



UNIVERSIDADE DE COIMBRA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**EFEITO DAS VARIÁVEIS DE COZIMENTO NAS  
CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE PASTAS *KRAFT*  
DE *Eucalyptus globulus***

Maria da Graça Videira Sousa Carvalho

Coimbra  
1999

UNIVERSIDADE DE COIMBRA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**EFEITO DAS VARIÁVEIS DE COZIMENTO NAS  
CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE PASTAS *KRAFT*  
DE *Eucalyptus globulus***

Maria da Graça Videira Sousa Carvalho

Tese submetida para obtenção do grau de  
Doutor em Engenharia Química  
especialidade de Processos Químicos

Coimbra

1999

Ao **Fernando**, pelo carinho e incentivo com que sempre me brindou.

Ao **Jorge** e ao **João**, por não reclamarem insistentemente os inúmeros fins de semana que não brincámos e passeámos juntos.

À **minha mãe** que me substituiu, quantas vezes, nos deveres maternos.

## AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho não teria sido possível sem a contribuição generosa de diversas pessoas e instituições a quem estou profundamente reconhecida.

Em primeiro lugar, e acima de tudo, desejo agradecer à Professora Doutora Margarida Figueiredo, minha orientadora, pela amizade, incentivo e disponibilidade incansáveis, sacrificando muitas vezes a sua vida pessoal na dedicação a este trabalho.

Ao Engenheiro Alexandre Martins pela concepção da linha mestra subjacente a este trabalho e por, conjuntamente com a Professora Margarida, ter aberto caminho para a realização de grande parte do trabalho experimental.

Ao RAIZ - Instituto de Investigação da Floresta e Papel - pelo fornecimento das árvores do clone e pela disponibilização dos equipamentos envolvidos nos cozimentos, sem os quais, obviamente, a execução deste trabalho não teria sido possível. Aos Engenheiros Serafim Tavares, Dolores Ferreira, Ana Paula Carvalho, Mendes de Sousa e à Dr<sup>a</sup> Fernanda Paula pelas frutuosas trocas de opinião e de experiências. Ao Sr. Martins, ao Sr. Sousa Pinto e ao Sr. José Augusto pelo apoio técnico e pelo bom ambiente de trabalho que, juntamente com os restantes funcionários do RAIZ, me proporcionaram durante meses de intensos cozimentos.

À Soporcel, por me ter proporcionado um estágio no qual tomei, pela primeira vez, contacto com alguns procedimentos de caracterização de pastas, e aos técnicos do centro de documentação e do laboratório central, pelo apoio e colaboração prestados durante esse estágio e em ocasiões posteriores.

Ao Departamento de Engenharia do Papel da Universidade da Beira Interior, pela disponibilização dos meios necessários às análises da madeira e pasta por cromatografia líquida, e, em particular, ao Doutor Rogério Simões, à D<sup>a</sup> Cristina Gil e à Doutora Ana Paula Duarte, pela partilha de conhecimentos.

Ao Doutor Dmitry Evtugin da Universidade de Aveiro, pelos valiosos ensinamentos sobre a caracterização química da madeira.

Ao Departamento de Engenharia Química da FCTUC pelas facilidades a nível de docência que me foram concedidas e ao Presidente do Centro de Engenharia Química dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta, na altura o Professor Doutor Lélío Lobo, pelos meios financeiros disponibilizados para a compra de reagentes e de material diverso.

À Dr<sup>a</sup> Manuela Bastos, pela colaboração na preparação e execução dos trinta cozimentos comuns e na análise química de algumas amostras de madeira.

Às estudantes finalistas Susana Saleiro, Vera Silva e Cristina Pires, pela colaboração prestada no branqueamento de algumas pastas e em parte da caracterização química da madeira.

Estendo ainda o meu agradecimento a todos aqueles que apesar de não serem aqui expressamente invocados me apoiaram, directa ou indirectamente, contribuindo para a concretização deste trabalho. Em particular, agradeço aos Doutores Ermelinda Eusébio e Jorge Rocha a amizade e os constantes incentivos, ao Eng<sup>o</sup> Pedro Simões os ensinamentos de Estatística e ao Eng<sup>o</sup> Paulo Ferreira, colega do projecto 'Qualidade da Fibra', a amizade e a companhia nesta viagem ao 'mundo dos papéis'.

Quero também apresentar as minhas desculpas aos amigos, aos colegas de profissão e aos alunos pela menor atenção dispensada, especialmente nos últimos anos, e pela minha ausência em muitas das actividades por eles promovidas.

*'The best way to make advances in technology  
turns out to be to understand the principles.  
(...) In establishing such principles we must  
start by studying detail, often apparently  
trivial detail of things that are queer and  
appeal to human curiosity.'*

Thomson, G., *Science*, **132** (1960) 996-999.

## RESUMO

A indústria nacional de pasta para papel assenta essencialmente na produção de pasta química pelo processo *kraft*, constituindo o eucalipto *E. globulus* a sua principal matéria prima. A enorme relevância desta indústria para a economia do país é uma consequência do reconhecimento internacional da elevada qualidade papelreira das pastas de eucalipto português, designadamente para o fabrico de papéis de impressão e escrita, a qual importa explorar por forma a manter esta supremacia.

As propriedades físico-mecânicas do papel dependem em primeira instância das características da fibra papelreira. Todas as operações envolvidas no fabrico da pasta (cozimento e branqueamento) conferem às fibras determinadas características químicas que, por sua vez, afectam a sua refinabilidade e propriedades papelreiras. A finalidade do presente trabalho foi analisar a forma como as características químicas de pastas de eucalipto, bem como o rendimento e a percentagem de incozidos, são alterados com as variáveis de cozimento *kraft*.

Para concretizar este objectivo procedeu-se, numa primeira fase, a uma criteriosa selecção da matéria prima, aparas de *E. globulus* nacional provenientes de árvores de um mesmo clone, essencialmente com base na sua caracterização dimensional e química. Apesar dos indivíduos amostrados terem a mesma idade e terem sido cultivados próximos uns dos outros, foram detectadas diferenças significativas na velocidade de crescimento, que não tiveram idêntica correspondência na variação tanto da composição química como na da densidade básica. No entanto, os toros que foram sujeitos a cozimentos, nas mesmas condições processuais, originaram pastas com índices kappa significativamente diferentes (2 a 5 unidades), que não são aparentemente explicáveis pelas ligeiras diferenças na composição química nem na densidade da madeira de partida.

Numa amostra de aparas, que se revelou homogénea, efectuou-se, posteriormente, cerca de uma centena de cozimentos *kraft*, num digestor laboratorial descontínuo, sendo essencialmente manipuladas as variáveis: temperatura, T (que oscilou entre 150 e 180°C), carga alcalina activa, AA (que variou de 13 a 24% como Na<sub>2</sub>O) e índice de sulfureto, IS ( que tomou valores entre 0 e 100%). A caracterização química das pastas envolveu a determinação do grau de deslenhificação (obtendo índices kappa, IK, entre 7 e 70), da viscosidade intrínseca (600 a 1500dm<sup>3</sup>/kg) e dos teores de pentosanas (6,5 a 10,6%, base madeira). Os rendimentos situaram-se entre 48 e 64% e a quantidade de incozidos variou entre 0 e 60%. Os resultados obtidos mostraram que o aumento da temperatura ou da carga alcalina provoca uma

diminuição de todas as características avaliadas, o mesmo acontecendo quando se aumenta o índice de sulfureto em simultâneo com a carga alcalina; pelo contrário, o aumento de IS mantendo AA (por diminuição da carga alcalina efectiva, AE) dá origem a um aumento na viscosidade e no rendimento em pasta, enquanto o índice kappa e os incozidos diminuem ou aumentam, dependendo de AE ser ou não superior a um determinado valor crítico (~12% como Na<sub>2</sub>O). O efeito destas variáveis no grau de deslenhificação e na viscosidade foram traduzidas por modelos matemáticos, englobando, no caso do IK, o factor H (que relaciona as variáveis tempo e temperatura) e o factor AE\*log<sub>10</sub>IS, enquanto para a viscosidade foram apenas necessárias as variáveis AE e T. Estas duas características mostraram também estar relacionadas entre si através da variável IS.

Complementarmente, caracterizaram-se dois conjuntos de pastas igualmente deslenhificadas que foram sujeitas a idênticas sequências DED para avaliar o efeito das diferentes condições de cozimento na sua resposta ao branqueamento. Para um mesmo IK (≈15), verificou-se que a composição relativa em polissacarídeos é dependente das condições de cozimento, mesmo em pastas exibindo igual viscosidade; também se obtiveram viscosidades, percentagem de pentosanas, teor de grupos carboxilo e rendimentos totais crescentes com IS. Independentemente da carga alcalina activa do licor de cozimento (na gama 15 a 20% como Na<sub>2</sub>O) e do índice kappa da pasta crua (13 ou 15), as pastas obtidas com índices de sulfureto superiores a 25% exibiram igual brancura após DED. Aparentemente, a temperatura de cozimento, para igual factor H, não afectou nem a reflectância da pasta crua, nem a brancura da pasta final. Os resultados indicaram também uma correlação entre a brancura DED e a viscosidade bem como entre a brancura e o teor de grupos carboxilo, sendo as pastas mais branqueáveis as que exibem maiores valores destas características.

