual forma o branqueamento favorece a refinação na medida em que também contribui para a redução da lenhina das fibras, especialmente quando em simultâneo não afecta substancialmente as hemiceluloses acessíveis.^[14]

1.4.5.2. Temperatura

A influência da temperatura, deve-se ao facto de durante o processo de refinação, a transformação de energia mecânica em térmica, provoca um aumento da temperatura da pasta. Este acréscimo de temperatura da pasta impede a fibrilação, afectando o intumescimento e consequentemente o contacto entre as fibras. Resumidamente, o aumento da temperatura, requer maior tempo de refinação.^[14]

1.4.5.3. Consistência

A consistência da suspensão, interaciona com o tipo de barras com que o refinador está equipado. Como foi explicado anteriormente, o efeito de refinação depende muito do contacto das barras com as fibras da suspensão. Basicamente, as barras devem ser

adaptadas para as fibras, mas devido à variabilidade das pastas e fibras, nem sempre é possível, sendo a alternativa ajustar a consistência para compensar a inadequação das barras às fibras. Em geral, barras mais grossas com fendas mais largas requerem consistência superiores que no caso de barras mais finas com fendas estreitas.

Um aumento da consistência da pasta traduz-se na diminuição do corte das fibras e no acréscimo da sua fibrilação, uma vez que é favorecida a fricção e a compressão longitudinal, aumentando o grau de curvatura das fibras.^[14]

1.4.5.4. Intensidade de refinação

Uma vez que a refinação reduz a resistência das fibras, a intensidade de refinação deve reduzir-se à medida que a refinação progride para minimizar a danificação das fibras. Assim quanto maior a refinação da pasta à entrada (maior °SR), menor a intensidade de refinação aplicada à pasta.^[14]

1.4.5.5. Energia de refinação

É essencial contabilizar a energia total consumida, pois determina os custos energéticos da operação de refinação. Esta expressa-se em Kwh/ton, a forma de aumentar a eficiência da energia aplicada, é configurar correctamente o equipamento para o produto final que é pretendido.^[14]

1.4.5.6. Características das fibras

A influência das características estruturais das fibras na refinação de um modo geral as fibras de parede mais grossa requerem mais energia para refinar mas sofrem maior acção de corte e de fibrilação externa, enquanto o comprimento em si não tem influência directa na refinação; a presença de extractivos e de lenhina é igualmente prejudicial para esta operação, bem como elevados teores de celulose, tendo pelo contrário as hemiceluloses um efeito muito positivo na refinabilidade das pastas.^[14]

1.4.5.7. Hornificação e seu efeito na refinação

A hornificação das fibras está associado a uma série de processos físico-químicos irreversíveis, que acontecem na estrutura da fibra durante o processo para obtenção da

pasta. Este tem alguma influência na refinação, uma vez que a refinação pretende promover a hidratação das fibras e a hornificação pode descrever-se como sendo o enrijecimento irreversível da fibra que ocorre durante a remoção de água da pasta. Está associado à menor capacidade de intumescimento em água, WRV, às mudanças estruturais que ocorrem nas cadeias de polissacarídeos tornando a fibra mais rígida e colapsada, estas mudanças estruturais são quase irreversíveis devido à incapacidade de retornar as ligações de hidrogénio que são destruídas após a remoção da água no processo de secagem. É também afectada por alterações a nível da estrutura supra molecular, isto é a cocrystalização (agregação de um ou mais cristalitos formados pelas microfibrilas) e a recristalização (alteração da celulose paracristalina em cristalina com a remoção de água). [22, 25, 15]

1.5. Características do *Eucalyptus globulus* face aos efeitos da refinação

O *Eucalyptus globulus* tem-se mostrado uma espécie de rápido crescimento, atinge a taxa máxima de crescimento antes dos 15 anos, o que o classifica como sendo de alta produtividade e que cresce bem em variadas condições edafo-climáticas. A capacidade de produção elevada é o factor mais importante que levou as indústrias de celulose de diversos países a optar por essa espécie. [12].

Características como a densidade e o teor em celulose relativamente elevado, e baixo teor em lenhina proporcionam resultados favoráveis no processamento, rendimentos elevados de produção de pasta e baixo consumo de reagentes. [2]

As propriedades do *Eucalyptus globulus* relativamente a outras espécies, face ao efeito da refinação apresenta algumas particularidades interessantes, apresenta-se de seguida alguns estudos feitos que compara o comportamento deste relativamente a outras espécies e géneros, nomeadamente Birch e Pine, [14] bem como a informação disponível sobre as propriedades morfológicas das fibras, produção de finos, drenabilidade e as características estruturais, ópticas e mecânicas. [35]

✓ Ensaios realizados visam comparar o comportamento destas, relativamente à intensidade de refinação versus consistência, mostram que Eucalipto apresenta uma intensidade de refinação mais baixa face ao aumento de consistência, sendo esta diferença mais acentuada à medida que a consistência aumenta. Sendo o género *Pine* o que

apresenta maior necessidade de refinação. Assim para o mesmo °SR, o Eucalipto é o que apresenta uma intensidade de refinação mais baixa, o que reflecte numa menor necessidade de energia aplicada face à *Birch* e *Pine*.

✓ A ‘necessidade’ de refinação é descrita por meio da quantidade de energia líquida transferida para fibras, dependendo esta da resistência de refinação da fibras e do resultado desejado da refinação. Varia consoante o tipo de pasta, sendo mais baixo para as hardwood que para as softwood. (Softwood sulfate (60-200), Softwood sulfite (40-60), Hardwood sulfate (40-80) e Hardwood sulfite (25-40)).

✓ Comprimento das fibras – o comprimento médio das fibras de eucalipto diminui pouco com a refinação, embora este dependa do tipo de refinador usado.

✓ Teor de finos – A pasta química refinada contém os mais variados tipos de finos, com diferentes dimensões, propriedades e proveniências o que dificulta a sua quantificação e qualificação. No entanto, é sabido que para eucalipto, o teor de finos aumenta com a refinação.

✓ Drenabilidade – as pastas de eucalipto português é das que apresenta maior resistência à refinação face a outros de outras proveniências e a outras hardwood.

✓ Consumo de energia – o eucalipto português, está em segundo, no que respeita à energia de consumo para atingir 35 °SR, o eucalipto do Chile é o que apresenta menor consumo, sendo o eucalipto proveniente de Espanha e a espécie *Bétula* os que apresentam maior consumo.

✓ Propriedades estruturais – o volume específico de papel de eucalipto português diminui com a refinação, face aos de outras proveniências, este apresenta excelentes propriedades mecânicas a volume específico relativamente elevado.

✓ Propriedade de resistência – O eucalipto português apresenta um melhor índice de tracção e o valor mais elevado de índice de rasgamento, relativamente a outras hardwood.

Capítulo 2. Material e Métodos

2. Matéria-Prima

Este trabalho partiu de duas pastas recolhidas em condições semelhantes da fábrica de Cacia. É sabido de antemão que a pasta que denominamos de **Dura (D)**, eventualmente sofreu um cozimento mais drástico, que nem sempre é controlável, e isso reflecte-se na necessidade de maior refinação para obter as propriedades desejadas, a outra, denominada de **Mole (M)**, é mais receptiva à refinação.

2.1. Caracterização da suspensão

A refinação é um tratamento mecânico que se submete às fibras em meio aquoso de modo a potenciar as suas propriedades papelarias. Este processo resulta na retenção de água nas fibras, o intumescimento destas, na fibrilação interna e externa, com formação de ligações de hidrogénio entre as moléculas de água e os grupos hidróxilo da celulose e das hemiceluloses. Sendo a avaliação do grau de refinação de uma pasta pode ser feita usando dois métodos conhecidos, o grau *schopper –Riegler* (°SR) ou o grau *Canadian Standard Freeness* (°CSF). Neste trabalho, recorreu-se ao método *schopper –Riegler*. Foi também determinado o índice de retenção de água, WRV (“*water retention Value*”) que traduz essencialmente o efeito de fibrilação interna e externa da refinação.

2.1.1. Grau de drenabilidade -°SR



Figura 2.1: Aparelho de medição do grau Schopper-Riegler (°SR)

A medição do °SR, foi medido através do aparelho mostrado na Figura 2.1, segundo a norma ISO 5267-1:1999. Consistiu em verter 1000 mL da suspensão de pasta para o para o copo metálico que tem uma teia metálica, filtrante, que possui um orifício calibrado e impede o escoamento total da suspensão, assim o que não consegue escoar-se transborda para uma proveta graduada.

Quanto mais lenta for a drenagem da água, menos transborda para a proveta, e maior é o °SR.

2.1.2. Índice de retenção de água – WRV

O índice de retenção de água (WRV) foi medido segundo o procedimento do RAIZ IT-52/95. Esta medição visa avaliar a capacidade de retenção de água nas fibras (devido ao seu intumescimento). Baseou-se numa centrifugação (aceleração centrífuga relativa de aproximadamente 3000 G) de cerca de 2 gramas de pasta húmida durante 10 minutos ao fim do qual se colocam as amostras de pasta centrifugadas a secar na estufa (105±2 °C). O índice de retenção de água foi determinado segundo a Equação 2.1.

$$WRV = \frac{m_{centrifugada} - m_{seca}}{m_{seca}} * 100 \quad (2.1)$$

2.1.3. Viscosidade intrínseca das pastas

A viscosidade intrínseca traduz o grau de degradação ou despolimerização da celulose e é determinada pela comparação do tempo de escoamento, a 25 °C, de um volume de solução diluída de pasta, com o tempo de escoamento do solvente puro, sendo o cupri-etilenodiamina (CED) o mais frequente, utilizando para tal um viscosímetro de tubo capilar. O método para determinação da viscosidade segue a norma ISO 5351-2010.

Inicialmente pesou-se cerca de 0.20g de pasta (± 0.001g) num frasco (3 réplicas) e adicionam-se 25.00 ml de água destilada e fios de cobre. Colocou-se a agitar durante cerca de 40min, até toda a pasta se encontrar desintegrada. Adicionou-se 25.00 ml de solução de CED (1.0 mol/l) à suspensão de pasta de forma a ficar solubilizada na solução de CED, ficando em agitação (sem ar) durante aproximadamente 50 minutos para dissolução dos polissacarídeos. Em seguida, adicionou-se uma solução CED (0.5 mol/L) até perfazer o volume do frasco e expelir o ar anotando-se o volume rigoroso adicionado. A mistura ficou a agitar durante aproximadamente 30min. Por fim, 1 mL da solução passa por sucção no viscosímetro capilar, sendo contabilizado o tempo de escoamento desde o menisco superior até ao menisco inferior. (repetiu-se a leitura 3 vezes para cada réplica (máximo ± 0.5 segundos)). O cálculo da viscosidade foi efectuado através da Equação 2.2.

$$\eta_{rel} = h * t_n \quad (2.2)$$

Sabendo, η_{rel} é a viscosidade relativa, h é a constante do viscosímetro, t_n é o tempo de escoamento da amostra, em segundos.

2.2. Propriedades biométricas

A diversidade e complexidade das características do material fibroso que constitui as pastas não só condiciona as características do produto final, como afecta a operação de refinação, assim foi relevante para este trabalho determinar as propriedades biométricas do material fibroso com e sem refinação.

As propriedades biométricas das fibras, incluem o comprimento, o teor de finos, os desvios à linearidade (*kink* e *curl*) e as dimensões transversais das fibras, que determinam primariamente as propriedades papelarias da pasta em questão. A análise destas propriedades das pastas foi efectuada recorrendo ao equipamento FQA (fiber Quality Analyser), que fornece valores sobre o comprimento das fibras, teor de finos, coarseness e dimensões angulares das fibras (*curl* e *kink*). Recorreu-se também ao DCPJ e Microscópio óptico para complementar a informação obtida pelo FQA.

2.2.1. FQA

Os parâmetros biométricos foram determinados num FQA da OPTest Equipment Inc. Este equipamento permite, por análise de imagem aplicada a um processo de escoamento de fibras, determinar parâmetros como: o comprimento das fibras, o coarseness ou massa linear, teor de finos e os índices de *curl* e *Kink* (dimensões angulares).

- **Comprimento das fibras**

Relativamente ao comprimento das fibras, este está subdividido em comprimento médio aritmético (L_N), comprimento médio ponderado em comprimento (L_{LW}), e comprimento médio ponderado em peso (L_{WW}).

- **Índice *curl***

Índice de *curl* é o parâmetro geralmente usado para definir o desvio à linearidade de uma fibra. Em pastas químicas, este “encurvamento” resulta da deformação das zonas de celulose amorfa das microfibrilas, que é provocada pelos fenómenos químicos e mecânicos ocorridos ao longo do processo de produção. Para fibras completamente esticadas o *curl* é nulo.

- ***Kink***

O *Kink* "cotovelo" é a mudança abrupta da curvatura da fibra e resulta da compressão e deformação nas regiões amorfas das fibras. Os *kinks* podem surgir ao longo do processo de cozimento e branqueamento, bem como no processo de refinação. Na sua quantificação o aparelho FQA, estabelece um peso para cada fracção de *kinks* que reflete a influencia desses ângulos nas propriedades das fibras.

- **Coarseness**

Coarseness ou massa linear é a massa de material que existe numa determinada unidade de comprimento de fibra. As fibras de parede espessa e com diâmetro elevado apresentam massa linear elevada, ao contrário das fibras com parede fina e diâmetro pequeno. Esta medida foi realizada no FQA, usando uma massa de material conhecida.

2.2.2. DCPJ

- **Teor de finos**

O teor de finos foi determinado recorrendo ao equipamento DCPJ. A Figura 2.2, é uma representação esquemática do equipamento.

A teia utilizada tinha uma malha de 200 mesh. O ensaio é realizado a uma consistência da ordem de 0,5% e consiste em fazer drenagens sucessivas da suspensão, com o agitador em funcionamento, perfazendo um total de 6 litros de água desmineralizada. Para cada pasta foi realizado pelo menos 3 ensaios. É importante ter a noção que há vários tipos de finos. Os finos primários, resultantes do processo de cozimento, os finos secundários formados no processo de refinação, e há também os terciários que resultam de choques em tubagens, crivos e bombas. Assim o teor médio aritmético de finos (% F_N) e o teor médio ponderado em comprimento de finos (% F_{LW}) é determinado a partir das equações seguintes.

$$\%F_N = 100 * \frac{\sum n_f}{N} \quad (2.3)$$

$$\%F_{LW} = 100 * \frac{\sum n_f L_f}{L_T} \quad (2.4)$$

Em que: n_f - é o número de finos da classe f ; L_f - é o comprimento dos finos da classe f ; L_T - é o comprimento total das fibras.

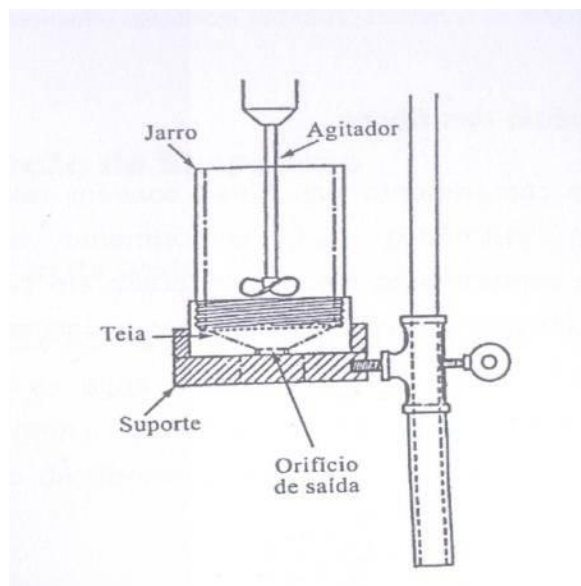


Figura 2.2: Esquema representativo do DCPI.

2.2.3. Coarseness em Microscópio Óptico de Transmissão

O *coarseness* das fibras, também foi determinado recorrendo ao microscópio óptico de transmissão. Este consiste em contar o número de cruzamentos (fibra /ponta do ponteiro) de uma massa conhecida de fibras por área, numa lâmina microscópica de comprimento conhecido. Os cruzamentos são contados num microscópio óptico de transmissão, várias vezes e em distancias de 5 cm. O procedimento foi de acordo com o método Tappi- 234.