## ABSTRACT

*The Portuguese pulp industry relies basically on the production of kraft pulps, mainly from *Eucalyptus globulus*. The relevance of this industry on the Portuguese economy is a consequence of the international recognition of the outstanding properties of these pulps, particularly suited for the production of writing and printing papers. In order to maintain or even improve this privileged position, a thorough knowledge of this raw material and their potentialities is required.*

*It is well known that paper properties depend, in the first place, on the characteristics of the raw material (i.e., wood fiber). However, the operations involved in pulp production, namely cooking and bleaching, affect in some extent the chemical properties of the pulps which, in turn, influence their beatability and the final properties of the end product. The major goal of the present work is to study the response of the portuguese *E. globulus* to changes in some cooking parameters. For this purpose a meticulous selection of the raw material – chips of *E. globulus* trees of the same genetic origin and age (10 years) planted close together – was performed essentially on its chemical characteristics. Significant changes were detected in relative growth rates which were not reflected in the chemical composition nor in the basic density values. Nonetheless pulps produced in identical cooking conditions resulted in different kappa numbers.*

*An homogeneous sample of *E. globulus* wood chips were cooked by the kraft process in a laboratory MK batch digester using distinct temperatures (between 150 and 180°C), active alkali charge ( 13 - 24% as  $\text{Na}_2\text{O}$ ) and sulphidity (0 to 100%) in approximately one hundred cookings. The resulting pulps were then characterised in terms of lignin removal (kappa numbers between 7 and 70), intrinsic viscosity (600 to 1500  $\text{dm}^3/\text{kg}$ ) and pentosans content (6,5 to 10,6%, w.o.d.). The kraft yields varied between 48 and 64% and the amount of rejects ranged from 0 to 60%. The results confirm that an increase in temperature and/or alkali charge originates a decrease in all measured characteristics; identical findings were observed when increasing sulphidity and alkali charge simultaneously; on the contrary, the increment in sulphidity at a constant active alkali charge originates an improvement in viscosity and pulp yield while the kappa number and the amount of rejects decrease or increase as the value of the effective alkali charge is higher or lower than a given value (~12% as  $\text{Na}_2\text{O}$ ). The effect of the cooking conditions on the viscosity and delignification degree was expressed by mathematical models.*

*In addition, two sets of pulps with identical lignin content were subjected to the same bleaching conditions (DED sequence) in order to evaluate their bleachability. For equivalent kappa numbers, it was found that the relative composition of pulps in polysaccharides depend upon the cooking conditions, even for pulps with equal viscosity; also for pulps with same*



*kappa number, an increase in sulphidity resulted in higher viscosity, pentosan and carboxyl groups contents as well as kraft yields.*

*Regardless of the alkali charge of the cooking liquor and the kappa number of the unbleached pulps, the brightness of the bleached pulps was identical when these were produced with liquor sulphidity higher than 25%. Apparently the cooking temperature for a similar H factor do not affect neither the reflectance of the unbleached pulp, nor the final brightness. The results also reveal a positive correlation between DED brightness and viscosity as well as between brightness and carboxyl groups content; the pulps that exhibit higher values of these parameters being more easily bleached.*

# ÍNDICE

	Página
1. Introdução	1
2. Da Madeira ao Papel	5
3. A Matéria Prima ' <i>E. globulus</i> '	11
3.1 - Estrutura	11
3.2 - Ultra-estrutura	14
3.3 - Composição Química	17
3.4 - Variabilidade	25
3.5 - O Eucalipto no Mercado de Fibra Curta	31
4. A Produção de Pastas <i>Kraft</i>	35
4.1 - Descrição do Processo <i>Kraft</i> Industrial	35
4.1.1 - Cozimentos <i>kraft</i> modificados	39
4.2 - Variáveis do Processo de Cozimento	41
4.3 - Acção do Licor sobre os Constituintes da Madeira	50
4.4 - Branqueamento de Pastas <i>Kraft</i>	69
4.5 - Relevância das Características Químicas da Pasta	77
5. Parte Experimental	81
5.1 - Matéria Prima	81
5.1.1 - Selecção	81
5.1.2 - Caracterização	83
5.2 - Cozimentos	90
5.2.1 - Cozimentos preliminares	91
5.2.2 - Condições operatórias dos cozimentos (definitivos)	93
5.2.3 - Preparação e caracterização do licor branco	95
5.2.4 - Caracterização do licor negro	96
5.2.5 - Caracterização das pastas cruas	96
5.3 - Branqueamentos	101

6. Resultados e Discussão	103
6.1 - Caracterização da Matéria Prima	103
6.2 - Efeito das Variáveis de Cozimento nas Características das Pastas <i>Kraft</i>	109
6.2.1 - Índice kappa	110
6.2.2 - Viscosidade intrínseca	125
6.2.3 - Teor de pentosanas	133
6.2.4 - Rendimento	145
6.2.5 - Tratamento estatístico dos resultados	149
6.2.5.1 - Índice kappa	150
6.2.5.2 - Viscosidade intrínseca	155
6.3 - Pastas com Idêntico IK	159
6.3.1 - Efeito das variáveis de cozimento	160
6.3.2 - Estudos de branqueabilidade	170
6.3.2.1 - Pastas DED vs pastas cruas	172
6.3.2.2 - Efeito das condições de cozimento na resposta ao branqueamento	178
7. Conclusões Gerais	183
Referências Bibliográficas	187
Apêndice I - Terminologia Adoptada na Caracterização de um Licor <i>Kraft</i>	205
Apêndice II - Caracterização Química da Madeira	210
Apêndice III - Cozimentos Preliminares (resultados)	221
Apêndice IV - Cozimentos Definitivos	225
IV.1 - Caracterização do licor branco	225
IV.2 - Exemplificação dos cálculos para a preparação de um cozimento	230
IV.3 - Caracterização do licor negro	231
IV.4 - Determinação do factor H	232
IV.5 - Caracterização de pastas cruas	233
IV.6 - Caracterização de pastas e efluentes após branqueamento	239
IV.7 - Cozimentos incompletos	240
IV.8 - Tabela de resultados	241

Apêndice V - Análise de Regressões	245
V.1 - Índice kappa	248
V.2 - Viscosidade intrínseca	256

# 1. INTRODUÇÃO

Portugal ocupa, de acordo com dados estatísticos recentes<sup>(1)</sup>, a segunda posição (a seguir ao Brasil) entre os produtores mundiais de pastas químicas branqueadas de eucalipto, tendo produzido, em 1998, cerca de 1390 mil toneladas<sup>(2)</sup>, das quais 70% se destinaram a exportação. Além disso, cerca de 80% da madeira utilizada teve origem no mercado interno<sup>(2)</sup>, o que mostra bem a relevância que esta indústria assume no panorama económico português.

Não obstante Portugal produzir pasta de pinho, e este começar a merecer particular atenção<sup>(3-4)</sup>, o eucalipto continua a ser a principal fonte de matéria prima da indústria produtora de pasta, representando a pasta de eucalipto aproximadamente 84% do total da produção nacional<sup>(2)</sup>.

Por outro lado, as pastas provenientes da *E. globulus* cultivada em Portugal são consideradas de primeira qualidade e comercialmente competitivas, relativamente a pastas de outras espécies (do seu género e, mesmo, de outros géneros), em particular para o fabrico dos modernos papéis de impressão e escrita<sup>(5-10)</sup>. De facto, o eucalipto português apresenta vantagens acrescidas tanto do ponto de vista florestal como tecnológico, de entre as quais se salientam:

- o facto de ser uma espécie de crescimento rápido, que utiliza de uma forma eficiente os recursos naturais, o que permite ciclos de abate curtos (7 a 12 anos<sup>(5,11-12)</sup>) e produções médias anuais na ordem das 10 t ha<sup>-1</sup>ano<sup>-1</sup> (para tronco sem casca)<sup>(13)</sup>;
- a facilidade com que é processado, devido à sua favorável composição química (baixo teor de lenhina e alto de celulose), resultando em rendimentos elevados (superiores a 50%) e baixos consumos de reagentes químicos;
- a obtenção de produtividades elevadas e de maior drenabilidade aquando da formação da folha, com a consequente redução do consumo de energia na secagem;
- a excepcional aptidão papelreira das suas fibras para o fabrico de diversos tipos de papel (nomeadamente para usos gráficos, domésticos e sanitários).

Com efeito, a excelente qualidade da pasta de *E. globulus* nacional torna-a um alvo privilegiado dos produtores de pastas suas concorrentes que têm tentado, através de programas de selecção e de melhoramento genético e de um forte investimento em investigação e desenvolvimento dos processos de produção e tratamento de fibra, obter pastas com desempenhos semelhantes.

Pode pois concluir-se que a importância económica desta indústria, por um lado, e a superioridade manifestamente reconhecida da pasta do eucalipto português, por outro, não só justificam como demonstram a necessidade premente de um conhecimento cada vez mais profundo e exaustivo da *E. globulus* nacional como a única via de manter (e, se possível, alargar) as vantagens competitivas que ainda detém. Neste sentido, estão, hoje em dia, a ser estabelecidas relações estreitas entre as empresas industriais e florestais do sector e as universidades, por forma a garantir tanto a identificação constante da realidade como a aplicabilidade dos resultados. Foi este espírito de colaboração que motivou o presente trabalho.

Apesar de ser sobejamente conhecido que para além das características das fibras, as condições de cozimento condicionam também as propriedades finais da pasta, são relativamente poucos os estudos publicados na literatura relativos à espécie *E. globulus*. De facto, raros são os trabalhos que relacionam, de um modo sistemático, as condições de cozimento com as características químicas da pasta, e estas com o desempenho papelero.

No presente trabalho elegeu-se como objectivo principal o estudo da influência das condições de cozimento kraft nas características de pastas do eucalipto português. Para a concretização deste objectivo optou-se por:

- i) analisar a resposta da *E. globulus* nacional a diferentes condições de cozimento ao sulfato, nomeadamente no que concerne à composição do licor (alcalinidades activa e efectiva e índice de sulfureto) e às condições operatórias (tempo e temperatura);
- ii) caracterizar exaustivamente as pastas obtidas, tentando estabelecer relações entre as características da pasta e as condições de cozimento;
- iii) estudar com particular ênfase pastas com um grau de deslenhificação idêntico ao das pastas comerciais;
- iv) caracterizar as pastas igualmente deslenhificadas após branqueamento, o que permite indagar das relações existentes entre a resposta ao branqueamento e as condições de cozimento.

Para tal, foi efectuado um extenso trabalho laboratorial, que decorreu nos laboratórios do RAIZ - Instituto de Investigação da Floresta e Papel, onde tiveram lugar todos os cozimentos, bem como a caracterização imediata das pastas, e no Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta do Departamento de Engenharia Química/FCTUC.

De salientar que este trabalho se insere num projecto de natureza mais abrangente cujo objectivo último é o de correlacionar as condições de cozimento com o desempenho papelero. A avaliação morfológica das pastas (aqui obtidas e caracterizadas do ponto de vista químico) bem como a sua refinação e posterior desempenho papelero constituíram o tema de outro trabalho, que decorreu paralelamente a este, e será apresentado em breve<sup>(14)</sup>.

Dado que a tecnologia da pasta e papel não é um assunto do domínio geral, entendeu-se por conveniente estruturar a tese de modo a contemplar, logo no início, uma breve descrição das etapas principais do fabrico de papel a partir da madeira, que integra o Capítulo 2.

Nos Capítulos 3 e 4 apresenta-se uma resenha bibliográfica dos temas mais relacionados com o trabalho aqui desenvolvido – a caracterização da madeira e a obtenção e caracterização de pastas *kraft*. Assim, o Capítulo 3 contempla a estrutura da madeira, dos pontos de vista morfológico e químico, bem como a sua variabilidade, com especial enfoque na madeira de folhosas, e em particular no eucalipto, comparando-se este com as demais espécies de fibra curta. No Capítulo 4 descreve-se o cozimento *kraft* com algum detalhe, explicitando as principais reacções do licor com os constituintes da madeira e referindo alguns estudos sobre a cinética de deslenhificação. Como a aplicação fundamental das pastas de eucalipto nacional é no fabrico de papéis de escrita e impressão, as pastas, após cozimento, são em geral submetidas a um processo de branqueamento, o qual é também abordado neste capítulo.

O trabalho experimental realizado com vista a alcançar os objectivos atrás enunciados é detalhado no Capítulo 5, no qual se faz referência pormenorizada à selecção e caracterização da matéria prima, à metodologia utilizada nos cozimentos e branqueamentos, bem como aos procedimentos adoptados na caracterização das pastas.

Segue-se, no Capítulo 6, a apresentação e discussão dos resultados obtidos segundo os procedimentos descritos no capítulo anterior, alguns dos quais foram sujeitos a tratamento estatístico. O capítulo culmina com a análise de conjuntos de pastas com idêntico grau de deslenhificação.

Por último, no Capítulo 7, faz-se uma síntese das principais conclusões que entretanto foram avançadas na discussão dos resultados. Sendo este trabalho necessariamente limitado no tempo, várias questões ficaram sem resposta e outras não foram sequer abordadas, pelo que a tese finaliza com a apresentação de algumas sugestões para trabalho futuro.

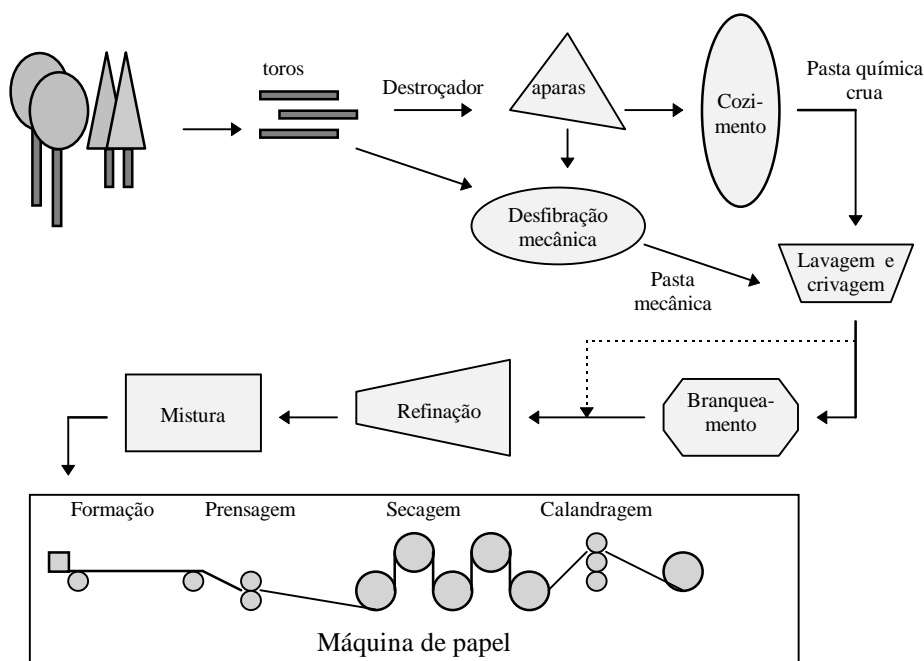
De salientar ainda que o texto é complementado por uma série de Apêndices onde está condensada muita informação adicional e onde se aprofundam certos assuntos.

Por último, acresce dizer uma palavra relativamente à peculiaridade das unidades utilizadas para expressar algumas variáveis, a qual decorre da especificidade do tema em causa. De facto, embora nalguns casos se pudessem usar unidades no Sistema Internacional, o significado das respectivas variáveis perderia todo o sentido essencialmente porque deixaria de ser compreensível para a maioria dos utilizadores.



## 2. DA MADEIRA AO PAPEL

O papel é tradicionalmente definido como uma estrutura que resulta do entrelaçamento de fibras ligadas entre si predominantemente por pontes de hidrogénio<sup>(15-16)</sup>. As fibras existentes nos tecidos vegetais possuem a capacidade de formar este tipo de ligações, constituindo a madeira a principal fonte de fibras papeléiras. Embora as características dos diferentes tipos de madeira, bem como as propriedades pretendidas para o papel, condicionem as várias etapas de fabrico, pode, no entanto, estabelecer-se uma sequência de operações mais ou menos comuns a praticamente todos os processos de fabrico de papel. Esta sequência encontra-se esquematicamente ilustrada na figura 2.1 e dela se falará, em traços gerais, neste capítulo.



**Figura 2.1** - Sequência geral de operações no fabrico de papel a partir de fibra virgem.

Como se vê, as principais etapas do fabrico de papel são: a selecção e preparação da matéria prima (madeira), a obtenção da pasta (por cozimento químico ou, alternativamente, por via mecânica), o seu branqueamento, se necessário, e, finalmente, a refinação e a formação da folha na máquina de papel.

## MATÉRIA PRIMA

As fibras de maior importância económica no fabrico de pastas celulósicas são provenientes de árvores identificadas em Botânica como Gimnospérmicas, pertencentes à classe das Coníferas, e das Angiospérmicas Dicotiledóneas. Estas árvores são vulgarmente conhecidas por resinosas (*softwoods*, na terminologia anglo-saxónica) e folhosas (*hardwoods*), respectivamente. Podem citar-se como exemplo das primeiras as árvores que pertencem à família do Pinheiro e das segundas as espécies pertencentes aos géneros *Betula*, *Populus* e *Eucalyptus*<sup>(17)</sup>. As fibras das resinosas, cujo comprimento varia entre os 2 e 5 mm, são designadas por ‘fibras longas’, por oposição às fibras de folhosas, de comprimentos compreendidos entre 0,5 e 2,0 mm, denominadas ‘fibras curtas’<sup>(17-20)</sup>. De um modo geral, as fibras longas dão origem a papéis com maior resistência mecânica do que os produzidos com fibras curtas, os quais, em contrapartida, apresentam melhor formação, maior opacidade e melhores características superficiais (aptidão à impressão, suavidade táctil e lisura), especialmente os de fibra de eucalipto<sup>(21-23)</sup>. Todavia, a selecção da matéria prima, que tem obviamente uma influência decisiva nas propriedades do produto final, não se baseia apenas na morfologia das fibras (nomeadamente no seu comprimento), mas é, como se verá, também dependente das características químicas.

## OBTENÇÃO DE PASTA

Como se sabe, na madeira, as fibras encontram-se ligadas entre si por uma substância incrustante (lenhina), formando uma estrutura perfeitamente coesa. Para as separar é necessário fornecer energia mecânica e/ou química, obtendo-se o que se designa por ‘pasta’<sup>(20,24-25)</sup>. Os processos químicos são os mais comuns para a obtenção de pastas papeleiras (representando cerca de 73% da totalidade dos processos a nível mundial), seguidos dos processos mecânicos (que correspondem a cerca de 22%)<sup>(1)</sup>. O rendimento em pasta (massa de pasta/massa de madeira consumida), bem como as suas propriedades, são função do teor de lenhina remanescente e do processo utilizado na desagregação das fibras – em geral, as fibras apresentam maior aptidão papeleira, nomeadamente no que respeita às propriedades de resistência, após remoção da maior parte da lenhina, uma vez que esta limita a capacidade de ligação entre fibras<sup>(26-27)</sup>.

Nos processos puramente mecânicos, a madeira é sujeita a tensões de corte intensas que libertam as fibras da estrutura lenhosa, obtendo-se, como resultado, uma pasta constituída por fibras individualizadas, feixes de fibras e fibras danificadas, com um rendimento elevado (93 a 98%). A desfibrção mecânica é facilitada pelo amolecimento do material incrustante na presença de vapor de água a temperaturas elevadas (processos termomecânicos), o que, em relação aos processos mecânicos, implica um menor consumo de energia e uma menor

deterioração das fibras. Apesar da dissolução na água de alguns componentes da madeira, os principais constituintes químicos permanecem inalterados, pelo que o rendimento dos processos termomecânicos é igualmente elevado (91 a 95%)<sup>(20,25,28)</sup>. É, no entanto, de sublinhar que os papéis produzidos com as pastas mecânicas ou termomecânicas (como, por exemplo, o papel de jornal) amarelecem rapidamente e possuem baixa resistência, em consequência do alto teor de lenhina e da grande quantidade de fibras danificadas – estes processos não são recomendados para o processamento de fibras curtas<sup>(16, 20,24-26,28-29)</sup>.

Os processos químicos incluem o que vulgarmente se designa por ‘cozimento’, etapa onde se promovem as reacções de degradação da lenhina por utilização de um licor de cozimento (solução aquosa alcalina ou ácida), a temperaturas e pressões elevadas, sendo os produtos das reacções dissolvidos no licor. A duração do cozimento depende do grau de deslenhificação pretendido, correspondendo o tempo mínimo ao teor de lenhina que permite a separação das fibras sem recurso adicional a energia mecânica. Apesar de serem considerados específicos para a remoção da lenhina (e, por isso, designados por ‘processos de deslenhificação’), estes processos são, todavia, acompanhados de degradação, e consequente solubilização, de parte dos outros constituintes das fibras (em média perde-se cerca de 10% da celulose e 50% das hemiceluloses originais), revertendo em rendimentos baixos – entre 40 a 60%, dependendo das condições de cozimento e das características originais da fibra<sup>(20,25,28,30)</sup>.