2.3. Caracterização das folhas

Os ensaios a cada pasta que visam a sua aptidão papelreira, foram determinados a partir de folhas laboratorialmente produzidas. As pastas brancas foram submetidas ao processo de refinação de acordo com a norma ISO 5264-2:1979 num refinador laboratorial do tipo PFI para diferentes níveis de refinação.



Figura 2.3: Refinador laboratorial PFI.

Usou-se o refinador laboratorial PFI, que o RAIZ dispõe (Figura 2.3), bem como os outros equipamentos necessários para a formação das folhas. Foram produzidas um conjunto de 16 folhas circulares, tendo em conta a ISO 5269-1:1998. Estas foram condicionadas e testadas numa sala apropriada de acordo com a norma ISO 187:1990.

2.3.1. Propriedades Estruturais, Ópticas e Resistência

As folhas produzidas foram submetidas aos ensaios indicados na Tabela 2.1 obedecendo à respectiva norma aplicável também identificada na respectiva Tabela.

Tabela 2.1: Propriedades papleiras medidas nas folhas laboratoriais, unidades, equipamento e normas utilizadas.

| | Propriedades | Unidades | Norma aplicável | Equipamento |
|---------------------|--|-----------------------|------------------|---|
| Físicas estruturais | Gramagem | g/m ² | ISO 5270:1:1998 | Balança <i>Mettler</i> mod.PC220 |
| | Espessura | µm | NP EN 20534 | Micrómetro <i>Lorentzen & Wettre</i> mod.51 D2 |
| | Índice de mão | cm ³ /g | NP EN 20534 | |
| | Resistência ao Ar Gurley | s/100mL | ISO 5636-5:2003 | <i>Lorentzen & Wettre</i> D 121 |
| | Rugosidade Bendtsen | mL/min | ISO 8791-2:1990 | <i>Lorentzen & Wettre Bendtsen</i> mod.114 |
| Ópticas | Opacidade | % | ISO 2471:2008 | Reflectómetro <i>Elrepho Lorentzen & Wettre</i> |
| | Coefficiente específico de dispersão de luz (CEDL) | m ² /kg | ISO 9416:2009 | Reflectómetro <i>Elrepho Lorentzen & Wettre</i> |
| Resistencia | Índice de tracção | N.m/g | ISO 1924-2:2008 | <i>Alwetron TH1, Lorentzen & Wettre</i> 65 F |
| | Índice de rasgamento | mN.m ² /g | NP EN 21974:1995 | <i>Lorentzen & Wettre</i> mod. 125 |
| | Índice de rebentamento | kPa.m ² /g | ISO 2758:2001 | <i>Burst-O-Matic, Lorentzen & Wettre</i> 04.BOM |
| | Ligações internas (Scott) | J/m ² | TAPPI UM 403 | <i>Internal Bond tester</i> mod.B |
| | Alongamento | Mm | NP EN 1924-2 | <i>Alwetron TH1, Lorentzen & Wettre</i> 65 F |
| | Rigidez à tracção (Stiffness) | kN/m | NP EN 1924-2 | <i>Alwetron TH1, Lorentzen & Wettre</i> 65 F |
| | Módulo de energia de Young | J/g | NP EN 1924-2 | <i>Alwetron TH1, Lorentzen & Wettre</i> 65 F |
| | Zero Span Seco | Km | T 231 cm-96 | Troubleshooter |
| | Zero Span Húmido | Km | T 273 pm-95 | Troubleshooter |

2.4. Caracterização dos parâmetros químicos das pastas.

2.4.1. Determinação do teor seco da pasta

O teor de matéria seca na pasta de papel foi determinado mediante a ISO 638:1978. O ensaio consistiu na secagem da pasta na estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$, através do registo da perda de massa da amostra antes e após a secagem.

Inicialmente pesou-se cerca de 10g de pasta com precisão de 0,0001g de pasta de papel que foi levada à estufa durante um período suficientemente longo para que a massa permaneça constante. O tempo de secagem inicial deve estar compreendido entre 3 e 16h. Considera-se constante quando duas pesagens consecutivas não diferem entre si mais do que 0,1% da massa inicial. O tempo de secagem entre as duas pesagens consecutivas deve ser pelo menos metade do tempo mínimo de secagem inicial. Findo o tempo de secagem, a amostra foi arrefecida no exsiccador, aproximadamente 45 minutos, pesou-se e foi novamente à estufa até o peso permanecer constante. O teor de humidade (H) foi determinado pela Equação 2.5. Em que: $1 - \frac{H}{100}$ - é o teor de massa seca; H - o teor de Humidade; M_{seca} - é a massa da amostra após a secagem; M_{tq} - é a massa da pasta tal e qual (com humidade).

$$H = \frac{M_{tq} - M_{seca}}{M_{tq}} * 100 \quad (2.5)$$

$$M_{tq} = \frac{M_{seca}}{1 - \frac{H}{100}} \quad (2.6)$$

2.4.2. Teor de grupo carboxílo

Para determinar o teor de grupos carboxílos seguiu-se a Norma T237 om-93. Inicialmente pesou-se 2,5g com precisão 0.001g de pasta (desintegrada) para um erlenmeyer de 500mL, em duplicado. Adicionou-se 250 mL de solução HCl 0,1M durante 2h para assegurar que todos os grupos carboxílos presentes se encontram na forma protonada. Em seguida a pasta foi filtrada e lavada com água destilada (aproximadamente 2L) até que o pH do filtrado iguale o pH da água destilada. A pasta lavada foi pesada e foram adicionados 50 mL de solução aquosa de $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ (0,84g $\text{NaHCO}_3 + 5,85\text{g}$

NaCl em 1000mL de H₂O), ficando a agitar durante pelo menos 10h. Filtrou-se a pasta sob vácuo recolhendo-se o filtrado num kitasato absolutamente seco. Foram recolhidas duas alíquotas de filtrado, de 20 mL para 2 erlenmeyers de 100 mL. Pipetou-se 20 mL de solução de NaHCO₃ + NaCl para um 3º erlenmeyer (branco). O Na⁺ em solução foi titulado com HCl 0,01M, usou-se vermelho de metilo como indicador. Registou-se o volume de titulante que permitiu calcular o teor de grupos carboxilos por 100g de pasta absolutamente seca segundo a Equação 2.7. (As cores de viragem do indicador vermelho de metilo são de amarelo para rosa).

$$\frac{\text{meq}}{100} \text{ g. a. s} = \left[B - \left(A + A * \frac{C}{50} \right) \right] * N * 2.5 * \frac{100}{W} \quad (2.7)$$

Onde: A – é o volume de solução HCl 0,01M gasto na titulação da amostra; B – é o volume de solução HCl 0,01M gasto na titulação do branco; C – é a massa de água na pasta (diferença entre o peso de pasta húmida e o peso da amostra inicial); 50 – é o volume de solução NaHCO₃ + NaCl adicionado à pasta; N – é a concentração da solução de HCl (titulante); W – é a massa de pasta absolutamente seca expressa em gramas.

2.4.3. Determinação dos ácidos hexenurónicos (HexA)

Na hidrólise ácida os grupos ácidos hexenurónicos são selectivamente convertidos em ácidos fórmico e derivados defurano (ácido 2-furoico e ácido 5-formil-2-furano-carboxílico). A quantificação dos grupos hexA é baseada na quantificação dos derivados de furano formados através de espectroscopia UV. Este método permite hidrolisar 80-90 % dos grupos hexA e foi realizada segundo a Norma C/6 da escola Hogskolan, embora tenham sido feitas algumas alterações que são descritas. Inicialmente foi preparada a solução de formato de sódio 0,01M, a partir da solução tampão mãe preparada previamente (ver apêndice A o respectivo procedimento). Em seguida colocou-se cerca de 0,5g de pasta seca num tubo de ensaio e adicionou-se 30,0 mL da solução anterior, após a agitação o tubo foi colocado num banho de óleo durante 2h a temperatura de 110 °C. Decorrido este tempo, filtrou-se a solução e colocou-se num balão de 250 mL. A solução foi analisada num espetofetómetro Shimadzu UV, nos comprimentos de onda de 245 nm e 480 nm. A

quantidade de HexA em mmol/kg presente nas pastas foi determinada segundo a Equação 2.8, onde: A - é a absorvância, ϵ - é o coeficiente de absorção molar a 245 nm, que é igual a $8.7 \text{ mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$; m - é a amostra de pasta seca em Kg.

$$\text{HexA} = \frac{[A_{245} - A_{480}]}{\epsilon * m} \quad (2.8)$$

2.4.4. Determinação do teor de cinzas

O teor de cinza de uma pasta fornece uma estimativa do seu conteúdo em sais minerais e outro tipo de matéria inorgânica. O teor de cinzas da amostra de pastas é a relação entre a massa do resíduo obtido após a combustão completa à temperatura de $575 \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e a massa da amostra absolutamente seca. O teor de cinzas foi determinado de acordo com NP 3187 que se baseia na ISO 1762. Inicialmente pesou-se com precisão de 0,0001g cerca de 11g de pasta previamente cortada aos pedacinhos, de forma que o conteúdo de cinzas fosse superior a 10mg.

O teor de cinzas foi determinado por calcinação de $11 \pm 0,0001\text{g}$ de pasta durante 3h a $575 \pm 25^\circ\text{C}$ na mufla. Decorridas as 3h, verificou-se a ausência de partículas negras, e pesou-se com precisão de 0,0001 g. $m_{\text{cinzas}} \cdot m_{\text{pasta seca}}$. (Previamente aqueceu-se os cadinhos durante 15 minutos, na mufla a $575 \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$, pesaram-se com precisão de 0,0001g). O teor de cinzas (Z) foi determinado pela Equação 2.9. (Apresenta-se arredondado às centésimas)

$$Z(\%) = \frac{m_{\text{cinzas}}}{m_{\text{pasta seca}}} * 100 \quad (2.9)$$

2.4.5. Determinação dos metais (Fe,Cu,Ca,Mn,Mg)

A determinação dos metais é feita no seguimento das cinzas e foi realizada seguindo a norma T 266 om-02. Após determinar o teor das cinzas, os cadinhos foram colocados num banho a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, e adicionou-se cautelosamente 5mL de solução de HCL a 6M, deixou-se evaporar, mas não até a secura, repetiu-se por mais duas vezes, nessa segunda vez, deixou-se aquecer durante 5 minutos e retirou-se do banho. Filtrou-se os silicatos insolúveis para um balão de 50 mL e perfez-se com água desionizada. Os metais

são determinados por espectofotometria com comprimentos de onda diferentes para os diferentes metais, as amostras foram injetadas num IPC (*Inductively coupled plasma*).

$$\text{Conc} \left(\frac{\text{mg}}{\text{Kg}} \right) (\text{ppm}) = \frac{\text{mg} / L_{\text{solução test}} * 50 * d}{(m(\text{g})_{\text{amostra}}} \quad (2.10)$$

2.4.6. Extratáveis

O teor de extratáveis foi realizado através da extracção durante 4h num extractor Soxhlet de 50mL. Para tal pesou-se $5\text{g} \pm 0,0001\text{g}$ de pasta de papel num cartucho de extracção e adicionou-se 150mL de acetona a um balão de fundo redondo previamente pesado. Depois de terminada a extracção recolheu-se o solvente num evaporador rotativo, levando-se posteriormente à estufa a 105 ± 1 °C para retirar os restos do solvente e água da amostra. Por fim pesou-se o balão com os extratáveis. O cálculo do teor deste foi determinado pela diferença de massas.

2.4.7. Alfa-beta-gama- cellulose

Para a determinação da Alfa-Beta e Gama-celuloses das pastas seguiu-se o método TAPPI 203 om-99. Previamente prepararam-se as soluções de hidróxido de sódio a 17,5 %, dicromato de potássio, sulfato ferroso amoniacal 0,1N e o indicador de ferroína, cujos procedimentos se encontram no Apêndice B.

Pesou-se cerca de $1,5 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ das amostras de pasta previamente cortada em pequenos pedaços, colocou-se num copo de 400 cm^3 e adicionou-se $75,0 \text{ cm}^3$ de NaOH a 17,5%, desintegrou-se a pasta com agitador, tendo em atenção que não houvesse introdução de bolhas de ar durante a agitação. Lavou-se as hélices com 25 mL de NaOH a 17,5%, ajustou-se a suspensão e colocou-se no banho termoestático a $25 \pm 0,2$ °C. Findo os 30 minutos, desde a primeira adição de reagente, adicionou-se 100 cm^3 de água destilada e agitar com a vareta. Manteve-se o copo por mais 30 minutos no banho, de modo que o tempo total de extracção fosse de 60 ± 5 minutos. Agitou-se a suspensão de pasta com a vareta e transferiu-se para um cadinho filtrante. Desprezou-se os primeiros 10 a 20 cm^3 de filtrado e recolheu-se cerca de 100 cm^3 de filtrado num frasco lavado e seco.

- **Determinação da Alfa-celulose**

Mediu-se para um erlenmeyer 250 cm³ do filtrado, adicionou-se 10 cm³ da solução de dicromato de potássio 0,5N e 50 cm³ de H₂SO₄ concentrado. Manteve-se a solução quente (125 ±5°C) durante 15 minutos e finalmente adicionou-se 50 cm³ de água desionizada e arrefeceu-se à temperatura ambiente. Adicionou-se o indicador de ferroína e titulou-se com solução de sulfato ferroso amoniacal até se obter uma cor vermelho (púrpura). Simultaneamente foi feito o ensaio em branco, substituindo o filtrado por 12,5 cm³ de NaOH a 17,5% e 12,5 cm³ de água.

- **Determinação da Beta e Gama-celulose**

Mediu-se para um erlenmeyer 50 cm³ de filtrado e 50 cm³ de H₂SO₄ a 3N (187,5 ml de H₂SO₄ concentrado e fez-se um balão de 500mL de água desionizada) misturou-se bem a solução, aqueceu-se a 70-90 °C durante alguns minutos para coagular a beta-celulose e posteriormente levou-se à centrifugação para separar em duas fases e obter uma solução límpida. Pipetou-se para outro erlenmeyer de 250 mL, 50 cm³ da solução obtida, 10 cm³ de solução de dicromato de potássio 0,5N e 90 cm³ de H₂SO₄ concentrado. Manteve-se a solução quente (125±5°C) durante 15 minutos, adicionou-se 50 cm³ de água desionizada e deixou-se arrefecer à temperatura ambiente. Finalmente adicionou-se o indicador de ferroína e titulou-se com a solução de sulfato ferroso amoniacal. No ensaio do branco, a solução foi substituída por 12,5 cm³ de NaOH a 17,5 %, 12,5 cm³ de água e 25 cm³ de H₂SO₄ a 3N. Baseado no volume de titulante gasto, e de acordo com as equações seguintes, é determinado a percentagem da Alfa Beta e Gama-celulose.

$$\%, \textit{Alfa} - \textit{celulose} = 100 - \frac{6,85(V_2 - V_1) * N * 20}{A * W} \quad (2.10)$$

$$\%, \textit{Gama} - \textit{celulose} = \frac{6,85(V_4 - V_3) * N * 20}{25 * W} \quad (2.11)$$

$$\%, \textit{Beta} - \textit{celulose} = 100 - (\%, \textit{Alfa} - \textit{celulose} + \%, \textit{Gama} - \textit{celulose}) \quad (2.12)$$

Onde: V₁- é o volume de titulante gasto no ensaio, mL; V₂- é o volume de titulante gasto no ensaio branco, mL ; V₃- é o volume de titulante gasto no ensaio, mL; V₄ - é o volume

de titulante gasto no ensaio branco, mL; N – é a normalidade do sulfato de ferroso amoniacal; A – é o volume de filtrado usado na oxidação, mL; W - é o peso da amostra seca.