A utilização de licores alcalinos ou ácidos vai naturalmente originar processos de cozimento distintos, descrevendo-se em seguida os mais comuns.

### Processos Alcalinos

O ‘processo à soda’, o primeiro processo alcalino a ser utilizado (em 1851<sup>(20,24-25)</sup>), deve o seu nome ao facto de utilizar carbonato de sódio (vulgo soda) para repor os compostos químicos perdidos durante o processo, embora seja o hidróxido de sódio o reagente químico que efectivamente actua sobre os constituintes da madeira. Este processo, inaplicável à fibra curta pela sua agressividade, também não é economicamente vantajoso quando aplicado a resinosas, devido aos prolongados tempos de cozimento que estas requerem, razão pela qual tem sido progressivamente substituído pelo ‘processo ao sulfato’ que usa, como agentes activos, além do hidróxido de sódio, o sulfureto de sódio. (À semelhança do processo à soda, a designação de processo ‘ao sulfato’ é resultante de neste se adicionar sulfato de sódio para reposição dos reagentes químicos perdidos.) O papel mais efectivo e selectivo do sulfureto, no que respeita à deslenhificação, permite a utilização de condições menos drásticas no cozimento, o que, por seu turno, reduz a degradação do material celulósico. Em relação ao processo à soda, o processo ao sulfato proporciona rendimentos mais elevados e pastas de qualidade superiores<sup>(24)</sup>, para além de permitir uma maior flexibilidade em relação ao tipo de

madeira utilizada – sendo, todavia, as folhosas mais facilmente deslenhificadas do que as resinosas, por razões que se prendem fundamentalmente com a composição química e estrutural deste tipo de madeira. O processo ao sulfato é frequentemente denominado ‘processo *kraft*’, designação que provém da maior resistência físico-mecânica das pastas assim produzidas (*kraft* significa ‘resistente’ em alemão e sueco). Apesar de 90% das pastas químicas produzidas mundialmente serem pastas *kraft*<sup>(1)</sup>, este processo apresenta, todavia, alguns aspectos negativos, tal como a emanação, mesmo que em pequenas quantidades, de compostos sulfurosos de odor desagradável (como mercaptanos e gás sulfídrico)<sup>(24)</sup>, altos custos de investimento, e pastas cruas de menor brancura que as pastas originárias de processos ácidos. Nas últimas décadas estas desvantagens têm sido minoradas através do melhoramento dos processos de cozimento e de recuperação de químicos e da implementação de novas técnicas de branqueamento.

### Processos Ácidos

Nos processos ácidos, vulgarmente conhecidos por ‘processos ao sulfito’ (sulfito ácido e bissulfito), a lenhina é solubilizada pela acção do ácido sulfuroso e do ião bissulfito. As pastas ao sulfito são, como se disse, mais claras, originando portanto pastas branqueadas com rendimentos um pouco superiores às correspondentes pastas ao sulfato<sup>(26,28)</sup>. Além disso, possuem melhores propriedades ópticas e são mais facilmente refináveis mas, em contrapartida, apresentam resistências mecânicas cerca de 50% inferiores às das pastas ao sulfato<sup>(26,31)</sup>. Estes processos não podem, no entanto, ser aplicados a madeiras com elevados conteúdos de compostos resinosos, como é o caso de algumas coníferas, nem permitem a presença de casca. Adicionalmente, a remoção do dióxido de enxofre produzido nos processos ácidos, cujas emissões para a atmosfera podem dar origem localmente a chuvas ácidas, é difícil e dispendiosa. Estas desvantagens têm constituído as principais razões do declínio destes processos relativamente ao processo ao sulfato.

### BRANQUEAMENTO

As pastas obtidas, após lavagem e crivagem, quer pelos processos químicos, quer pelos mecânicos, designadas por ‘pastas cruas’, apresentam uma cor acastanhada devida à presença de grupos cromóforos (na sua maioria provenientes da lenhina residual), sendo o processo *kraft* o que induz o maior número destes grupos, em consequência do elevado valor de pH. As pastas cruas são normalmente utilizadas tal qual no fabrico de papéis de embalagem, mas têm de ser ‘branqueadas’ quando o objectivo é a produção de papéis brancos. O branqueamento, como o próprio nome indica, tem como finalidade aumentar a brancura da pasta por oxidação dos grupos cromóforos remanescentes e/ou por degradação e dissolução

das unidades moleculares que os contêm. Os reagentes utilizados para esse efeito (mais selectivos que os do cozimento) são bastante dispendiosos, pelo que o cozimento deve ser prolongado de forma a eliminar a maior quantidade de lenhina, sem, contudo, originar uma degradação acentuada dos componentes celulósicos.

O branqueamento é mais eficiente quando realizado por etapas sucessivas, isto é, utilizando alternadamente compostos químicos oxidantes, para degradar e/ou descorar a lenhina residual (estágios de oxidação), e compostos alcalinos, que contribuem para a sua dissolução e consequente remoção (estágios de extracção). A primeira etapa do branqueamento é normalmente considerada como uma continuação da deslenhificação que tem lugar no cozimento, removendo 80 a 85% da lenhina ainda existente na pasta crua<sup>(20)</sup>. O número de estágios, a quantidade e natureza dos reagentes químicos aplicados em cada estágio e as condições operatórias devem ser optimizados de modo a atingir a brancura desejada a um custo mínimo e de modo a preservar as propriedades papeleiras da fibra.

## FABRICO DE PAPEL

As fibras separadas pelos processos referidos anteriormente não estão, geralmente, na forma mais adequada para o fabrico de papel, sendo necessária a sua preparação (conhecida em linguagem industrial por 'preparação da massa'). Esta preparação inclui o tratamento mecânico das fibras – refinação –, a adição de material não fibroso (nomeadamente cargas e aditivos) e a eventual mistura de diferentes tipos de fibras (curtas, longas ou recicladas)<sup>(16,26)</sup>. O grau de refinação, a quantidade e natureza das cargas e aditivos e a percentagem de outras fibras são, obviamente, dependentes da aplicação que se pretende dar ao produto final.

A refinação consiste basicamente na exposição das fibras, em solução aquosa, a uma acção intensiva de tensões de corte que rompe parcialmente a estrutura da fibra individual, levando à fibrilação (externa e interna). Esta fibrilação facilita a entrada de água na parede da fibra (*swelling*), aumenta a área de exposição dos grupos hidroxilo responsáveis pelas ligações fibra-fibra, e diminui a rigidez da fibra melhorando a sua conformabilidade (flexibilidade e colapsabilidade)<sup>(16)</sup>. No conjunto, estes fenómenos fazem aumentar a capacidade de ligação interfibras resultando em maior resistência mecânica para o papel (em particular no que diz respeito à resistência ao rebentamento e à tracção), mas, por outro lado, diminuem os valores das propriedades ópticas (como o coeficiente específico de dispersão da luz) pelo que a selecção do nível de refinação será função das características a conferir ao papel.

O material não-fibroso adicionado à pasta após refinação (cargas minerais, agentes de retenção e de colagem, amidos, branqueadores ópticos e corantes) tem como objectivo melhorar o posterior processamento das fibras e/ou conferir propriedades específicas ao produto final. Estes compostos são, em geral, dispendiosos e alguns (como, por exemplo, as

cargas) contribuem para a diminuição da resistência da folha, pelo que a sua dosagem é função do melhor equilíbrio técnico-económico<sup>(16,26)</sup>.

A pasta assim preparada é então enviada, na forma de suspensão, para a máquina de papel, a qual, apesar de variar consoante o tipo de papel a produzir, é, em geral, constituída pelas secções apresentadas na figura 2.1. A pasta diluída (0,5 a 1% de consistência) é distribuída, o mais uniforme possível, na mesa de formação, onde a maior parte da água é drenada e os materiais sólidos retidos numa teia, formando a folha de papel. Esta é depois sujeita a um processo de prensagem, secagem e, por último, de calandragem, para uniformização da superfície e controlo da espessura, sendo, finalmente, enrolada em bobinas.

Como se referiu no início, e não obstante se tenha descrito uma sequência genérica para todos os tipos de papel, verifica-se que cada processo apresenta a sua especificidade própria que está relacionada com o tipo de matéria prima que utiliza e com as características pretendidas para o produto final. De entre estas últimas destacam-se: as propriedades estruturais (como a porosidade e o volume específico), as propriedades ópticas (como a opacidade) e as propriedades mecânicas (por exemplo, a resistência à tracção, ao rasgamento e ao reventamento)<sup>(32-33)</sup>. A importância relativa de cada uma delas é função da utilização a dar ao papel, a qual pode variar desde a impressão (jornais, livros e revistas) e escrita (desenho, cópia e sobrescritos), até à embalagem (sacos, embrulhos e cartão canelado) e usos sanitários ou domésticos (absorventes, higiénicos e limpeza).

Em resumo, desde a matéria prima até ao papel, cada etapa tem um determinado impacto nas propriedades do produto final, pelo que a concepção de um produto papelero envolve, a cada passo, compromissos entre a qualidade do papel, os materiais disponíveis e os custos.

Na impossibilidade de descrever em detalhe todas estas etapas, ir-se-á dar particular atenção apenas ao processo de obtenção de pastas, isto é, ao cozimento, já que este é o tema fulcral deste trabalho. Todavia, e uma vez que as condições de cozimento, bem como as características das pastas produzidas, são função da matéria prima, esta será abordada em primeiro lugar, apresentando-se posteriormente uma descrição detalhada do processo *kraft*.