2.4.8. Determinação dos açúcares Neutros

A determinação dos açúcares neutros consiste na hidrólise em meio ácido dos hidratos de carbono. A hidrólise foi realizada através do tratamento de cerca de $2.0 \pm 0,1$ g de pasta previamente “moída”, com 40 mL de H_2SO_4 a 72%. (A adição do ácido deve ser gradual e em pequenas porções, ao mesmo tempo que se vai agitando e marcerando a pasta). O copo com o preparado foi durante 1,5h a um banho de água a 25 ± 1 °C, mantendo-se o copo coberto com um vidro relógio e agitando-se frequentemente para assegurar a completa dissolução do material. Decorrido 1,5 h, transferiu-se a solução para um erlenmeyer de forma a diluir a concentração do ácido para 3%, ou seja, adicionou-se 1500mL de água desionizada, usando esta para se assegurar a completa transferência do material lavando-se bem as paredes do copo. Ferveu-se a solução obtida durante 4h, mantendo o volume constante por adição frequente de água quente. Deixou-se repousar de um dia para outro, filtrou-se e transferiu-se o filtrado para um balão de 2000mL perfazendo-se o volume com água destilada. Recolheu-se uma amostra para fazer a injeção GC/MS.

2.4.9. Análise dos açúcares por Metanólise

Pesou-se cerca de 5 mg de pasta, e adicionou-se 2 mL de HCL 2M, preparado previamente. Levou-se a solução à incubadora a 100 °C durante 4 horas, findo o tempo adicionou-se 80 µL de piridina, e 1mL de padrão contendo 0,1 mg/mL de sorbitol. (o padrão é preparado com 0,5 mg de sorbitol diluído em 5 mL de metanol absoluto). Retirou-se 2mL de cada amostra, para outros tubos e evaporou-se no evaporador rotativo até à secura. Adicionou-se 70µL de piridina e de seguida adicionou-se 150µL de hexamethyl disiloxane e 80 µL de Trimethylchonosilane. Após 12h à temperatura ambiente as amostras estão prontas a injectar no GC/MS. (as condições de injeção encontram-se no Apêndice B, bem como a preparação da solução de HCL 2M em metanol de anidrido).

2.4.10. Acessibilidade enzimática

Pesou-se cerca de 2 g de pasta seca, e colocou-se sob agitação durante 12 horas com 50 mL solução tampão para desintegrar. Filtrou-se e pesou-se 8g da pasta húmida. Dividiu-se em 4 porções iguais (para se conseguir ter o equivalente a 0,5 g dos 2 g de pasta pesados inicialmente). No reactor a cerca de 40 °C adicionou-se 0,5g de pasta (solução obtida anteriormente) mais 10 mL da solução tampão. Após a temperatura estabilizar adicionou-se 0,5 mL de enzima e iniciou-se a contagem do tempo. Aos 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75 minutos retirou-se 200 µL de cada amostra, para um eppendorf, centrifugou-se durante 1 minuto e retirou-se 100µL para um tubo de ensaio, adicionou-se 300 µL de DNS e levou-se ao banho quente (100°C) durante 5 minutos, retirou-se do banho, adicionou-se 3mL de água destilada fria e colocou-se num banho frio para arrefecer e analisou-se por UV com $\lambda = 540$ nm. (Solução branco: 3mL água e 300µL de DNS). O procedimento e cálculos necessários da solução tampão, e solução de enzima encontram-se no Apêndice B.

2.4.11. Espectr scopia de ressonancia magnetica nuclear – RMN de ¹H

Pesou-se cerca de 2g de pasta previamente moída num moinho de bolas (também é válido num moinho de café) e dissolveu-se em 55 mL de Dimetil Sulfoxido (DMSO). Purgou-se com azoto, fechou-se o balão e deixou-se num banho de óleo a 60 °C com agita o durante 12 horas. Decorrido este tempo, decanta-se para um cadinho G2, preferencialmente sem vácuo, e recolhe-se para um balão com tampa o DMSO. Repetiu-se o procedimento anterior com 50 mL de DMSO, e após as 12 horas   filtrado e lavado com 30 mL de água destilada. (esta deve ser filtrada sob vácuo para que seja bem removida da pasta). Num balão de 1000 mL adicionou-se 500 mL de etanol e cerca de 300 mL metanol, adicionou-se lentamente o extracto recolhido sob agita o e adicionou-se por fim cerca de 2 mL de ácido fórmico, para acidificar a soluço. Esta foi deixada em repouso durante 1 dia no frigorífico para ocorrer a precipita o. Decantou-se a soluço e centrifugou-se parcelarmente a soluço que continha o precipitado. Juntou-se todo o precipitado (xilanas) e lavou-se cerca de 5 vezes com metanol. Deixou-se um pouco de metanol no tubo e evaporou-se sob vácuo no exsicador com NaOH. Após secar (cerca de 2 dias). As análises foram efectuadas num espectrometro de RMN FT BRUKER AMX 300,   temperatura

ambiente. O número de pulsos de 90° aplicados foi de 200 a 250 com duração de 12 μs e um intervalo entre pulsos de 2s.

2.4.12. Análise por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O peso molecular médio das xilanas isoladas foi determinado através da cromatografia de permeação em gel – GPC. A análise por GPC foi realizada num aparelho PL-GPC 110 system (Polymer Laboratories Ltd., U.K.) equipado com uma pré-coluna Plgel 10 μm e duas colunas em serie Plgel 10 μm MIXED D 300x7,5 mm e detector de índice de refração. O sistema de injeção e as colunas foram mantidos a 70°C. As soluções de xilana (5%) foram preparadas imediatamente antes da análise por dissolução em dimetilacetamida (DMA) contendo 0,1M LiCl. O fluxo de eluente (0,1M LiCl em DMA) foi de 0,9 ml/min. A calibração foi realizada utilizando as amostras de pullulanes com pesos moleculares conhecidas no intervalo de 1-100 kDa (Polymer Laboratories, UK).

2.4.13. Difracção de Raios-X

Para avaliar a cristalinidade da celulose, esta foi isolada e caracterizada pelo método de *Kürscher* e *Höffer*. Recorreu-se à difracção de Raios-X. Para esta análise prepararam-se pastilhas da celulose isolada, que foram analisadas por difracção de raios-X num difractómetro Philips X'Pert MPD, usando uma fonte de Cu-Kα (λ=0,154 nm) numa gama de 2θ entre 2-40o e um varrimento de 0,02 o/scan. Os difractogramas foram estudados para obtenção dos dados necessários ao cálculo dos parâmetros do cristalito. O grau de cristalinidade foi determinado comparando a magnitude relativa da difracção total das fases cristalina e amorfa. O grau de cristalinidade foi determinado segundo as Equações 2.13 e 2.14.

$$GC_0 = \frac{I_k}{I_k + I_m} * 100 \quad (2.13)$$

$$GC = GC_0 (1 + 0,3(W^{-1} - 1)) \quad (2.14)$$

Onde: GC₀ - é o grau de cristalinidade; GC - é o grau de cristalinidade corrigido para 100% de celulose; K - é constante (K=0,3); W - é a percentagem de glucose.

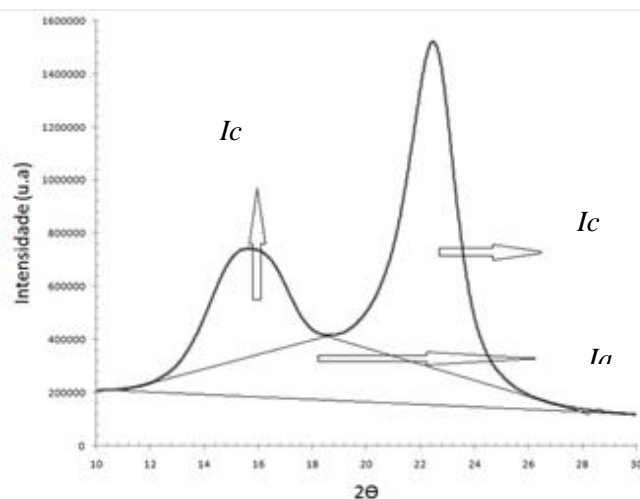


Figura 2.4: Identificação das áreas de Ia, Ic, no difractograma da celulose.

A largura do cristalito foi calculada segundo a Equação 2.15.

$$Lc = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2 - 0,0162}} \quad (2.15)$$

Onde: Lc - é a largura do cristalito; β - é largura da meia altura medida na posição mediana do pico Ia indicado na Figura 2.4; θ - é a posição do máximo de intensidade do pico Ic ; λ - é igual a 0,154 nm, que corresponde ao comprimento de onda do raio X utilizado na análise.

**Capítulo 3. Resultados
e Discussão**

3.1. Caracterização das fibras celulósicas da pasta

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da análise e caracterização das suspensões fibrosas e das folhas produzidas laboratorialmente, resultantes das diferentes refinações aplicadas. A apresentação dos resultados começa com a análise da evolução da resistência à drenagem de cada uma das pastas com a refinação imposta, seguido da caracterização das propriedades estruturais físicas, físico-mecânicas e ópticas das folhas, e por fim a sua caracterização química e física das mesmas.

3.1.1. Drenabilidade e WRV

O nível de refinação de uma pasta é avaliado medindo a drenabilidade da suspensão de pasta. Como já foi referido, neste trabalho usou-se o grau Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) para a quantificação deste parâmetro.

As pastas foram submetidas a vários níveis de refinação no refinador laboratorial PFI, garantindo a interpolação dos resultados a 30°SR . Para além da análise à capacidade de drenagem da suspensão das pastas, é importante quantificar a capacidade de retenção de água na fibra, WRV, ou seja, o seu intumescimento. Os resultados obtidos para as diferentes refinabilidades encontram-se na Tabela 3.1.

Como já foi referido no capítulo 2, a nomenclatura usada, vai de encontro aos parâmetros aceites pela fábrica de Cacia, que cedeu duas pastas cujas condições em que foram tratadas são semelhantes, no entanto, uma é mais receptível à refinação, a qual se denomina por pasta **Mole (M)**, a outra mais resistente à refinação, a qual é denominada de pasta **Dura (D)**.

Tabela 3.1: Variação do grau Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) e Índice de retenção de água (WRV) das pastas com a refinação.

| Amostras | Rotações (PFI) | $^{\circ}\text{SR}$ | WRV |
|-------------|----------------|---------------------|-------|
| Mole | 0 | 19,8 | 81,0 |
| | 1500 | 28,8 | 112,6 |
| | 2000 | 31,8 | 118,5 |
| | 3000 | 38,3 | 128,4 |
| Dura | 0 | 18,0 | 65,5 |
| | 2000 | 27,0 | 98,0 |
| | 3000 | 31,8 | 110,1 |
| | 4000 | 33,5 | 129,1 |

Como era previsível, nota-se claramente um aumento da resistência à drenagem (aumento °SR) das pastas com o aumento da refinação. (Curiosidade que as pastas de eucalipto português é a que apresenta maior resistência à refinação, relativamente ao refinador PFI.)

Em concordância com a informação da fábrica, a pasta **Mole** apresenta um °SR mais elevado em relação à pasta **Dura**, tanto com, como sem energia de refinação aplicada à pasta. Observando a Figura 3.1, é visível que para obter o mesmo 30 °SR, a pasta **Dura** necessita de maior energia aplicada do que a pasta **Mole**, sendo a pasta **Dura** mais resistente à refinação, eventualmente devido ao cozimento. Verifica-se que a pasta **Mole** necessita cerca de 1700 rotações, enquanto que para a pasta **Dura** é necessário cerca de 2600 rotações, o que reflete um aumento superior a 50% (~54%) de energia de refinação, sendo o número de rotações proporcional à energia gasta num PFI.

Relativamente ao WRV constata-se que este também aumenta com o aumento da energia de refinação. Comparando as Figuras 3.1 e 3.2, pode dizer-se que o comportamento de WRV, segue a mesma tendência do °SR, ambos aumentam com a energia de refinação aplicada. A Figura 3.2 apresenta linhas praticamente paralelas, o que reflecte um comportamento parecido entre as pastas.

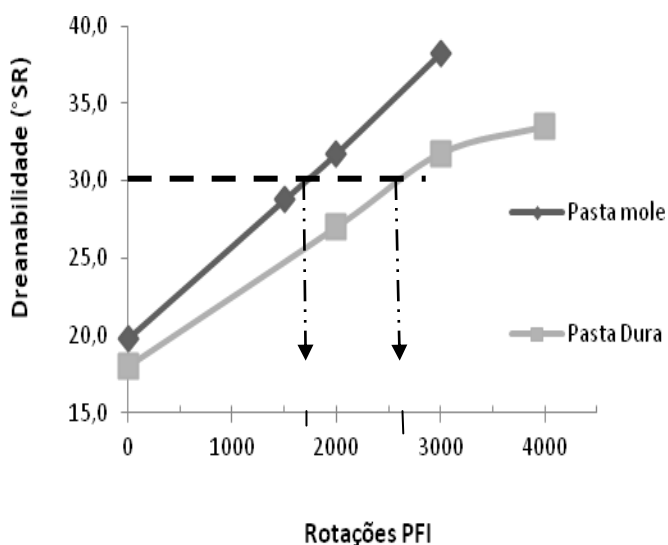


Figura 3.1: Desenvolvimento do °SR das pastas brancas em função do nº de rotações do PFI.

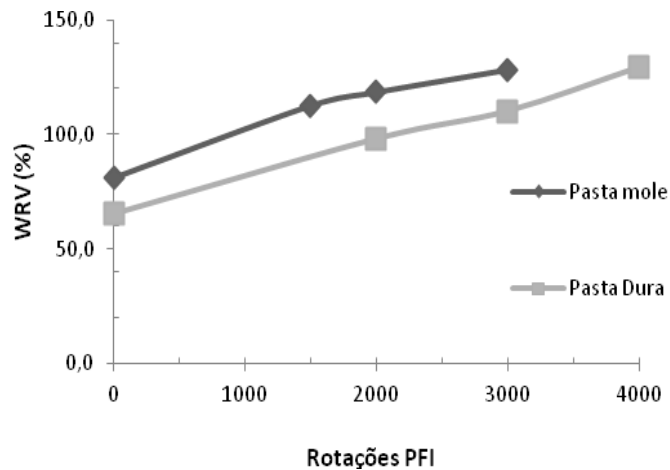


Figura 3.2: Desenvolvimento do WRV das pastas brancas em função do nº de rotações do PFI.

Perante estes resultados, verifica-se que as duas pastas apresentam afinidades diferentes à água, ou seja, têm refinabilidades diferentes. Esta diferença pode ser definida pela alteração da estrutura morfológica ou física da celulose, ou ainda pela presença hemiceluloses, é sabido da literatura, que estas atraem mais facilmente a água comparativamente à celulose.

A retenção de água, ou seja a resistência à drenagem que foi verificada nos resultados anteriores, pode depender não só das propriedades intrínsecas das fibras, mas também do histograma de fibras. Fibras mais finas atraem mais água e ficam mais resistentes à drenagem que as fibras mais grossas. Face a isto, há dois factores importantes a analisar:

- Histograma e morfologia de fibras (teor de finos, vasos, etc),
- Estrutura física e composição química.

O conjunto dos efeitos primários da refinação (a fibrilação interna, externa e acção de corte) afecta as propriedades papeleiras, pois estes efeitos proporcionam, entre outros, a formação de finos. Com base neste pressuposto, a suspensão da pasta foi sujeita a testes biométricos, para podermos comparar os efeitos primários da refinação.

3.1.2. Estrutura Morfológica das fibras - Propriedades biométricas

Analisando a Tabela 3.1, verifica-se uma diferença de drenabilidade nas pastas sem refinação, pois o °SR da pasta **Mole** comparativamente à pasta **Dura** difere em quase 2 °SR. Igualmente importante notar que na análise ao WRV, apesar das duas pastas apresentarem comportamento semelhante, a pasta **Mole** apresenta um índice de retenção de água superior, face à pasta **Dura**.

Da literatura é sabido que a refinação por si só, proporciona o corte das fibras e consequentemente a formação de finos.^[14] A produção de finos produz um desenvolvimento mais rápido do °SR. Estudos feitos comprovam que pastas refinadas, desprovidas de finos, não apresentam uma grande variação de °SR comparativamente ao ponto de partida. Foi então importante fazer uma análise aos parâmetros biométricos das fibras, uma vez que o teor de finos, bem como a sua estrutura morfológica é importante para perceber se a diferença verificada nas pastas em estudo neste trabalho, é devido à presença destes, uma vez que apresentam uma forte capacidade em absorver água, favorecendo o intumescimento da fibra.

As propriedades biométricas englobam, o comprimento, diâmetro médio das fibras, teor de finos, número de vasos, entre outros, que foram obtidos, recorrendo ao equipamento FQA e cujos resultados estão expostos na Tabela 3.3. Igualmente importante foi analisar os desvios à linearidade (*kink* e *Curl*), ao teor de finos e as dimensões transversais das fibras, cujas dimensões, foram determinadas recorrendo ao microscópio ótico e é apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Caracterização biométrica das fibras recorrendo ao microscópio ótico.

| | Diâmetro, μm | Lúmen, μm | Espessura, μm | Área secção transversal, μm^2 | Luce shape factor | Coef. Runkel | Coef. Flexibilidade |
|-------------------|-------------------------|----------------------|--------------------------|--|-------------------|--------------|---------------------|
| Pasta Mole | 16,8 | 8 | 4,4 | 172 | 0,63 | 1,1 | 47,7 |
| Pasta Dura | 16,5 | 7,9 | 4,3 | 165 | 0,63 | 1,08 | 48 |

Tabela 3.3: Parâmetros biométricos para a pasta Mole e Dura recorrendo ao FQA.

| CONTAGEM DE VASOS E BIOMETRIAS | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------|----------------------|-------------------|---------------------|-------|-------------------|----------------------------|
| Amostra | FIBRA | | | | | | | Vasos | | |
| | Ângulo de Dobragem Médio | Nº Médio Dobragens /mm | Nº Médio Dobragens /Fibra | Coarseness µg/m | Comprimento médio mm | Diâmetro médio µm | Finos * (<0,2 mm) % | Nº/g | Nº/1000 00 Fibras | Área Média µm ² |
| Mole s/ refinação | 47,9 | 0,52 | 0,38 | 72,2 | 0,752 | 17,5 | 1,0 | 38861 | 178 | 213902 |
| 1500 rot | 44,3 | 0,42 | 0,31 | 68,5 | 0,763 | 18,1 | 1,0 | 41882 | 185 | 222460 |
| 2000 rot | 44,2 | 0,41 | 0,29 | 64,1 | 0,754 | 18,2 | 1,0 | 40752 | 168 | 217622 |
| 3000 rot | 45,2 | 0,45 | 0,33 | 72,2 | 0,758 | 18,5 | 0,8 | 33876 | 157 | 217679 |
| Dura s/ refinação | 46,9 | 0,54 | 0,39 | 68,3 | 0,734 | 17,2 | 1,1 | 36854 | 153 | 214284 |
| 1500 rot | 44,0 | 0,46 | 0,33 | 63,7 | 0,741 | 17,8 | 1,1 | 41575 | 162 | 211681 |
| 3000 rot | 45,1 | 0,48 | 0,35 | 62,2 | 0,739 | 18,1 | 1,1 | 40442 | 152 | 208527 |
| 4000 rot | 44,6 | 0,51 | 0,37 | 62,1 | 0,740 | 18,2 | 1,1 | 40279 | 154 | 203879 |

Os parâmetros biométricos analisados por FQA, apresentados na Tabela 3.3, não apresentam uma diferença muito significativa entre as duas pastas. O teor de finos, bem como o comprimento e diâmetro médio é praticamente igual entre as pastas **Mole** e **Dura**, no entanto o número de vasos apresenta uma diferença de cerca de 10% maior para a pasta **Mole**, o que está em concordância com a Figura 3.2, uma vez que a pasta **Mole** apresenta um índice de retenção de água superior à pasta **Dura**.

É importante evidenciar que durante a refinação não há alteração significativa do comprimento nem diâmetro médio das fibras, o que significa que ambas as pastas suportam bem a refinação. O comportamento destas é muito parecido nesse sentido.

Em suma, relativamente às propriedades biométricas, pode dizer-se que as pastas não apresentam diferenças significativas a nível de estrutura morfológica das fibras que possam justificar a diferença de refinabilidades que se verifica. Portanto é plausível dizer que composição química e a estrutura física de fibras que proporciona este efeito.

3.2. Propriedades papeleiras das folhas

As folhas produzidas laboratorialmente com diferentes graus de refinação, garantem a interpolação de resultados a 30 °SR e IT=70 N.m/g (estes valores de I.T e °SR correspondem a valores de referência usados na indústria). Enquanto o °SR é uma medida da ‘facilidade’ de refinação da pasta, indica a sua propensão para ser refinada, o índice de tracção, I.T, indica o potencial da fibra em estabelecer as ligações interfibrilares, tornando-se mais resistente.

A Tabela 3.4, apresenta os resultados calculados por interpolação linear usando os dois valores mais próximos daquele que satisfaz o critério de avaliação.

Inicialmente apresentam-se os resultados das propriedades físicas estruturais (índice de mão (I.M), resistência ao ar de *Gurley* e rugosidade ao ar de *Bendtsen*) seguidos das propriedades ópticas (opacidade e coeficiente de dispersão de luz (CEDL)) e, por fim, as propriedades de resistência mecânica (índice de tracção, índice de rasgamento, índice de rebentamento e ligações internas *Scott e stiffness*).

Tabela 3.4: Resultados dos ensaios físico-mecânicos interpolados para IT=70 e °SR=30.

| Categoria | Ensaio | Interpolação p/ IT=70 | | Interpolação P/30° SR | |
|----------------------|---|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| | | Pasta Mole | Pasta Dura | Pasta Mole | Pasta Dura |
| °SR | | 32,7 | 32,9 | 30 | 30 |
| Rotações | | 2151,66 | 3681,99 | 1708 | 2632 |
| Intrínsecas | <i>Gurley</i> * (s/100mL) | 7,15 | 7,28 | 4 | 5 |
| | Índice Mão (cm ³ /g) | 1,44 | 1,43 | -- | -- |
| | Rugosidade B.* (mL/min) | 130,26 | 119,05 | 148 | 142 |
| Ótica | Opacidade (%) | 71,28 | 71,75 | 72 | 73 |
| | CEDL (m ² /kg) | 29,66 | 30,32 | 30 | 31 |
| Resistência Mecânica | I.Tracção * (N.m/g) | 70 | 70 | 64 | 61 |
| | I.Rasgamento (mN.m ² /g) | 9,23 | 8,97 | 9,0 | 9,0 |
| | I.Rebentamento (kPa.m ² /g) | 4,18 | 4,24 | 4,0 | 4,0 |
| | <i>Scott</i> * (J/m ²) | 369 | 310 | 315 | 265 |
| | <i>M.Young</i> (TEA) * (J/g) | 1,64 | 1,73 | -- | -- |
| | <i>Stiffness</i> * (kN/m) | 362,5 | 570,7 | 539,9 | 543,7 |

A Tabela 3.4 apresenta resultados que merecem alguma atenção, como *Gurley*, Rugosidade B., I.T., *M. Young*, e *Stiffness*, que vão ser referenciados juntamente com a análise aos gráficos que se apresentam seguidamente. No entanto, numa primeira análise (essencialmente na análise ao *scott* e *stiffness*), verificamos que a pasta **Mole**, apresenta melhores propriedades mecânicas.

3.2.1. Análise às propriedades das folhas sem refinação

Inicialmente pretende-se uma comparação intrínseca das fibras, da pasta **Mole** e **Dura**. É feita uma abordagem inicial para as duas pastas, sem refinação.

As pastas não refinadas foram submetidas aos ensaios de *zero span* e viscosidade que estão relacionadas entre si.

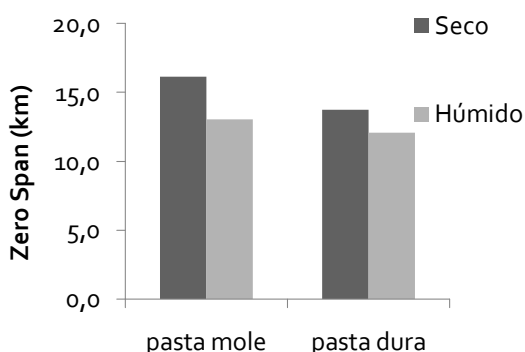


Figura 3.3: Representação do Zero span para pasta Mole e Dura

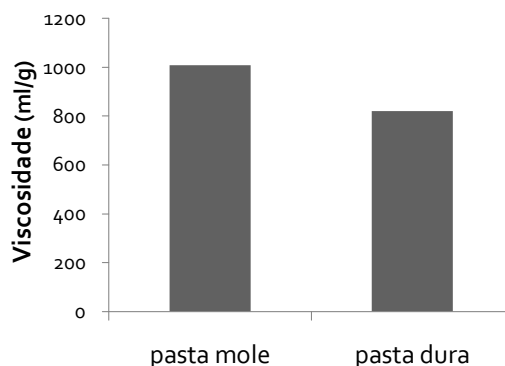


Figura 3.4: Representação do ensaio da viscosidade intrínseca para a pasta Mole e Dura.

O *zero span* é uma propriedade intrínseca de robustez da fibra, por outro lado, a viscosidade está relacionada com a degradação dos polissacarídeos, essencialmente celulose. Menor viscosidade indica menor conservação de polissacarídeos.

Na Figura 3.3 verifica-se que tanto a seco como a húmido o *zero span* apresenta valores superiores para a pasta **Mole**, um indicativo de que esta é mais resistente em relação à pasta **Dura**. A diferença entre *zero span* seco e húmido é maior na pasta **Mole**, o que pode justificar este resultado é o número de fibras da pasta. Isto porque a fibra é um conjunto de microfibrilas ligadas, no caso desta pasta, a **Mole**, quando esta se humedece, a água pode ocupar mais espaço entre as fibrilas, reduzindo a resistência de ligações entre

elas. No caso da **Dura**, como não tem tantas fibrilas, a água não terá tanto espaço para ocupar, daí a diferença entre seco e húmido não ser tão significativa.

A pasta **Mole**, claramente apresenta melhores propriedades de robustez (*pelo zero span*), este deve-se essencialmente a cadeias de celulose mais compridas, pois analisando a Figura 3.4, a pasta **Mole** apresenta um valor de viscosidade intrínseca superior à pasta **Dura**. Maior viscosidade como se verifica para a pasta **Mole**, é indicativo de que o grau de polimerização é maior para esta pasta. A degradação de celulose é a causa principal para a diferença nas propriedades mecânicas. É intuitivo dizer que a pasta **Mole** sofreu condições mais suaves, menos alcalinidade durante o cozimento, uma vez que a fabrica garante que as duas pastas em estudo foram recolhidas do mesmo digestor.

A Tabela 3.5 apresenta os resultados agrupados por categorias físicas estruturais, ópticas e de resistência para as pastas não refinadas.

Tabela 3.5: Resultados dos ensaios físico-mecânicos da resistência intrínseca das fibras das pastas não refinadas.

| Categoria | Ensaio | Pasta Mole | Pasta Dura |
|------------------------|--|------------|------------|
| Estruturais físicas | Gurley (s/100mL) | 0,925 | 0,714 |
| | Índice Mão (cm ³ /g) | 1,81 | 1,85 |
| | Rugosidade B. (mL/min) | 253 | 285 |
| Óptica | Opacidade (%) | 77,40 | 77,30 |
| | CEDL (m ² /kg) | 39,70 | 41,00 |
| Resistências Mecânicas | I.Tracção (N.m/g) | 25,70 | 19,12 |
| | I.Rasgamento (mN.m ² /g) | 3,98 | 2,58 |
| | I.Rebentamento (kPa.m ² /g) | 0,99 | 0,99 |
| | Scott (J/m ²) | 62,16 | 42,60 |
| | M.Young(TEA) (J/g) | 0,21 | 0,13 |
| | Stiffness (kN/m) | 438,5 | 379,9 |

Verifica-se alguns desfasamentos entre as pastas para os diferentes parâmetros analisados. Pela Tabela 3.5, podemos dizer que a pasta **Mole** apresenta menor porosidade,

é menos rugosa, mais densa e resistente do que a pasta **Dura**. Em relação às propriedades óticas não apresentam diferenças significativas, embora a pasta **Dura** seja ligeiramente melhor em relação à dispersão de Luz, CEDL. Relativamente às resistências, como já foi referido na abordagem inicial, estas propriedades são mais favoráveis na pasta **Mole**, o índice de tração bem como o índice de rasgamento, as ligações internas de *scott* e *M. Young* são superiores para a pasta **Mole** o que se reflete numa melhor formabilidade da folha.

3.2.2. Análise às propriedades das folhas com refinação

Os resultados seguintes demonstram a influência da refinação nas propriedades físico-mecânicas das duas pastas, **Mole** e **Dura**. Estes têm como objectivo evidenciar o desenvolvimento das propriedades para aptidão papelreira das pastas quando sujeitas a refinações diferentes.

Tabela 3.6: Resultados dos ensaios físico-mecânicos da resistência intrínseca das fibras das pastas refinadas.

| Categoria | Ensaio | Pasta Mole | | | Pasta Dura | | |
|------------------------|--|------------|--------|--------|------------|--------|--------|
| | | 1500 | 2000 | 3000 | 2000 | 3000 | 4000 |
| Estruturais físicas | Gurley (s/100mL) | 3,30 | 5,80 | 14,90 | 3,80 | 5,60 | 8,10 |
| | Índice Mão (cm ³ /g) | 1,50 | 1,50 | 1,40 | 1,50 | 1,40 | 1,40 |
| | Rugosidade B. (mL/min) | 3,60 | 4,0 | 5,20 | 3,30 | 3,70 | 4,50 |
| Óptica | Opacidade (%) | 71,70 | 71,70 | 68,90 | 74,00 | 72,50 | 71,40 |
| | CEDL (m ² /kg) | 30,70 | 30,00 | 27,80 | 32,00 | 31,00 | 30,00 |
| Resistências mecânicas | I.Tração (N.m/g) | 61,1 | 67,4 | 84,6 | 58,9 | 62,8 | 73,3 |
| | I.Rasgamento (mN.m ² /g) | 9,10 | 9,20 | 9,40 | 8,60 | 8,90 | 9,00 |
| | I.Rebentamento (kPa.m ² /g) | 3,60 | 4,00 | 5,20 | 3,30 | 3,70 | 4,50 |
| | Scott (J/m ²) | 279,90 | 363,30 | 398,80 | 232,70 | 284,60 | 321,10 |
| | M.Young(TEA) (J/g) | 1,30 | 1,60 | 2,10 | 1,20 | 1,60 | 1,80 |
| | Stiffness (kN/m) | 530,6 | 553,0 | 615,8 | 547,7 | 551,4 | 584,4 |

• Resistências Mecânicas

As resistências mecânicas, estão divididas nas forças de tração/tensão que representam a força necessária para quebrar o papel, rebentamento que traduz a robustez ou rigidez da folha, rasgamento como o nome indica é a resistência das fibras quando estas se deslocam ou separam umas das outras, por fim a resistência interna das fibras (*scott test*) que se quantifica pela energia necessária para delaminar as folhas.