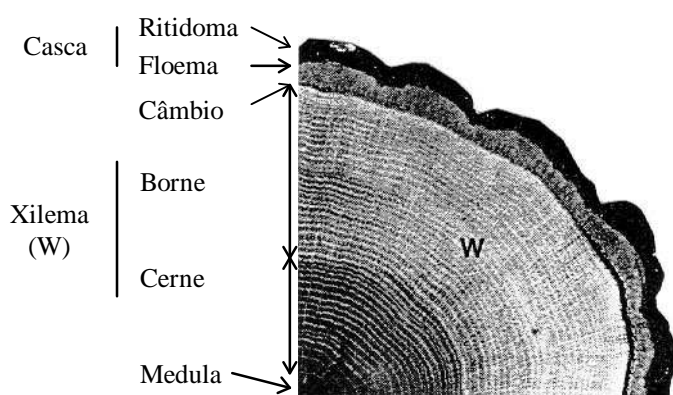
### 3. A MATÉRIA PRIMA ‘*E. globulus*’

O estudo efectuado neste trabalho incidiu sobre uma folhosa de nome científico *E. globulus* Labill. <sup>(11,31,34)</sup>, que é também a principal fonte de matéria prima para a indústria nacional de pasta para papel. Esta espécie, originária da Austrália e pertencente ao género *Eucalyptus*, adaptou-se bem às condições climáticas do nosso País, ocupando cerca de 95% da área dos eucaliptais nacionais<sup>(34)</sup>, sendo entre as espécies do seu género cultivadas no território a que tem maiores potencialidades papeleiras<sup>(9-10,21,35-36)</sup>.

A espécie de madeira, mais do que qualquer outra variável do processo de produção de pasta, é responsável por acentuadas diferenças na qualidade do produto final, justificando, por isso, um capítulo à parte, no qual se descrevem genericamente a estrutura e composição química da madeira de folhosas, particularizando-se, sempre que possível, para o caso do eucalipto, especialmente o cultivado no território português. Como matéria prima biológica que é, o eucalipto está naturalmente sujeito a grande variabilidade, tanto morfológica como química, cujas consequências a nível processual e de desempenho papeleiro serão também aqui abordadas. Por fim, apresenta-se, ainda, uma breve perspectiva do eucalipto no mercado de fibra curta.

#### 3.1 - Estrutura

No tronco, parte da árvore geralmente utilizada para o fabrico de pasta, cuja secção transversal é apresentada na figura 3.1, podem distinguir-se: a medula, o lenho ou xilema,



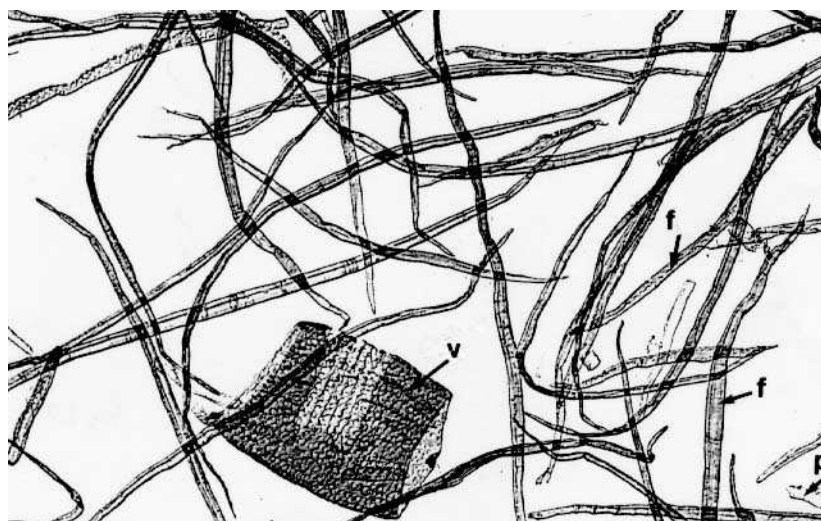
**Figura 3.1** - Secção recta transversal de um carvalho adulto (folhosa) mostrando a sua macro-estrutura<sup>(37)</sup>.

o câmbio, o floema e o ritidoma. O conjunto destas duas últimas camadas é designado vulgarmente por casca, sendo o ritidoma uma estrutura de protecção constituída por tecidos mortos, e o floema a região onde são transportadas as substâncias nutritivas sintetizadas nas folhas. Por sua vez, o xilema (ou lenho) é também constituído por duas partes: o cerne, central e mais escuro, sem seiva, e o borne, exterior e mais claro, fisiologicamente activo, que contém água e substâncias dissolvidas provenientes do solo. A medula é a parte central e escura do tronco e corresponde ao tecido formado no primeiro ano de crescimento<sup>(19,37-38)</sup>.

Numa camada muito fina situada entre o xilema e o floema, designada por câmbio, são produzidas células que crescem em comprimento e diâmetro, diferenciando-se quanto à especificidade de funções. Assim, o xilema das folhosas apresenta três tipos de células<sup>(17,37)</sup>:

- células específicas para transporte de fluidos (elementos de vasos), largas, ocas e de paredes finas, com inúmeros orifícios (pontuações) que permitem a comunicação entre células, e que se dispõem no topo umas das outras de modo a formar tubos longos, denominados 'vasos';
- células para transporte e armazenamento de nutrientes (parênquima), pequenas e finas, agrupadas em feixes, dispostos quer radial (raios lenhosos) quer axialmente;
- células com funções de suporte, mais robustas, alongadas, pontiagudas e de paredes espessas, genericamente designadas por 'fibras', embora, em Botânica, tenham várias denominações (fibras libriformes, fibrotraqueídeos, traqueídeos vasicêntricos e outras) consoante a sua forma e a abundância de pontuações.

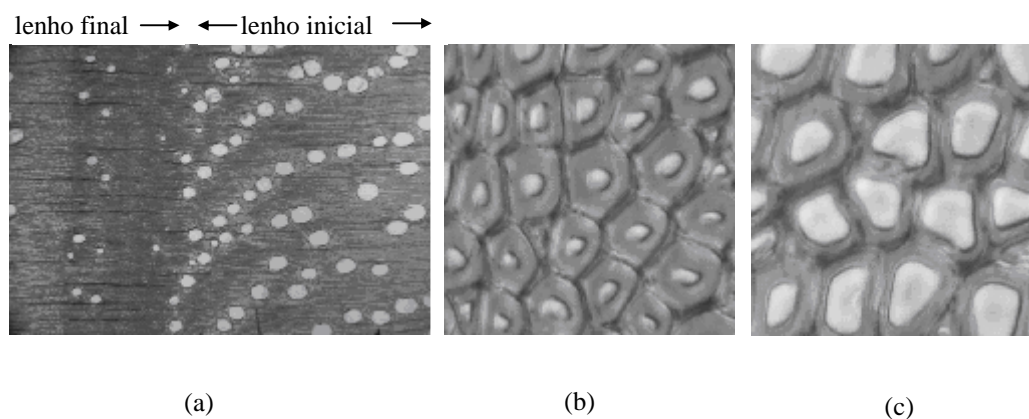
A figura 3.2 mostra os diferentes tipos de células que é comum encontrar na *E. globulus*.



**Figura 3.2** - Células de *E. globulus*: f - fibras; v - elemento de vaso; p - parênquima<sup>(30)</sup>.



A actividade no câmbio é elevada em determinadas estações do ano (como na Primavera, nas zonas temperadas do Hemisfério Norte) produzindo-se o chamado 'lenho inicial'; durante as restantes estações, a taxa de crescimento diminui, formando-se o 'lenho final'. Como resultado, são geralmente visíveis, na secção transversal (figura 3.1), anéis de crescimento anual contendo estes dois tipos de lenhos, cuja dimensão e contornos dependem da espécie e dos factores ambientais<sup>(28-29,37-38)</sup>. Nos eucaliptos, os anéis de crescimento estão geralmente mal definidos, podendo, além disso, não reflectir as alterações sazonais<sup>(39)</sup>. Contudo, quando esses anéis existem, o lenho inicial apresenta, comparativamente ao lenho final, vasos mais largos e abundantes (figura 3.3 a) e fibras mais curtas e de paredes mais finas (figura 3.3 b) e c)). Assim, o respectivo xilema apresenta, excepto junto à medula, uma distribuição de vasos semi-difusa<sup>(39)</sup>, isto é, em que o tamanho dos vasos varia ao longo do anel.



**Figura 3.3** - Anel de crescimento da *E. globulus* nacional apresentando (a) a distribuição de vasos nos lenhos final e inicial (ampliação ~20x) e a espessura da parede das fibras do lenho (b) final e (c) inicial (ampliação ~800x)<sup>(40)</sup>.

Durante a transformação do borne em cerne ocorre o bloqueamento dos vasos (que cessam as suas funções), a deposição de material (principalmente polifenóis, que conferem a esta última zona uma cor mais intensa), a perda de protoplasma das células do parênquima e a reabsorção de amido e minerais que são reciclados para o interior do borne<sup>(29)</sup>. No eucalipto, o cerne aparece ao fim de cerca de 5 anos<sup>(41)</sup>, altura a partir da qual a sua percentagem aumenta continuamente, ao contrário do borne cuja espessura se mantém aproximadamente constante<sup>(29,39)</sup> (cerca de 2 cm na *E. globulus* nacional<sup>(40)</sup>).