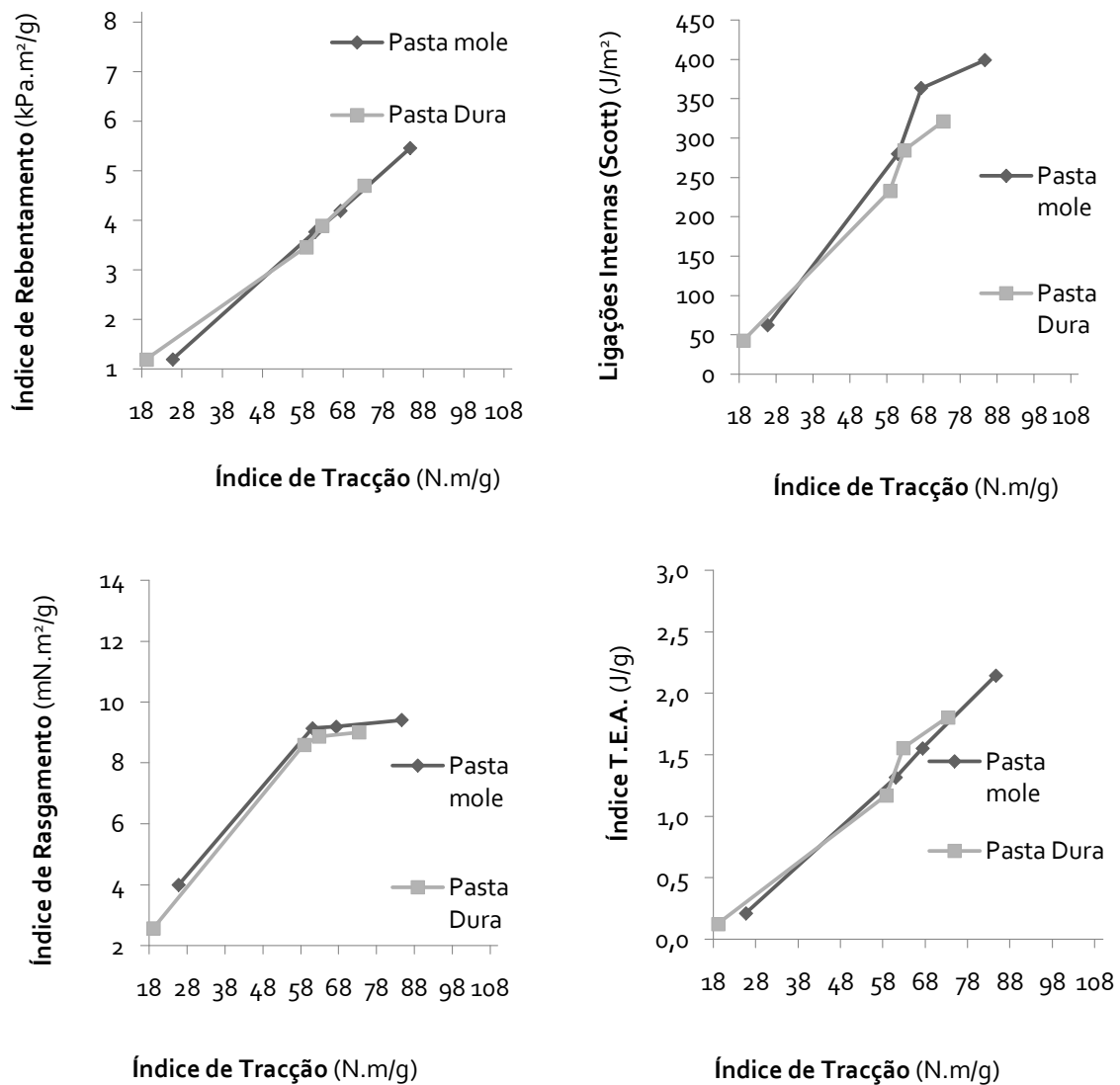


Figura 3.5: Desenvolvimento do Índice de rebentamento, Scott, Índice de Rasgamento e Índice T.E.A. em função do índice de tração.

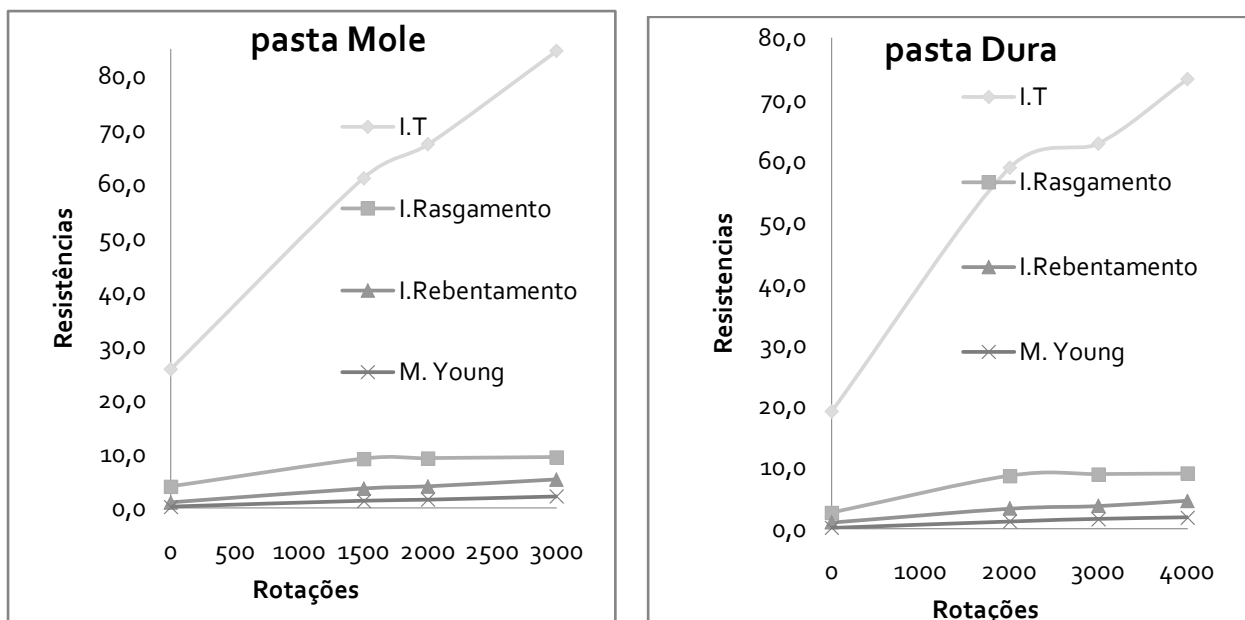
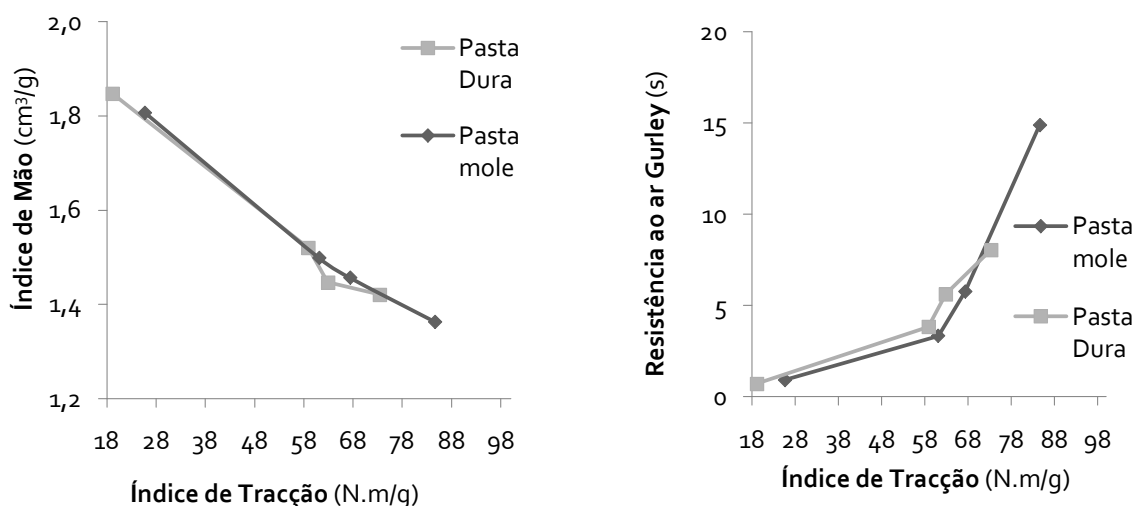


Figura 3.6: Desenvolvimento das resistências em função do nº de rotações para a pasta Mole e Dura.

Para as quatro resistências, analisando as Figuras 3.5, verifica-se que o comportamento da pasta **Mole** e da pasta **Dura** é semelhante, havendo um desfasamento para as ligações internas das fibras nos graus de refinação mais elevados. Verifica-se também que os valores das resistências para o mesmo grau de refinação, da pasta **Mole**, são superiores ao da pasta **Dura**, ou seja, para obter o mesmo grau de resistência, a pasta **Dura**, necessita de maior energia aplicada, tal como já tinha sido verificado na Figura 3.1.

- **.Propriedades físicas estruturais**



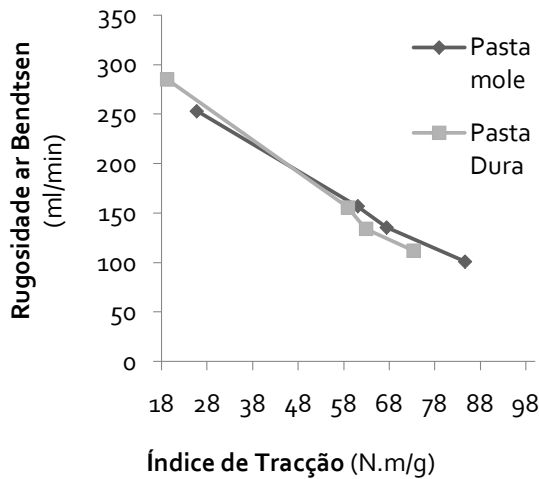


Figura 3.7: Desenvolvimento do Índice Mão, resistência ao ar gurley e rugosidade de bendtsen em função do Índice de Tracção.

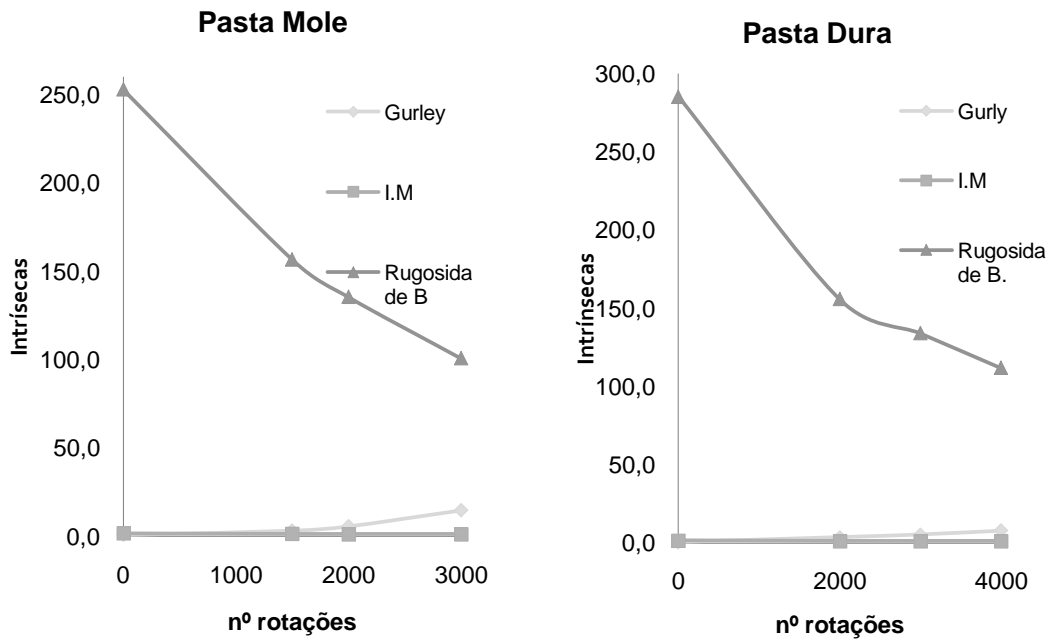


Figura 3.8: Desenvolvimento das forças intrínsecas em função do nº de rotações para a pasta Mole e Dura

A relação entre IM e IT é quase linear, para ambas as pastas, o que revela que ambas têm o mesmo potencial para aptidão papeleira, apenas as desenvolvem para níveis de refinação diferentes. Necessitando a pasta **Dura** de mais refinação.

O índice mão, está relacionado com a densidade das folhas. Folhas mais densas, com menor volume específico, implica folha mais lisa, menos rugosa. Em contrapartida, a resistência ao ar *Gurley*, está relacionado com uma maior resistência à passagem de ar, ou seja, menor porosidade. Pelos gráficos da Figura 3.7, percebe-se que o comportamento de

IM e R.B, têm o mesmo comportamento, enquanto a Resistência ao ar *Gurley*, tem um comportamento contrário em função do I.T.

As Figuras 3.6 e 3.8 representam as forças de resistência mecânica e físicas estruturais, respectivamente, que tal como é referido na revisão bibliográfica, estas pastas apresentam um comportamento semelhante ao esperado.

• **Propriedades Óticas**

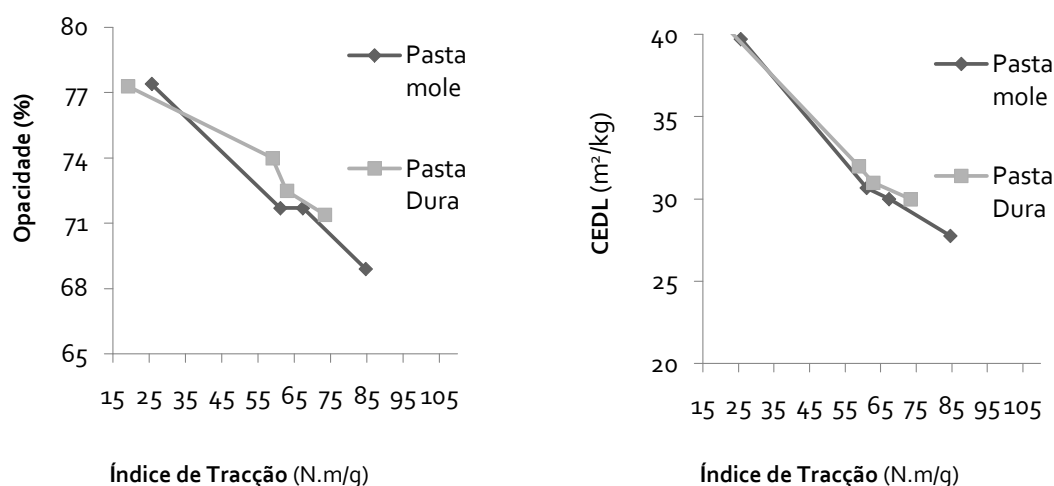


Figura 3.9: Desenvolvimento da opacidade e dispersão de Luz em função do I.T.

A opacidade avalia a capacidade da folha impedir a observação de caracteres impressos na face oposta, enquanto CEDL mede a capacidade da folha em dispersar luz. Analisando as Figuras 3.9 referentes às propriedades óticas, verifica-se que estas propriedades, estando elas relacionadas, decrescem com a refinação. Esta diminuição é devida ao processo de refinação, uma vez que este aumenta o teor de finos e estes têm tendência a ligar-se intrinsecamente fazendo com que diminua a área de dispersão de luz e consequentemente a opacidade.

Concluindo a análise às propriedades de apetidão papeleira, verifica-se que as duas pastas apresentam propriedades diferentes, sendo a pasta **Mole** é mais recetiva à refinação. Verificou-se que esta diferença não se deve ao histograma e morfologia das fibras.

Perante os resultados expostos anteriormente é abordado de seguida a análise aos resultados dos testes de índole química e física para a caracterização da composição química.

3.3. Caracterização química das pastas

A composição química das pastas brancas está relacionada com o processo de obtenção da pasta (condições de cozimento e branqueamento). Sendo assim variáveis tecnológicas, ou seja, alterações processuais de cozimento e branqueamento devem reflectir-se na composição química e estrutura física da pasta.

3.3.1. Análises químicas

Procurando aprofundar o conhecimento sobre a estrutura química das pastas é fundamental estabelecer a relação entre a composição/estrutura e o seu desempenho na refinação, assim as pastas foram submetidas a vários ensaios químicos, à análise dos açúcares neutros, bem como os metais, cujos resultados estão apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Composição química das pastas Mole e Dura.

| Caracterização | Pasta Dura | Pasta Mole |
|-----------------------------|------------------|------------------|
| Cinzas(%) | 0,06 | 0,17 |
| Extractaveis (%) | 0,017 | 0,014 |
| Teor carboxilos (%) | 5,8 | 7,6 |
| Teor de HexA (mmol/Kg) | 50,8 | 53,0 |
| Peso Molecular (kDa) | 12 | 14 |
| Monossacarídeos(m/m) | | |
| Xilose | 17,8 | 20,1 |
| Glucose | 81,9 | 79,8 |
| Manose | Vestígios << 0,1 | Vestígios << 0,1 |
| Arabinose | Vestígios << 0,1 | Vestígios << 0,1 |
| Galactose | 0,3 | 0,2 |
| Metais (mg/Kg) | | |
| Potássio Total, K | 28,25 | 26,13 |
| Magnésio Total, Mg | 38,19 | 25,80 |
| Cálcio Total, Ca | 96,67 | 96,78 |
| Cobre,Cu | 0,46 | 0,46 |
| Manganês, Mn | 1,46 | 2,70 |
| Ferro, Fe | 8,45 | 2,08 |
| Sódio, Na | 134,49 | 335,83 |

Relativamente ao teor de cinzas (material inorgânico), este está ligeiramente mais baixo aos dados encontrados na literatura rondando os 0,1-0,2%, comparativamente ao esperado cerca de 0,2-1,0 %.^[9]

Podemos verificar que a pasta **Mole**, apresenta um teor de cinzas quase 3 vezes superior à pasta **Dura**. Sendo as cinzas essencialmente constituídas por óxidos, hidróxidos e carbonatos de cálcio, potássio e magnésio, este resultado colabora com os resultados anteriormente expostos, pois o teor de cinzas (sais) atraem água, ou seja, favorece o intumescimento da própria fibra.

A percentagem de extratáveis é muito semelhante nas duas pastas, mas o mesmo não se verifica com o teor dos grupos carboxilos. A pasta **Mole**, apresenta um teor de grupos carboxilos superior, relativamente à pasta **Dura**, uma diferença notável, corresponde a cerca de 30% superior na pasta **Mole**.

Relativamente aos monossacarídeos, a pasta **Mole** apresenta maior percentagem de xilose, o que indica que a hemicelulose mais abundante nesta pasta é a xilana. A quantidade de glucose é superior na pasta **Dura**, bem como a galactose. A manose e a arabinose apenas existem vestígios em ambas as pastas.

Os componentes catiónicos, os metais, são determinados a partir das cinzas, observa-se que o cálcio e sódio, são os mais abundantes em ambas as pastas, prevalecendo na pasta **Mole**. O teor de cobre e cálcio estão bastante próximos nas duas amostras. No caso de manganês e magnésio, também se acentua alguma diferença, sendo o magnésio mais evidente na pasta **Dura**, bem como o teor de ferro. No entanto estas diferenças, são praticamente na mesma ordem de grandeza, à excepção do teor de sódio. A pasta **Mole** apresenta um teor muito superior de sódio (que possui boa mobilidade e facilidade de ligação com grupos COO⁻), sendo este determinante para o aumento do teor de cinzas, uma vez que a soda é um elemento que atrai água, e justifica-se pelo elevado teor de carboxilos na pasta **Mole**.

Perante estes resultados, há dois pontos importantes a reter relativamente à pasta **Mole**:

- ✓ Teor de xilose superior, que indica maior quantidade de xilanas nesta pasta.
- ✓ Os catiões dos sais de sódio, determinam teor de cinzas superior para esta pasta.

Estes dois componentes são **favoráveis** à refinabilidade das pastas, pois favorecem o intumescimento da fibra, o que está em concordância aos resultados já discutidos. No

entanto, este valor de soda, bem como a maior percentagem de xilana (~13%), não justifica o maior teor de grupos carboxilos para pasta **Mole (~30% superior)**.

A próxima etapa, face às diferenças encontradas, tanto no teor de xilanas como nos grupos carboxilos, é importante perceber se estes estão relacionados, ou seja, se o maior teor de carboxilos é devido à quantidade de xilanas (pois estas apresentam uma cadeia linear com grupos urónicos), ou se por outro lado é devido à oxidação dos polissacarídeos durante o branqueamento.

Assim a metodologia a seguir, é estudar:

- Estrutura Química da xilana – Análise por Metanólise e Espectroscopia RMN.
- Morfologia da fibra, ocorrência na xilana – Acessibilidade enzimática.

3.3.2. Análise por Metanólise

A análise por metanólise permite analisar os polissacarídeos acessíveis da pasta, ou seja, hemiceluloses. Este é um método bastante seletivo para distinguir o teor de hemiceluloses nas pastas, por este motivo foi aplicado neste estudo.

As análises da reação de metanólise presumem a hidrólise da ligação glicosídica com metilação do ^{13}C de cada açúcar, preservando os polissacarídeos dos açúcares contra a degradação e formação de isómeros. Os espectros obtidos, encontram-se na Figura 3.10 e 3.11 para a pasta **Dura** e **Mole**, respectivamente.

A identificação dos grupos foi feita, de acordo com a base de dados desenvolvida previamente pelo grupo de investigação da universidade de Aveiro que trabalha na área e também recorrendo a estudos que se encontram na literatura.^[37,44,45]

Os resultados sobre proporções relativas dos diferentes açúcares são apresentados na Tabela 3.8.

Resultados e Discussão

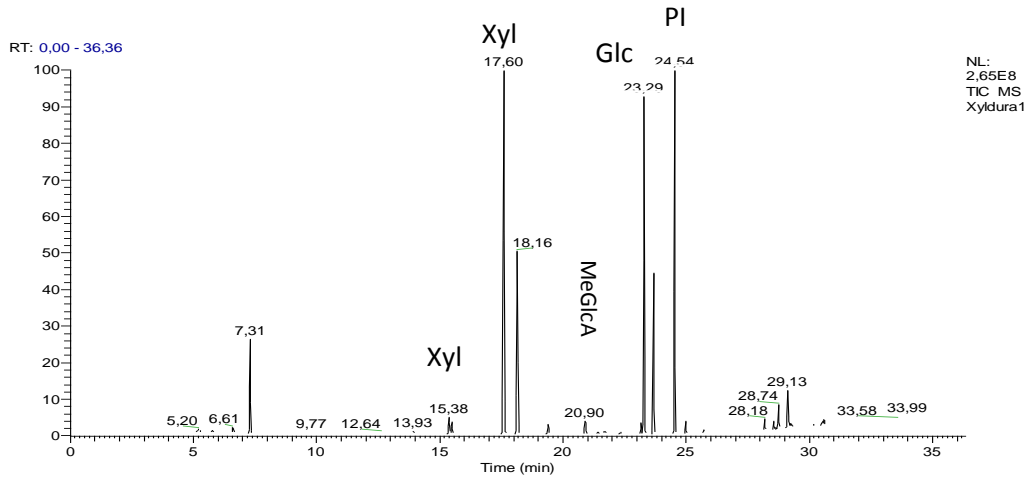


Figura 3.10: Espectro de metanólise para a pasta Dura.

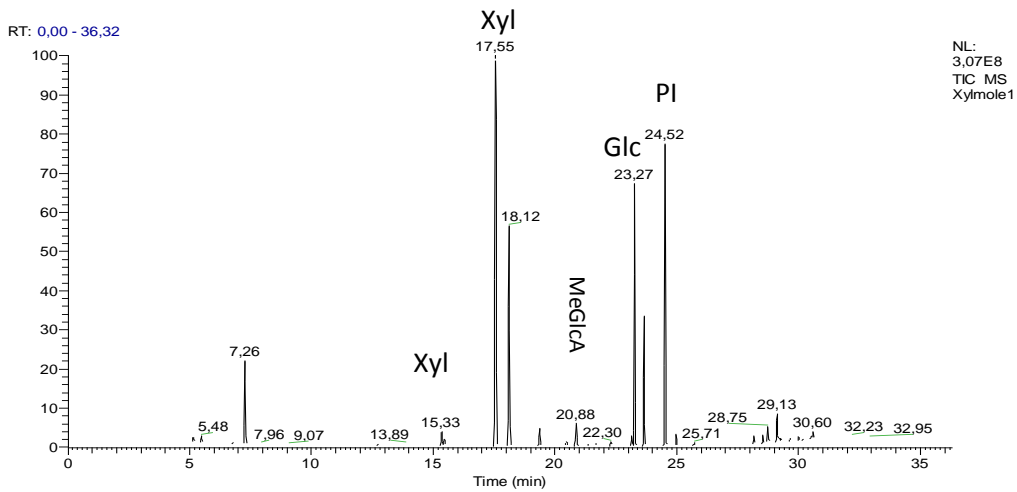


Figura 3.11: Espectro de metanólise para a pasta Mole

Tabela 3.8: Quantificação do teor de monossacarídeos presentes na pasta Dura e Mole.

| | Pasta Dura (%) | Pasta Mole (%) |
|------------------|----------------|----------------|
| Xyl | 50,7 | 59,2 |
| GalA | 0,3 | 0,6 |
| MeGlcA | 0,88 | 2,6 |
| Glucose | 46,6 | 35,9 |
| Galactose | 0,6 | 0,6 |
| Manose | 0,6 | 0,6 |
| Arabinose | 0,3 | 0,3 |

Nas Figura 3.10 e 3.11, está representado os espectros relativos às xilanas de cada uma das pastas em estudo, estão identificados os picos do padrão interno, PI, bem como dos monossacarídeos presentes em cada uma das pastas.

Teoricamente, o pico referente à glucose não deveria aparecer, no entanto este é visível nos dois casos, o que significa que esta foi degradada na parte amorfa, uma outra possibilidade pode ser a presença de amido nas pastas.

Na Tabela 3.8, estão compilados os resultados obtidos em termos de proporção relativa para os açúcares presentes nas pastas. É notável a abundância do grupo MeGlcA na pasta **Mole** relativamente superior à pasta **Dura**. Da mesma forma e recorrendo aos integrais relativos para o PI, verifica-se que a na pasta **Mole** é relativamente superior à pasta **Dura**, (quase 3 vezes superior) o que confirma a abundância destes muito superiores na pasta **Mole** que na pasta **Dura**. Padronizando em ambas as pastas a Xyl, obtém-se um valor superior para a pasta **Mole** com 2,2, comparativamente a 1,6 obtido para a pasta **Dura**. Mais uma vez, confirma-se o teor de xilose superior em cerca de 17% na pasta **Mole**, relativamente à pasta **Dura**.

A cadeia principal da xilana apresenta ramificações de MeGlcA na proporção molar de aproximadamente 1:22 (MeGlcA:Xyl) para a pasta **Mole** e 1:57 (MeGlcA:Xyl) para a pasta **Dura**. Os resultados mostram claramente uma quantidade superior de grupos MeGlcA na pasta **Mole**, que colabora com a maior quantidade de grupos carboxilos determinados pelo método ácido base.

Como é referido na revisão bibliográfica, as pastas apresentam vários grupos urónicos. Uma parte de MeGlcA é transformada em HexA, e estes ainda permanecem na pasta. Por isso o facto de na pasta **Mole** apresentar maior grupo de MeGlcA, não significa que tem maior grupo de Carboxilicos internamente. Perante os resultados, mais uma vez se pode apontar que as condições de cozimento da pasta **Dura**, eventualmente foi mais drástico e assim maior grupo de MeGlcA foi transformada em HexA (tal como está evidenciado na Tabela 3.7).

Face a estes resultados, foi importante comprovar os resultados por espectroscopia de RMN de ^1H .

3.3.3. Espectroscopia RMN de ^1H

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear RMN de ^1H é uma técnica espectroscópica muito utilizada na caracterização química de materiais lenhocelulosicos. A Figura 3.11 apresenta o espectro RMN de ^1H , obtido a partir das xilanas isolada de cada pasta em estudo. As atribuições identificadas foram feitas perante estudos existentes na literatura^[44,45,50,55]

O espectro de RMN de ^1H mostrou na zona 5,0 - 4,3 ppm, um espectro típico da xilana da pasta *kraft*. É notável o pico a 5,28 ppm correspondente ao ^1H do MeGlcA, típico das xilanas e um pico a 5,39 ppm atribuído a ^1H HexA assim como os sinais obtidos entre 4,4-4,5 ppm correspondentes ao ^1H da Xyl.

Recorrendo à integração relativa dos picos referentes a cada grupo que está a ser analisado, esta integração permite ter uma percepção da maior ou menor abundância destes grupos em cada uma das pastas. Em primeira abordagem, analisando os espectros representados na Figura 3.12 e 3.13, observa-se que o pico correspondente ao grupo MeGlcA é superior no caso da pasta **Mole** o que indica que esta pasta apresenta uma proporção relativa superior de MeGlcA em relação ao grupo de HexA. Este resultado está em concordância com os resultados químicos, ou seja, a quantidade superior de grupos urónicos (UA = MeGlcA + HexA) para a pasta **Mole**.

A proporção molar para a pasta **Mole** é 3:46 ((MeGlcA+HexA):Xyl), enquanto que na pasta **Dura** é 2:43 ((MeGlcA+HexA):Xyl), ou seja, temos 1:15 (UA:Xyl), e 1:22 (UA:Xyl), respectivamente para a **Mole** e **Dura**. O que reflete numa percentagem de 47 % superior de grupos urónicos na pasta **Mole**.

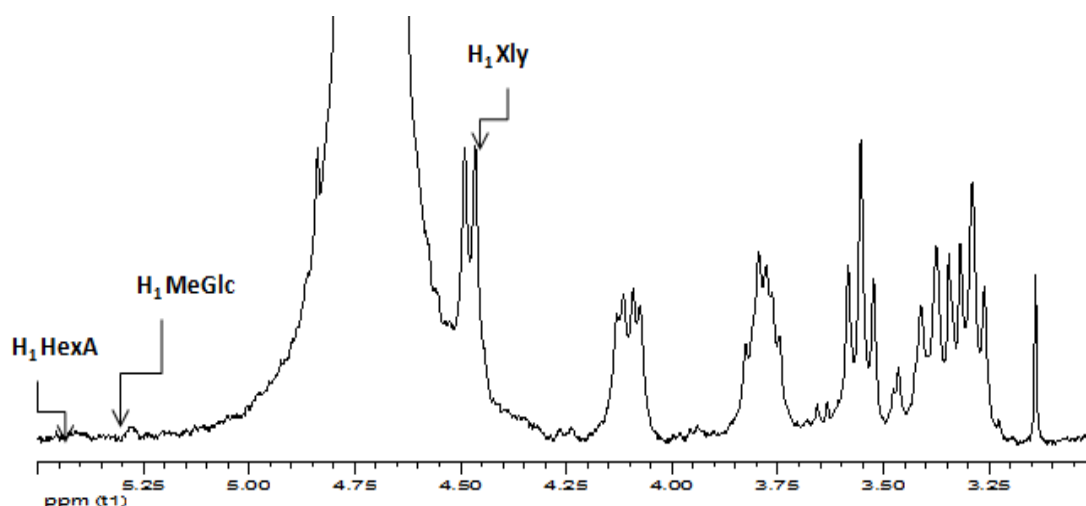


Figura 3.12: Espectro RMN de ^1H da xilana isolada da pasta **Dura**.

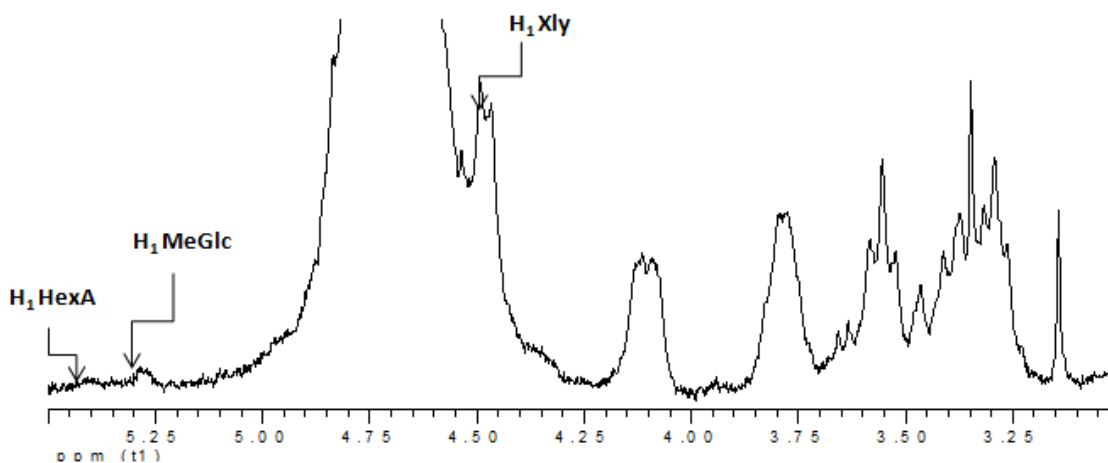


Figura 3.13: Espectro RMN de ^1H da xilana isolada da pasta Mole.