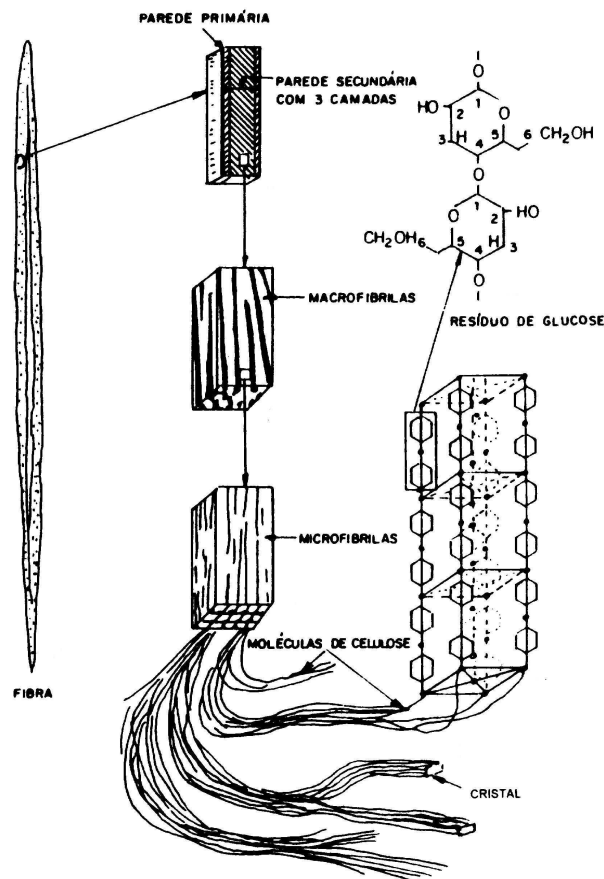
De salientar ainda que as pontuações e os vasos, quando não bloqueados, são áreas privilegiadas para a transferência de reagentes químicos, tanto no cozimento como no branqueamento, pelo que a sua abundância facilita estes processos.

### 3.2 - Ultra-estrutura

A madeira resulta de uma estreita associação de componentes químicos que se combinam num sistema ordenado para formar as paredes das diferentes células. A organização interna da parede dessas células é correntemente denominada 'ultra-estrutura', por estar para além do poder de resolução do microscópico óptico.

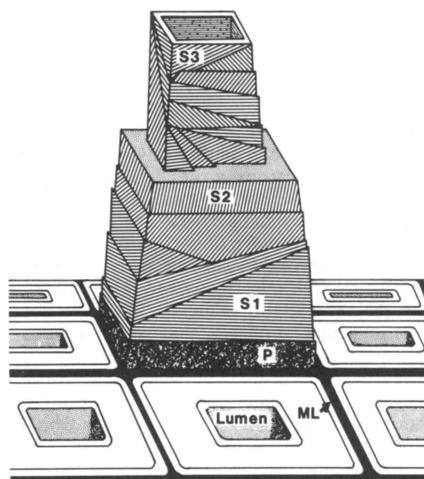
Os componentes químicos principais da madeira são: a celulose, as hemiceluloses e a lenhina. De uma forma simplista pode dizer-se que a celulose é o principal componente estrutural da parede celular, a lenhina uma substância incrustante, e as hemiceluloses o elo de ligação entre elas <sup>(28,38)</sup>.

Como se pode observar na figura 3.4 para o caso particular de uma fibra, as moléculas de celulose agrupam-se em feixes formando microfibrilas. Estas, por sua vez, associam-se em macrofibrilas, que se agregam em fibrilas cujos conjuntos formam as paredes das células. O interior da célula é oco, sendo designado por lúmen.



**Figura 3.4** - Estrutura microscópica e submicroscópica de uma fibra celulósica <sup>(18,26)</sup>.

Durante a formação da parede celular, as microfibrilas enrolam-se em hélices paralelas com orientações diversas em torno do eixo da célula, conforme ilustrado na figura 3.5 para uma fibra. Nesta figura podem distinguir-se as seguintes camadas: lamela média (ML), parede primária (P) e parede secundária (S) com três zonas distintas ( $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$ )<sup>(24,37)</sup>.

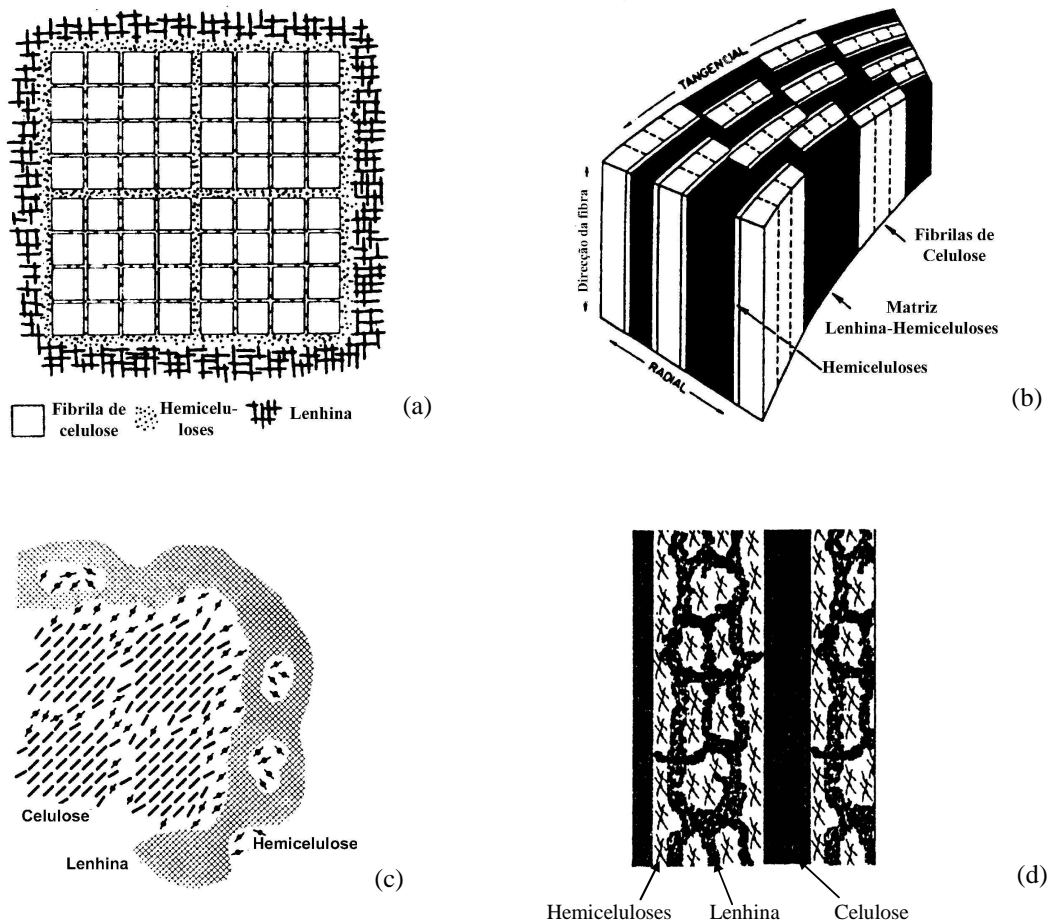


**Figura 3.5** - Representação esquemática da parede de uma fibra do xilema de uma resinoso. ML - lamela média; P - parede primária;  $S_1/S_2/S_3$  - camadas da parede secundária<sup>(37)</sup>.

A lamela média, altamente lenhificada numa fibra adulta, localiza-se entre as células, ligando-as entre si. A parede primária é uma camada composta por celulose, hemicelulose, pectina e proteína, completamente embebida em lenhina. A parede secundária forma-se do lado interno da parede primária, após a diferenciação e expansão celular sendo constituída essencialmente por três sub-camadas: a externa ( $S_1$ ), a intermédia ( $S_2$ ) e a interna ( $S_3$ ). Imediatamente a seguir à deposição desta parede inicia-se a sua lenhificação continuando, simultaneamente, a lenhificação das camadas anteriormente formadas<sup>(42)</sup>. De referir, no entanto, que a camada  $S_2$  tem uma influência decisiva na rigidez e resistência à tracção da fibra, principalmente devido ao pequeno ângulo fibrilar (ângulo entre o eixo da fibra e a direcção das microfibrilas), que pode variar entre 5 e 30°, e à sua espessura, que pode atingir até 90% da parede total<sup>(24,37)</sup>. Por esta última razão, é nesta camada que se encontra a maior quantidade (embora nem sempre a maior concentração) dos componentes macromoleculares da fibra.

Apesar da sua importância para um melhor entendimento quer do processo de deslenhificação quer da interacção entre fibras (da qual dependem as propriedades mecânicas do papel<sup>(43)</sup>), a distribuição na parede celular e a função de cada um dos componentes é ainda pouco conhecida, em especial em fibras de eucalipto. Contudo, há evidência experimental que

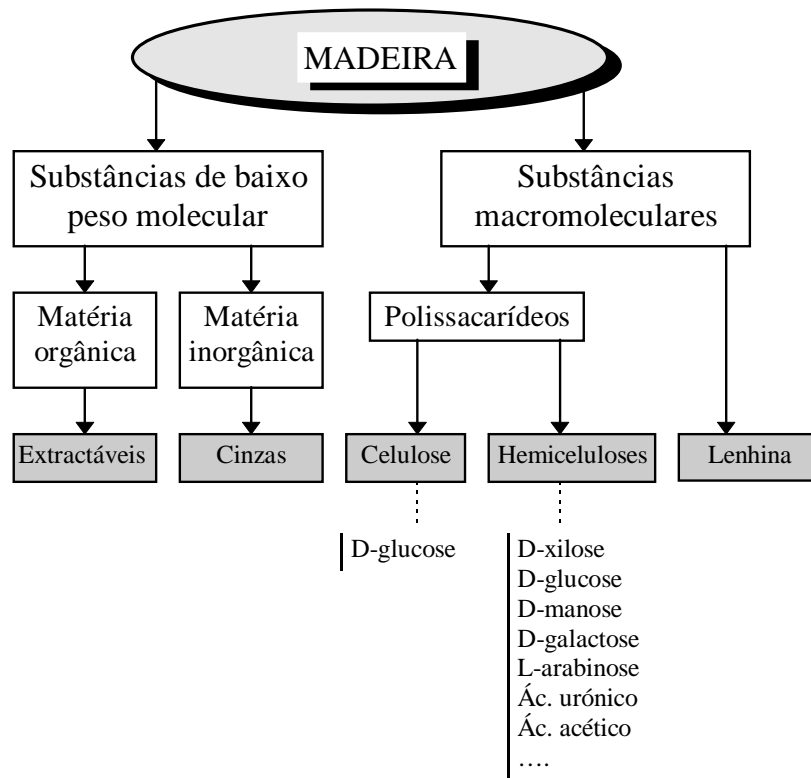
nas folhosas a concentração de lenhina é maior na lamela média e na parede primária do que na parede secundária, tudo indicando que as hemiceluloses se encontram concentradas na camada  $S_1$  e na parte exterior da camada  $S_2$  enquanto a celulose se localiza preferencialmente no interior da  $S_2$  e na  $S_3$  <sup>(24,28,38,44-46)</sup>. O conhecimento desta distribuição é essencial para descrever o modo como os polissacarídeos se associam entre si e com a lenhina. De facto, têm sido propostos diferentes modelos com esse objectivo: uns que consideram a microfibrila como a unidade de construção primária da parede celular, a qual é rodeada por moléculas de celulose e hemicelulose, amorfas e intimamente associadas, sendo o conjunto envolvido exclusivamente por lenhina (figura 3.6 a)); e outros, mais recentes, onde se considera, para além da associação entre a celulose e as hemiceluloses, a associação entre a lenhina e as hemiceluloses à volta das microfibrilas incluindo também as hemiceluloses no interior da matriz de lenhina (figura 3.6 b), c) e d)) <sup>(43,47-52)</sup>.