A informação a reter da espectroscopia por RMN de ^1H , é a maior frequência de todos os grupos urónicos (HexA e MeGlcA) para a xilana **Mole** do que no caso da **Dura**. Fazendo uma relação dos resultados obtidos nas diferentes análises químicas, a maior quantidade de grupos carboxílicos obtida para a pasta **Mole**, tem a contribuição não só da maior quantidade de xilana, mas também a maior frequência de grupos urónicos para esta pasta.

Relativamente à estrutura química foi verificado que há diferença, é importante perceber se há diferença em termos da sua localização, ou seja, onde esta se encontra na fibra, mais na superfície ou no interior (lúmen). Este estudo foi feito através da acessibilidade enzimática.

3.3.4. Acessibilidade enzimática

Foram feitos dois ensaios, com enzima que hidrolisa selectivamente xilanas (xilanase). Pelo teor de açúcares (xilose) libertados foram feitas cinéticas de hidrólise nas duas pastas, cujas curvas integrais se encontram na Figura 3.14. Esta análise permite retirar informação relativamente à ocorrência das xilanas na parede celular, bem como a sua acessibilidade por enzima.

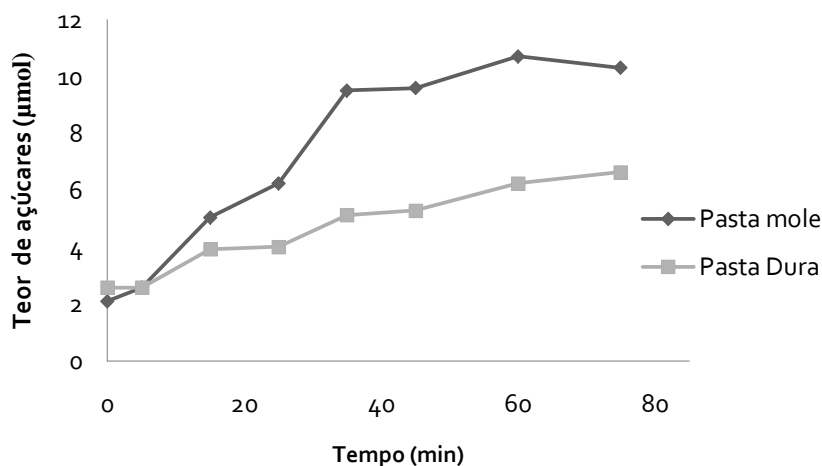


Figura 3.14: Curvas integrais de hidrólise enzimática s pastas Mole e Dura.

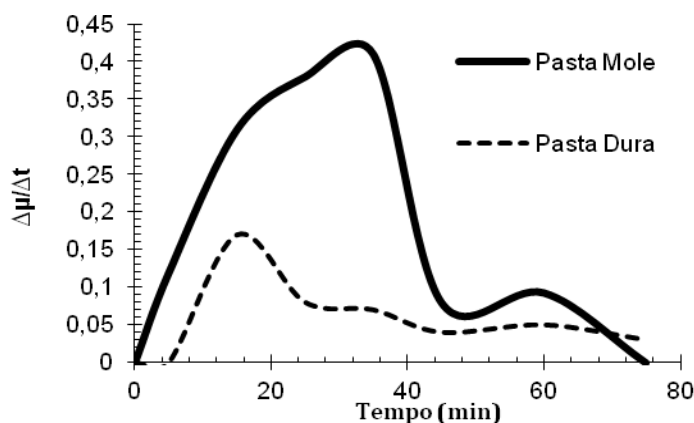


Figura 3.15: Remoção dos açúcares reductores ao longo do tempo para pastas Mole e Dura.

As curvas integrais (Figura 3.14) traduzem remoção total dos açúcares (xilose).e as curvas diferenciais (Figura 3.15) reflectem a diferença na velocidade de hidrólise. Claramente se verifica 3 fases de hidrólise a partir da Figura 3.15. A primeira ocorre por volta dos 20 minutos, a mais rápida onde se encontra o primeiro pico de hidrólise. O segundo pico por volta dos 38 minutos e o terceiro aos 60 minutos. Estas 3 fases traduzem as 3 barreiras que a enzima atravessa, penetrando no interior da parede celular da fibra. É notável que a velocidade de hidrólise é bastante superior na pasta **Mole** em relação à pasta **Dura**, o que significa que a acessibilidade da pasta **Mole** é superior, ou seja, apresenta uma estrutura mais aberta (tendo em conta os teores de xilanas nas pastas não muito distintas).

No caso da pasta **Dura**, grande parte de hemiceluloses acessíveis, fica na parte mais à superfície da fibra, na parte de parede primária e exterior de parede secundária, no

interior da fibra a quantidade de hemiceluloses é mais reduzida. Ao contrário do que acontece na pasta **Dura**, a pasta **Mole** apresenta uma maior quantidade de xilana na parte interior da fibra (supostamente na parede celular secundária). Em termos relativos a pasta **Mole** apresenta a quantidade razoável à superfície, mas também tem uma quantidade significativa no interior da fibra.

Conclui-se então que a ocorrência das xilanas são diferentes nas duas pastas, ou seja, no caso da pasta **Mole**, devido à presença de xilanas mais no interior da fibra esta intumesce toda (em profundidade), enquanto na pasta **Dura**, uma vez que estas se encontram apenas na parte exterior da fibra. o intumescimento é mais à superfície,

Concluindo, com todos os testes realizados quer de índole química ou física, relativamente à pasta **Mole**, verificamos:

- ✓ Maior teor de grupos carboxilos provenientes de unidades urónicas,
- ✓ O superior teor de xilanas nesta pasta,
- ✓ A estrutura química da xilana desta pasta, difere em relação à pasta **Dura**, sendo esta mais ramificada com grupos urónicos,
- ✓ A ocorrência da xilana na parede celular da fibra também é diferente, encontrando-se mais no interior da fibra, enquanto na pasta **Dura** se encontra mais à superfície e menos acessíveis.



Assim, a diferença verificada a nível de refinabilidade está relacionada com o teor, estrutura e ocorrência de xilanas das pastas.

3.4. Análise e caracterização da estrutura de celulose-Difracção Raios-X

Importante também e alvo de estudo neste trabalho, analisar as mudanças estruturais de celulose. O método mais comum é difracção de Raios-X, a caracterização física das amostras de celulose, na forma de discos prensados, e usando uma função gaussiana, que determina a região amorfa e cristalina, como se pode verificar nas Figuras 3.16 e 3.17. O grau de cristalinidade de celulose é calculado a partir dos perfis de difração, usando o integral das intensidades de dispersão das regiões amorfa e cristalina. O grau de

crystalinidade foi corrigido pelo teor de outros monossacarídeos, para além da glucose nas amostras.^[23]

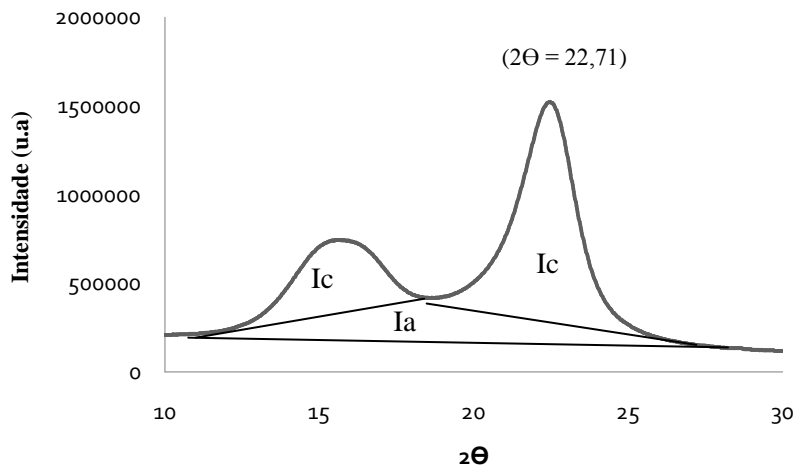


Figura 3.16: Difraccção de Raios -X para pasta Dura

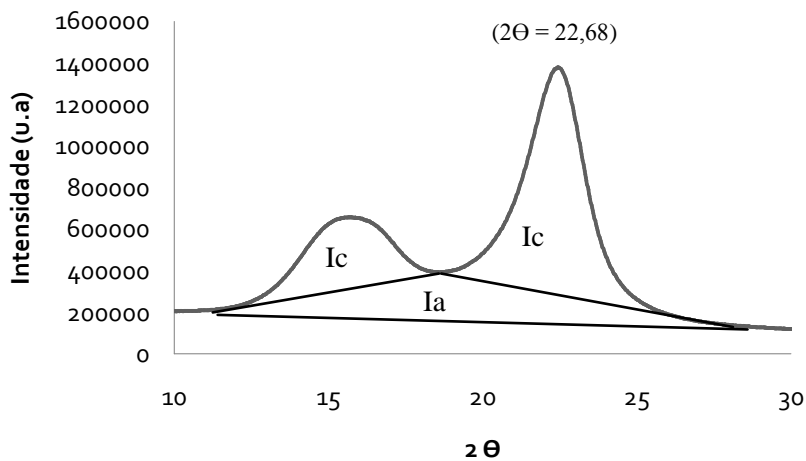


Figura 3.17: Difraccção de Raios -X para pasta Mole.

Com os resultados da integração e usando a abordagem de cálculos feita no Capítulo 2, podemos quantificar estes valores, de forma a obtermos o graus de cristalinidade bem como a largura média do cristalito nas fibrilas elementares para cada uma das pastas. Nos difractogramas, a área assinalada com 'Ia' corresponde à região amorfa e 'Ic' corresponde à região cristalina. Os resultados encontram-se na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Tabela dos valores de largura média do cristalito (Lc) e grau de cristalinidade não corrigido (GC) e corrigido (GCc) pela presença dos hemiceluloses.

| | Pasta Dura | Pasta Mole |
|---------|------------|------------|
| Lc (nm) | 6,0 ±0,1 | 5,4 ±0,1 |
| GC (%) | 66,8 ±0,5 | 65,3 ±0,5 |
| GCc (%) | 71,2 ±0,5 | 70,2 ±0,5 |

Partindo do pressuposto que a celulose mais amorfa é mais fácil de refinar do que a cristalina, foi importante analisar a pasta celulósica em estudo neste trabalho.

As alterações da estrutura supramolecular da celulose durante cozimento *kraft* referem-se os fenómenos de recristalização, cocrystalização e formação de agregados, como foram referidas na revisão bibliográfica. Estas alterações ocorrem basicamente por dois motivos: - condições processuais de obtenção da pasta e remoção das hemiceluloses. A presença destes fenómenos contribui para a perda de propriedades mecânicas das pastas devido aos fenómenos de hornificação das fibras.

Verifica-se que a pasta **Mole** apresenta ligeiramente menor grau de cristalinidade e menor largura de cristalito. A largura de cristalito está relacionada com a cocrystalização parcial e recristalização que ocorre nas fibrilas durante o processo de cozimento, é uma propriedade intrínseca da celulose. Este fenómeno está associado à junção das zonas cristalinas das fibrilas elementares que leva ao aumento da largura de cristalito médio estatístico e grau de cristalinidade da celulose. Assim, conclui-se que a estrutura de celulose difere nas duas pastas, a pasta **Mole**, que apresenta menor grau de cristalinidade, reflecte maior grau de agregação de cristalitos. Assim sendo, pode dizer-se que a pasta **Dura** sofre condições mais bruscas, ocorre a cocrystalização mais intensa também devido à eliminação de uma parte de xilanas acessíveis, uma vez que estas não formam uma ‘barreira’ que impede a aproximação das fibrilas elementares propriamente orientadas.

A pasta com maior agregação de fibrilas, é obrigatoriamente menos propensa à hidratação, ou seja, apresenta um menor desempenho na refinação.

Capítulo 4. Conclusão

Conclusão

Este trabalho centrou-se no estudo dos parâmetros das pastas celulósicas responsáveis pelas diferentes refinabilidades nas mesmas. Os resultados mostram efectivamente que a diferença de refinabilidades em duas pastas obtidas da mesma madeira e em condições de cozimento semelhantes, pode atingir a níveis bastante extremos. Nomeadamente, a pasta com melhor refinabilidade, designada como a pasta **Mole** apresentou cerca de 50 % de energia de refinação menor de que pasta designada como **Dura** (pasta com pior aptidão de refinação) para a mesma drenabilidade de pastas (30 °SR). Ao mesmo tempo, a pasta **Mole** apresentou melhores propriedades mecânicas do que a pasta **Dura**, especialmente nas ligações internas entre as fibras (*scott test*).

A análise química e morfológica das pastas revelou que as diferenças de refinabilidade exigidas, não podem ser explicadas simplesmente pelas diferenças nas composições químicas das pastas nem pelas propriedades biométricas das fibras, uma vez que o histograma e morfologia das fibras, não revelou diferenças significativas entre as pastas. A melhor refinabilidade da pasta **Mole** está relacionada com a estrutura química, a ocorrência da xilana na parede celular da fibra bem como a estrutura física da celulose. Mais especificamente, o maior teor de grupos urónicos (HexA e MeGlcA), e o menor grau de agregação de fibrilas na pasta **Mole**, reflete-se na melhor acessibilidade da água às hemiceluloses e celulose, favorecendo o intumescimento da fibra e por sua vez a refinabilidades destas.

Os resultados obtidos pressupõem que a pasta **Dura**, sofreu condições processuais mais drásticas, sendo a pasta **Mole** mais receptiva à refinabilidade devido ao teor e estrutura de hemiceluloses acessíveis na pasta branqueada, e a ocorrência destes na parede celular da fibra, que determinam a operação de refinação, afectando as propriedades destas.

**Capítulo 5. Referências
Bibliográficas**

Referencias Bibliográficas

- 1- Celpa, A.d.I.P. - Available from: <http://www.celpa.pt> [consultado em 11/2011].
- 2- Etuguin, D.V., Neto, C.P., Pinto, P., Silvestre, A., Freire, C., Química da Madeira de *Eucalyptus globulus*: Especificidades e Impacto nos Processos de Cozimento e de Branqueamento. *Tecnicelpa, Inovação e Competitividade* (2005).
- 3- Boletim-estatístico. "*Indústria Papeleira Portuguesa*."; Available from: http://www.celpa.pt/images/pdf/art209_pt_be_2009.pdf. (2009) [Outubro 2011].
- 4- Sjostrom, E.; *The Structure of Wood In: Wood Chemistry – Fundamentals and applications*. San Diego, USA: Academic Press (1981).
- 5- Evtuguin, D., Neto, C.P., *Química de Polimeros: componentes Macromoleculares da Madeira*, Coimbra, imprensa da universidade, cap 5, 545-569 (2004).
- 6- Krassing, A.H.; *Cellulose, Structure, Accessibility and Reactivity* vol. 11: Gordon and Breach Science Publishers (1993).
- 7- Sjostrom, E., *Wood Pulping in Wood Chemistry – Fundamentals and Applications*. Academic Press, INC. Cap 7, 114-161 (1993).
- 8- Sixtra, H., Rutkowska, E.W., *Comprehensive kinetic study on kraft pulping of Eucalyptus globulus*. Parte I, papel, 68(2), 54-67 (2007).
- 9- Evtuguin D.V.; Daniel A.I.D.; Neto, C.P., Determination of Hexenuronic Acid and Residual Lignin in Pulps by UV Spectroscopy in Cadoxen Solution, *Journal Pulp Paper Science*, 28 (6), p.189-192 (2002).
- 10- Biermann, C.J., *Pulping Fundamentals in Handbook of Pulping and Papermaking*. Academic Press: San Diego. Cap 3, 91-97 (1996).
- 11- Clayton, D. W., Einspahr, D., Easty, D. Lonsky, W. Malcolm, E., McDonough, T., Shroeder, L. , Thompson, N., Overview, in *Pulp and Paper Manufactures, Vol.5: Alkaline Pulping*. Cap 1, pp. 3-14 (1989).
- 12- Sjostrom, E.; *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking*, Springer (1998).
- 13- Ferreira, P.J.T., Estudo de pastas Kraft e *Eucalyptus globulus*: Características estruturais e aptidão papeleira; [Tese de Doutoramento] *Universidade de Coimbra*. (2000)
- 14- Paulapuro, H.; Gullichsen, J. *Papermaking Part1 Stock Preparation and wet end*. Book 8. Helsinki University of technology, chap 4 (2000).
- 15- Santos, F. R. D., *Efeito do teor e estrutura de xilana de pastas brancas de E. globulus na sua tendência para a hornificação*, [Tese de Mestrado] Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, (2005).
- 16- Mimms, A., *Kraft Pulping: a compilation of notes*. 2nd ed., Atlanta: Tappi Press (1993)