**Figura 3.6** - Representação esquemática da associação entre a celulose, as hemiceluloses e a lenhina na parede secundária de uma fibra de resinosa, proposta por (a) Fenkel, 1970, (b) Kerr e Goring, 1975, (c) Fenkel, 1980, (d) Salmén e Olsson, 1998 <sup>(28,43)</sup>.

### 3.3 - Composição Química

A composição elementar da madeira é, em média, 50% de carbono, 43% de oxigénio, 6% de hidrogénio e 1% de azoto e substâncias inorgânicas<sup>(19,28,53)</sup>. Contudo, a nível molecular, os principais compostos químicos da madeira podem dividir-se, tal como especificado na figura 3.7, em dois grandes grupos<sup>(28)</sup>: os compostos de elevado peso molecular, como a lenhina e os polissacarídeos (celulose e hemiceluloses), e os de baixo peso molecular, de origem quer orgânica (extractáveis) quer inorgânica (cinzas).

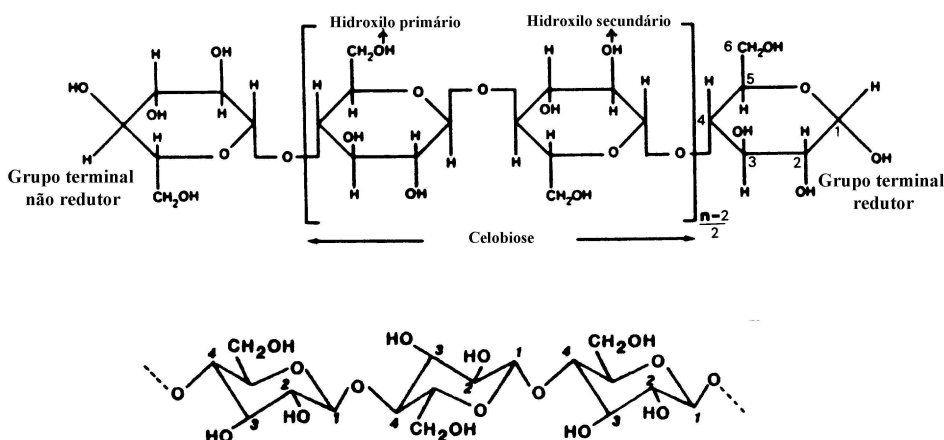


**Figura 3.7** - Esquema geral dos componentes químicos da madeira (adaptado de Fengel e Wegener<sup>(28)</sup>).

O xilema das folhosas pode conter 41 a 58% de celulose, 17 a 26% de lenhina, 20 a 36% de hemiceluloses, 0,5 a 4% de extractáveis e 1 a 3% de cinzas, amidos e pectinas<sup>(24,28,30,38)</sup>. Nesta secção será feita uma referência, necessariamente breve, a cada um destes componentes.

## Celulose

A celulose constitui, como se sabe, o componente principal da madeira. A sua fórmula geral é  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , onde  $n$  é o grau de polimerização médio, que pode atingir os 10000 na madeira (embora este valor varie com a espécie e com a localização na parede celular), rondando, no entanto, os 1000 nas pastas químicas<sup>(19,24,28,54-55)</sup>. É um homopolímero formado por unidades de anidro-D-glucopiranoose, apresentando ligações glicosídicas do tipo  $\beta(1\rightarrow4)$  (figura 3.8). Devido a este tipo de ligação, a unidade estrutural que se repete ao longo da cadeia é, na realidade, um dissacarídeo - a celobiose.



**Figura 3.8** - Estrutura da molécula de celulose e fórmula estereoquímica<sup>(26,37)</sup>.

Os dois resíduos terminais da celulose diferem na sua reactividade química: um contém uma estrutura de hemiacetal cíclico, sendo designado por grupo terminal redutor, e o outro inclui um grupo hidroxilo secundário adicional, sendo denominado grupo terminal não redutor<sup>(28)</sup>.

Numa estrutura tridimensional, o monómero adopta a conformação em cadeira, também ilustrada na figura 3.8, encontrando-se os grupos substituintes na posição 2, 3 e 5 orientados equatorialmente<sup>(55)</sup>. Assim, a molécula de celulose é completamente linear, estabelecendo ligações de hidrogénio no mesmo plano, quer intramoleculares, quer intermoleculares, e forças de van der Waals entre diferentes planos<sup>(24)</sup>. Este conjunto origina uma estrutura cristalina que na madeira (celulose nativa) é designada por celulose I $\beta$ <sup>(56)</sup>.

A associação de várias moléculas de celulose dá origem a microfibrilas onde zonas cristalinas alternam com zonas amorfas<sup>(19,24,28,38)</sup>. O grau de cristalinidade da celulose afecta naturalmente as propriedades químicas e físicas das fibras, que, por seu turno, influenciam as

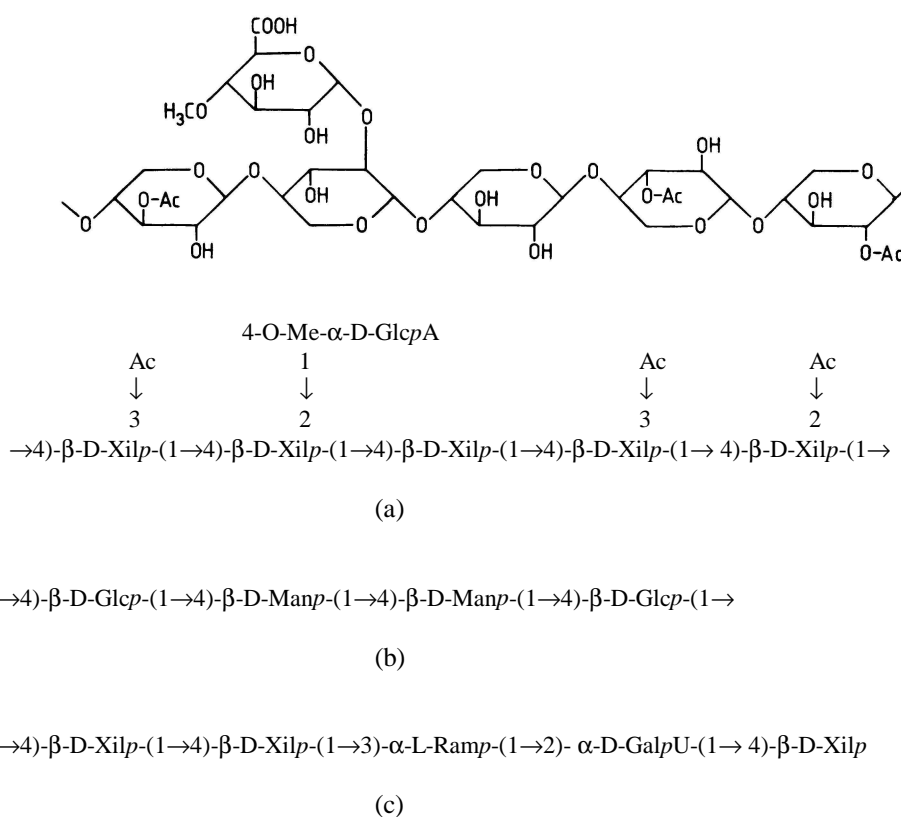
propriedades da pasta e do papel. Com efeito, quanto maior for a cristalinidade maior será a densidade, rigidez e resistência à tracção das fibras e menor a reactividade química e a capacidade de absorção de solventes<sup>(18,24)</sup>. Para a *E. globulus* nacional o grau de cristalinidade, determinado por difracção de raios X, é cerca de 60%<sup>(57)</sup>. Como durante o cozimento há remoção do material amorfo, o grau de cristalinidade da pasta crua é ainda mais elevado<sup>(58-59)</sup> e, embora dependente da espécie e do tipo de cozimento, varia tipicamente entre 60 e 80%<sup>(18,28,57)</sup>, sendo responsável pela insolubilidade das pastas na maioria dos solventes. Em pastas *kraft* a parte cristalina é constituída por uma mistura de formas cristalinas distintas (resultantes de alterações conformacionais das cadeias de celulose) cuja proporção depende da temperatura e da alcalinidade do licor, conferindo-lhes diferentes propriedades físico-mecânicas<sup>(60-62)</sup>.

### Hemiceluloses

As hemiceluloses não são celuloses de baixo peso molecular, como o seu nome pode *a priori* indicar, mas sim polissacarídeos não celulósicos. Isto é, diferem da celulose por apresentarem uma estrutura aparentemente amorfa e cadeias mais curtas, em geral ramificadas, e por serem constituídas por vários tipos de unidades de açúcar: hexoses (como D-glucose, D-manose ou D-galactose) e pentoses (como D-xilose ou L-arabinose)<sup>(28,38)</sup>. Os polímeros destes açúcares denominam-se hexosanas e pentosanas, respectivamente, e apresentam ligações glicosídicas maioritariamente do tipo  $\beta(1\rightarrow4)$ . O teor, a proporção relativa, o grau de polimerização e a razão molar entre as unidades de açúcar das hemiceluloses variam com a espécie e, dentro da espécie, de árvore para árvore, com o tipo de células e com a localização na parede celular<sup>(19,54,63-65)</sup>. (Por exemplo, num trabalho anterior<sup>(66)</sup>, o autor verificou que a fracção de pasta de eucalipto contendo fibras mais curtas e com maior percentagem de células de parênquima e de traqueídeos vasicêntricos exibia maior teor de pentosanas do que a pasta na sua totalidade.)