- 17- Smook, G.A., *Handbook for Pulp & Paper Technologist*, 3 ed., Vancouver: Angus Wilde Publications Inc (2002).
- 18- Reeve, D.W., *Introduction to the Principles and Practice of Pulp Bleaching*. In: *Pulp Bleaching– Principles and Practice*, C.W. Dence and D.W. Reeve (Eds.), Tappi Press, Atlanta, Sect. I, Cap. 1 (1996).
- 19- Weise, U.; Maloney, T.; Paulapuro H., *Quantification of water in different states of interaction with wood pulp fibres*, Cellulose. Laboratory of Paper Tecnology, Helsinki University. (1996).
- 20- Weise, U., *Hornification: Mechanisms and terminology*. Helsinki, Finland: Suomen paperi Vol. 80 (2) (1998).
- 21- Figueiredo, A., Evtuguin, D.V., Saraiva, J., Effect of high pressure treatment on structure and properties of cellulose in eucalypt pulps. *Cellulose*. 17, 1193-1202 (2010).
- 22- Rebuzzi, F., Evtuguin, D.V., Effect of Glucuronoxylan on the Hornification of *Eucalyptus globulus* Bleached Pulps. *Macromolecular Symposia*. 232(1), 121-128 (2005).
- 23- Valente, A.C.S., Furtado, A. P. M, Carvalho, A. P., Improvement program for Eucalyptus globulus at Portucel: Technological component. *Appita Journal*. 42, 403-407 (1992)
- 24- Lindström, T.; Clarsson, G., The effect of pH and electrolyte concentration during beating and sheet forming on paper strength. *Svensk Papperstd*, 181-192 (1982).
- 25- Fernandes, D. J.M.B., Gil, M.H., Castro, J.A.M., Hornification -its origin and interpretation in wood pulps. *Wood Sci Technol*. 37, 489-494 (2004).
- 26- Weise, U.; Paulapuro H., Effect of drying and rewetting cycles on fibre swelling. *Journal of Pulp and Paper Science*. Vol.25 (5) (1999).
- 27- Fengel, D., Wegener G., *Wood Chemistry, ultrastructure, reactions*. N. York. USA, (1989).
- 28- Roger, M.R., *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, ed. C. Press, Boca Raton FL (2005)
- 29- Klemm, D.; *Comprehensive Cellulose Chemistry* vol. 1 Town (1998).
- 30- Sixta, H., *Handbook of pulp*. Vol. 1., Weinheim: WILEY-VCH (2006).
- 31- Casey, J.P., *Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology*. 3rd ed, ed. I. John Wiley & Sons. Vol. 3 (1981).
- 32- Evtuguin, D. V., Tomas, J. L., Silva, A. M. S., Neto, C.P. , Characterization of an acetylated heteroxylan from Eucalyptus globules Labill. *Carbohydrate Research*, 338, 597–604 (2003).
- 33- Ventorim, G.; Caraschi, J. C.; Colodette, J. L.; Gomide, J. L., A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa kraft. *Química Nova*. Vol. 32 (2), 373-377 (2009)

- 34- Pinto, P.C., Evtuguin D.V.; Neto, C.P., Effect of Structural Features of Wood Biopolymers on Hardwood Pulping and Bleaching Performance, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 9777-9784 (2005).
- 35- Neto, C.P., Seca, A., Fradinho, D., Coimbra, M.A., Domingues, F., Evtuguin, D., Silvestre, A., Cavaleiro, J.A.S., Chemical composition and structural features of the macromolecular components of *Hibiscus cannabinus* grown in Portugal. *Industrial Crops and Products*, 5(3): pp. 189-196 (1996).
- 36- Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Silva, A.M.S., Domingues, M.R.M., Amado, F.M.L., Roberto, D., Faix, O., Comprehensive Study on the Chemical Structure of Dioxane Lignin from Plantation *Eucalyptus globulus* Wood. *J. Agric. Food Chem.*, 49(9), 4252-4261 (2001)
- 37- Teleman, A., Tenkanen, M., Jacobs, A., Dahlman, O. Characterization of O-acetyl-(4-O-methylglucurono) xylan isolated from birch and beech. *Carbohydrate Research*, 337, 373-377 (2002).
- 38- Shatalov, A., Evtuguin, D. V., Neto, C.P. (2-O- α -D-Galactopyranosyl-4-O-methyl- α -D-glucurono)-D-Xylan from *Eucalyptus globulus* Labill. *Carbohydrate Research*, 320, 93-99 (1999).
- 39- Pinto, P. C., Evtuguin, D. V., Neto, C.P., Silvestre, A. J. D., Amado, F. M. L. Behaviour of *Eucalyptus globulus* lignin during kraft pulping. Part 2. Analysis by NMR, ESI/MS and GPC. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 22(2/3), 109–125 (2002).
- 40- Pinto, P. C., Evtuguin, D. V., Neto, C.P., Silvestre, A. J. D. Behaviour of *Eucalyptus globulus* lignin during kraft pulping. Part 1. Analysis by chemical degradation methods. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 22(2/3), 93–108 (2002).
- 41- Shimizu, K., Hashi, M., Sakurai, K. Isolation from a softwood xylan of oligosaccharides containing two 4-O-methyl-D-glucuronic acid residues. *Carbohydrate Research*, 62, 117–126 (1978).
- 42- Reis, A., Domingues, M. R. M., Ferrer-Correia, A. J., Coimbra, M. A. Structural Characterization by MALDI-MS of Olive Xylo-Oligosaccharides Obtained by Partial Acid Hydrolysis. *Carbohydr. Polym.*, 53, 101–110 (2003).
- 43- Lisboa, S.A., Evtuguin, D.V., Neto, C.P., Goodfellow, B. J. Isolation and structural characterization of polysaccharides dissolved in *Eucalyptus globulus* kraft black liquors. *Carbohydrate Polymers* 60, 77–85 (2005).
- 44- Duckart, L., Byers, E., & Thompson, N. S. The structure of a xylan from kenaf (*Hibiscus cannabinus*). *Cellulose Chemistry and Technology*, 22, 29–37 (1988).

- 45- Coelho, C. M. J., *Influência das condições de refinação sobre as características das fibras e do papel do Eucalyptus globulus*, [Tese de Mestrado] Universidade da beira Interior, Covilhã (2005).
- 46- Kaichang Li, Parastoo Azadi, Robert Collins, Jeffrey Tolan, John Sunwoo Kim, Karl-Erik L. Eriksson, Relationships between activities of xylanases and xylan structures; *Enzyme and Microbial Technology* 27, 89–94. (2000).
- 47- Tanczos, I.,Schwarzinger, C., Schmidt, H., Balla, J. THM-GC/MS analysis of model uronic acids of pectin and hemicelluloses. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 68-69,151-162 (2003)
- 48- Petzold, K., Gunther,W., Kotteritzsch,M., Heinze,T. Synthesis and characterization of methyl xylan. *Carbohydrate Polymers* 74, 327–332 (2008).
- 49- Lisboa, S.A., Evtuguin, D.V., Neto, C.P., Characterization of non-cellulosic glucans in *Eucalyptus globulus* Labill. wood and kraft pulp, *Holzforschung*, Vol. 61, 478–482 (2007).
- 50- Pinto, P. C., Evtuguin, D. V., Neto, C.P., Structure of hardwood glucuronoxylans: modifications and impact on pulp retention during wood kraft pulping; *Carbohydrate Polymers* 60, 489–497. (2005)
- 51- Kabel,M.A., Borne, H.V., Vincken,J.P., Voragen,A.G.J., Schols, H.A. Structural differences of xylans affect their interaction with cellulose, *Carbohydrate Polymers* 69 , 94–105 (2007)
- 52- Dammstrom, S., Salmén, L., Gatenholm,P. *On the interactions between cellulose and xylan, a biomimetic simulation of the hardwood cell wall*; *Bioresources* 4(1), 3-14 (2009).
- 53- Smook, G., Overview of Pulping Methodology, in *Handbook for Pulp & Paper Technologists*, G. Smook, Editor, Angus Wilde Publications: Vancouver. Cap 4, 38-44 (1992).
- 54- Smook, G., Kraft Pulping, in *Handbook for Pulp & Paper Technologists*, Editor, Angus Wilde Publications: Vancouver. Cap 7, 75-84 (1992).

Capítulo 6. Apêndices

Apêndice A -Tabelas com resultados obtidos

Tabela A. 1: Resultados obtidos para a concentração dos componentes cationicos nas pastas branqueadas.

| | Pasta Mole | Pasta Dura |
|---------------------------|------------|------------|
| Potássio Total.K | 6,51 | 6,12 |
| Magnésio Total, Mg | 8,88 | 6,06 |
| Cálcio Total, Ca | 22,45 | 22,70 |
| Cobre,Cu | 0,11 | 0,11 |
| Manganês, Mn | 0,34 | 0,63 |
| Sódio, Na | 31,25 | 78,70 |
| Ferro, Fe | 1,98 | 0,49 |

Tabela A.2: Resultados obtidos para a composição das pastas.

| | Cinzas | Extractaveis | HexA | Carboxilos | α - β - γ -celulose | | |
|-------------------|--------|--------------|------|------------|---|-------------------|--------------------|
| | | | | | α -celulose | β -celulose | γ -celulose |
| Pasta Mole | 0,17 | 0,014 | 50,8 | 7,61 | 97 | 2,31 | 0,67 |
| Pasta Dura | 0,06 | 0,017 | 53 | 5,76 | 97 | 1,3 | 1,05 |

Tabela A.3: Resultados obtidos e calculados para cálculo de grau de cristalinidade e largura de cristalito.

| | Pasta Dura | Pasta Mole |
|----------------|------------|-------------|
| λ (nm) | 0,154 | 0,154 |
| β | 0,0349066 | 0,03747034 |
| Θ (°) | 0,3941 | 0,3938 |
| Ik | 214,4 | 215 |
| Ik+Ia | 321,1 | 329 |
| GC | 66,7704765 | 65,34954407 |
| Lc | 6,01926844 | 5,400670445 |

Tabela A.4: Resultados das massas obtidas para determinação do teor de grupos carboxilos.

| Amostra | M.erenmeyer vazio | M pasta apos filtragem+ erlenmyer | Mpasta + Erlmy antes d adicionar sol. | Massa (g) |
|---------|-------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------|
| D1 | 75,1782 | 80,4515 | 80,4426 | 2,767 |
| D2 | 64,4153 | 69,6601 | 69,6546 | 2,7518 |
| M1 | 62,546 | 68,3169 | 68,3105 | 2,7916 |
| M2 | 76,5121 | 83,7287 | 83,713 | 2,7809 |

Tabela A.5: Resultados obtidos das titulações efectuadas na determinação do teor de grupos carboxilo

| Amostra | Volume HCl 0,01N(titulante) | Vmedio |
|---------|-----------------------------|--------|
| M1_1 | 11,35 | 11,4 |
| M1_2 | 11,45 | |
| M2_1 | 11,3 | 11,325 |
| M2_2 | 11,35 | |
| D1_1 | 13,45 | 13,425 |
| D1_2 | 13,4 | |
| D2_1 | 13,5 | 13,525 |
| D2_2 | 13,55 | |
| Branco | 20,1 | 20,1 |

Apêndice B - Cálculos Auxiliares para preparação de soluções

▪ Preparação da solução tampão mãe para determinação dos HexA

Tampão de formato de sódio 1,0M, 37,7 mL de ácido fórmico concentrado com 200 mL de hidróxido de sódio 1,0M a serem diluídos a um volume final de 100 mL de água destilada.

Solução mãe: diluir 30 ml solução formato de sódio 0,001M em 100 mL

▪ Açúcares Redutores

Para Realizar o ensaio dos açúcares redutores por DNS, foi necessário preparar a solução de enzima e a solução tampão, cujos cálculos e procedimentos se descrevem a seguir.

○ Solução de Enzima

Num balão de 25 mL, adicionou-se 100 mg de enzima, e dissolveu-se em solução tampão, agitou-se e deixou-se a repousar no frigorífico. (se dissolver bem, podemos por mais 100 mg d enzima, se não dissolver passamos para balão de 50 mL e adicionamos mais solução tampão).

Ao fim de cada tempo, tiramos 200 µL e centrifugou-se. (100 mL)

Dilui-se ate 1mL com água, colocou-se no tubo de ensaio, adicionou-se mais 1 mL DNS e vai ao banho a 100°C.

○ Solução tampão de acetato de Sódio, 0,05M, pH=5

Equação de Henderson- Hasselbach

$$\begin{cases} pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \\ [HA] + [A^-] = 0,05M \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} 5 = 4,745 + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \\ \frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{0,255} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} 0,255 = \log \frac{[A^-]}{[HA]} \\ \frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{0,255} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} [HA] = 0,0178 M \\ [A^-] = 0,0320 M \end{cases}$$

○ Preparação da solução de ácido acético 0,05 M e solução de Acetato de sódio 0,05 M.

{ $0,05 M * V_i = 0,0178 M * 1000 mL \Leftrightarrow V_i = 356 mL$ }, Retirou-se 356 mL de ácido acético (0,05M) para um balão de 100 mL.

○ Preparação da solução de ácido acético 0,05 M ($V_f=500mL$)

$\rho = 1,05 kg/L = 1050 g/L$

$$M(CH_3COOH) = 60,05 g/mol, \quad \begin{cases} 60,05g - 1mol \\ 1050g - x \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = c1 = 17,4854 \frac{mol}{L} \end{cases}$$

{ $C_1V_1 = C_2V_2 \Leftrightarrow 17,4854 * V_1 = 0,05 * 500 \text{ mL} \Leftrightarrow V_1 = 1,42976 \text{ mL}$ }, Pipetar 1,42976 mL de CH_3COOH e diluir para 500 mL.

- Acetato de sódio CH_3COONa

{ $0,05 * V_i = 0,032 * 1000 \Leftrightarrow V_i = 640 \text{ mL}$ } Volume necessário para a solução tampão.

Para preparar CH_3COONa , 0,05 M, $V=1000\text{mL}$

$M(\text{CH}_3\text{COONa})=82,03 \text{ g/mol}$

$$C = \frac{n}{V} \Leftrightarrow 0,05 = \frac{n}{1000} \Leftrightarrow n = 0,05 \text{ mol}$$

$$m = n * M \Leftrightarrow m = 0,05 * 82,03 = 4,1015 \text{ g (a dissolver em } 1000\text{mL)}$$

Solução tampão: adicionou-se 356 mL de ácido acético 0,05M a 640 mL de acetato de sódio. Mediu-se pH e estava a 5,4. Para ajustar ao pH 5 adicionou-se gotas de ácido acético concentrado.

- **Alfa beta gama celulose**

- Solução de hidróxido de sódio a 17,5 %, $5.21 \pm 0,005\text{N}$

Preparou-se uma solução de NaOH concentrada a cerca de 50% e repousou durante a noite para que os carbonatos depositassem. Decantou-se a solução límpida, diluiu-se com água e ajustou-se o título.

- Solução de dicromato de potássio 0,5 N

Dissolveu-se 24,52 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em água e diluiu-se até 1000cm^3

- Solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1 N

Dissolveu-se 40,5 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água, juntou-se 10 cm^3 de H_2SO_4 concentrado e diluiu-se em 1000cm^3 . Uma vez que esta solução não é estável, a normalidade desta deve ser determinada sempre que usada, por titulação com uma solução padrão de dicromato de potássio 0,100 N (25 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \approx 0,1\text{N}$, 45 mL H_2SO_4 concentrado a 97%, 50 mL de H_2O destilada, arrefecer e titular).

- Indicador de Ferroína

Dissolveu-se 1,5 g de mono-hidrato de fenantrolina e 0,7 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 100 cm^3 de água.