Na madeira de folhosas, as glucomanas (hexosanas que por hidrólise libertam simultaneamente glucose e manose) e as xilanas (pentosanas cuja unidade estrutural mais repetitiva é a xilose) constituem a quase totalidade (99%) das hemiceluloses presentes<sup>(18)</sup>. A percentagem de glucomanas na madeira varia entre 2 a 5%, enquanto 15 a 30% corresponde à hemicelulose mais abundante - a glucuronoxilana (xilana que possui ligações laterais de ácidos metilglucurónicos e de grupos acetilo)<sup>(24,28,38)</sup>. A figura 3.9 apresenta a estrutura parcial destas hemiceluloses. As glucomanas são, como se vê nesta figura, polissacarídeos lineares, com grau de polimerização próximo de 70 e cuja razão molar entre glucose e manose pode variar entre 1:2 e 2:1<sup>(24,28,38,67-68)</sup>. A glucuronoxilana da espécie *E. globulus* exhibe um grau de polimerização médio de 160, variando a razão molar entre xilose e ácido glucurónico entre 11:1 e 5:1, consoante os autores<sup>(28,68)</sup>. Segundo a literatura<sup>(54,69-70)</sup>, os ácidos urónicos das

folhosas encontram-se distribuídos de forma irregular e ligados na posição 2 da xilose por meio de ligação glicosídica do tipo  $\alpha$ . O número de grupos acetilo é, em geral, cerca de 7 por cada dezena de unidades de xilose, ligados nas posições 2 e/ou 3, correspondendo a 3 a 5% da madeira<sup>(28,54,68,71-72)</sup>.



**Figura 3.9** - Estrutura parcial das hemiceluloses de folhosas: (a) estrutura e fórmula abreviada da glucuronoxilana (O-acetil-4-O-metilglucurono- $\beta$ -D-xilana); (b) fórmula abreviada da glucomanana; (c) sequência terminal da xilana. Xilp - xilopiranosose, Ac - grupo acetilo, Me-GlcpA - ácido 4-O-metil- $\alpha$ -D-glucopiranosose-urônico, Manp - manopiranosose, Glcp - glucopiranosose, GalpA - ácido galacturônico, Ramp - raminopiranosose.

Tem sido sugerido que, para além da estrutura ilustrada na figura 3.9a), as xilanas das folhosas contêm nas suas extremidades redutoras raminose e ácido galacturónico na sequência apresentada na figura 3.9 c)<sup>(24,28,38)</sup>. Embora a estrutura química principal da glucuronoxilana seja conhecida, o grau de ramificação, a distribuição do ácido glucurónico e a existência, ou não, de raminose e de ácido galacturónico como componentes estruturais da xilana ainda não se encontram completamente esclarecidos. A importância do seu conhecimento justifica-se pela influência da estrutura da extremidade redutora na estabilidade destes polissacarídeos em meio alcalino<sup>(73)</sup>. Além disso, a estrutura amorfa e as cadeias curtas e ramificadas tornam estes

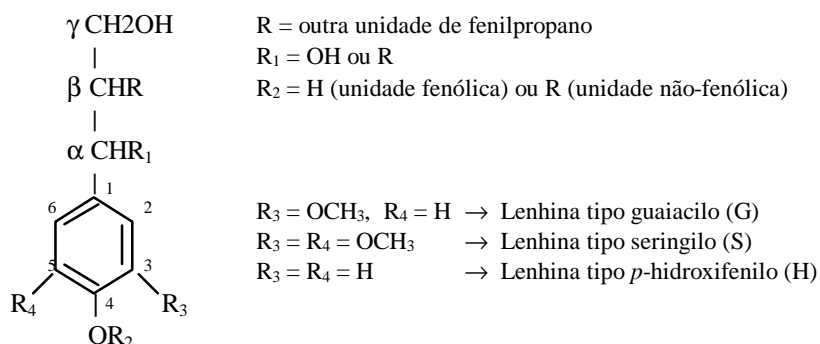


polímeros mais acessíveis aos solventes e aos reagentes utilizados nos processos de cozimento, como se verá mais adiante.

Tal como na celulose, o grupo funcional mais frequente nas hemiceluloses é o grupo hidroxilo, no entanto, estas últimas possuem ainda grupos carboxilo provenientes dos ácidos urónicos, facilmente ionizáveis, cuja presença implica que as características das fibras, quando suspensas em soluções aquosas, sejam afectadas por factores como o pH, a temperatura e a natureza do contra-íão<sup>(74-78)</sup>. Com efeito, verificou-se que o intumescimento bem como a flexibilidade das fibras são melhorados com a presença de hemiceluloses ricas em ácido urónicos<sup>(18,75,78)</sup>, sendo o primeiro maior quanto menores forem a valência do contra-íão e a força iónica do meio<sup>(75,78-79)</sup>.

### Lenhina

A lenhina é uma substância química que simultaneamente confere rigidez à parede celular e mantém as células ligadas entre si. Embora muitos aspectos da química da lenhina permaneçam ainda por esclarecer, sabe-se, no entanto, que a lenhina é um polímero fenólico, altamente ramificado, cujas unidades precursoras primárias são provenientes do fenilpropano – figura 3.10. Estas unidades estão ligadas covalentemente entre si de uma maneira complexa e aparentemente aleatória, aparecendo em diferentes proporções consoante a espécie, o tipo e idade das células e a localização na parede celular<sup>(80)</sup>. Por exemplo, a lenhina das resinosas é do tipo guaiacilo (G) por possuir predominantemente núcleos aromáticos com um grupo metoxilo (-OCH<sub>3</sub>) localizado na posição 3 (figura 3.10). Por sua vez, a lenhina das folhosas é do tipo seringilo/guaiacilo (S/G), em que a proporção relativa entre os núcleos aromáticos seringilo e guaiacilo (isto é, a razão S/G) pode variar entre 1:4 e 2:1, consoante a espécie<sup>(24,37)</sup>. Todavia, num vaso de folhosas, ou na lamela média, a lenhina é do tipo G, enquanto no parênquima, ou na parede secundária de uma fibra, é do tipo S<sup>(28,81)</sup>. Em suma, a lenhina não



**Figura 3.10** - Fórmula geral de uma unidade derivada do fenilpropano e ligações prováveis entre unidades<sup>(82-83)</sup>.

deve, pois, ser considerada uma substância química única, fazendo mais sentido falar em 'lenhinas'.

A maior facilidade de deslenhificação das folhosas relativamente às resinosas é, em geral, atribuída à maior porosidade e ao menor teor de lenhina exibidos pelas primeiras<sup>(19,84)</sup>. Contudo, mesmo entre folhosas possuindo idênticos teores de lenhina observam-se diferentes velocidades de deslenhificação. Isto porque a estrutura (e não apenas a quantidade) é um factor preponderante na reactividade das lenhinas<sup>(84-87)</sup>. De facto, a maior facilidade de deslenhificação do eucalipto nacional, relativamente a outras espécies de folhosas, tem sido atribuída<sup>(84-86,88-89)</sup> ao maior valor da razão S/G (correspondendo a lenhinas menos condensadas) o qual afecta positivamente o cozimento da madeira, implicando menor carga de reagentes químicos alcalinos<sup>(90-91)</sup>.

As ligações prováveis entre as diferentes unidades precursoras são do tipo alquilo-alquilo ou alquilo-arilo, quer na posição  $\alpha$ , quer na  $\beta$ , dando origem a ligações éter, tais como  $\beta$ -O-4 e  $\alpha$ -O-4 e a ligações carbono-carbono, nomeadamente  $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ -5,  $\beta$ -1<sup>(24,82)</sup> ou do tipo arilo-arilo como as ligações 4-O-5 e 5-5. No entanto, algumas destas ligações são predominantes em relação a outras, influenciando de forma decisiva a reactividade química da lenhina – por exemplo, dados relativos à bétula (folhosa) revelam que 60% do número total de ligações são do tipo  $\beta$ -O-4 entre resíduos seringilo e guaiacilo na proporção 1,5:1<sup>(24,92)</sup>.

Como consequência da heterogeneidade das ligações entre as unidades precursoras e das suas possíveis combinações, a lenhina apresenta uma estrutura tridimensional e amorfa que não pode ser descrita por uma fórmula estereoquímica simples, como no caso dos polissacarídeos. A figura 3.11 mostra um modelo proposto para a lenhina de uma folhosa (*Fagus sylvatica*). Como se vê nesta figura, os grupos funcionais mais abundantes nas lenhinas de folhosas, incluindo os eucaliptos, são os grupos metoxilo e os grupos hidroxilo (alifáticos e fenólicos)<sup>(24,80,93)</sup>.

As grandes dificuldades no estudo da química da lenhina residem, por um lado, na incapacidade de a isolar intacta, visto que as ligações  $\alpha$ -O-4 são facilmente hidrolisáveis, e, por outro, na dificuldade em degradar as ligações carbono-carbono<sup>(82,94)</sup>. Por exemplo para o eucalipto nacional, foi encontrado para a razão S/G o valor 1:1, determinado por espectroscopia de RMN-<sup>13</sup>C<sup>(88)</sup>, e o valor 4:1<sup>(89)</sup>, obtido por oxidação nitrobenzénica em meio alcalino. Esta diferença é explicada pela dificuldade em hidrolisar, neste último processo, as unidades condensadas de grupos guaiacilo (ligação bifenólica 5-5)<sup>(60,80,84,89,95)</sup>.

Ao contrário da celulose e das hemiceluloses, a lenhina tem carácter predominantemente hidrofóbico e, a menos que sejam introduzidos grupos hidrofílicos durante o cozimento, a sua presença dificulta a refinação das pastas, por inibir a absorção de água e o intumescimento das fibras<sup>(96)</sup>.

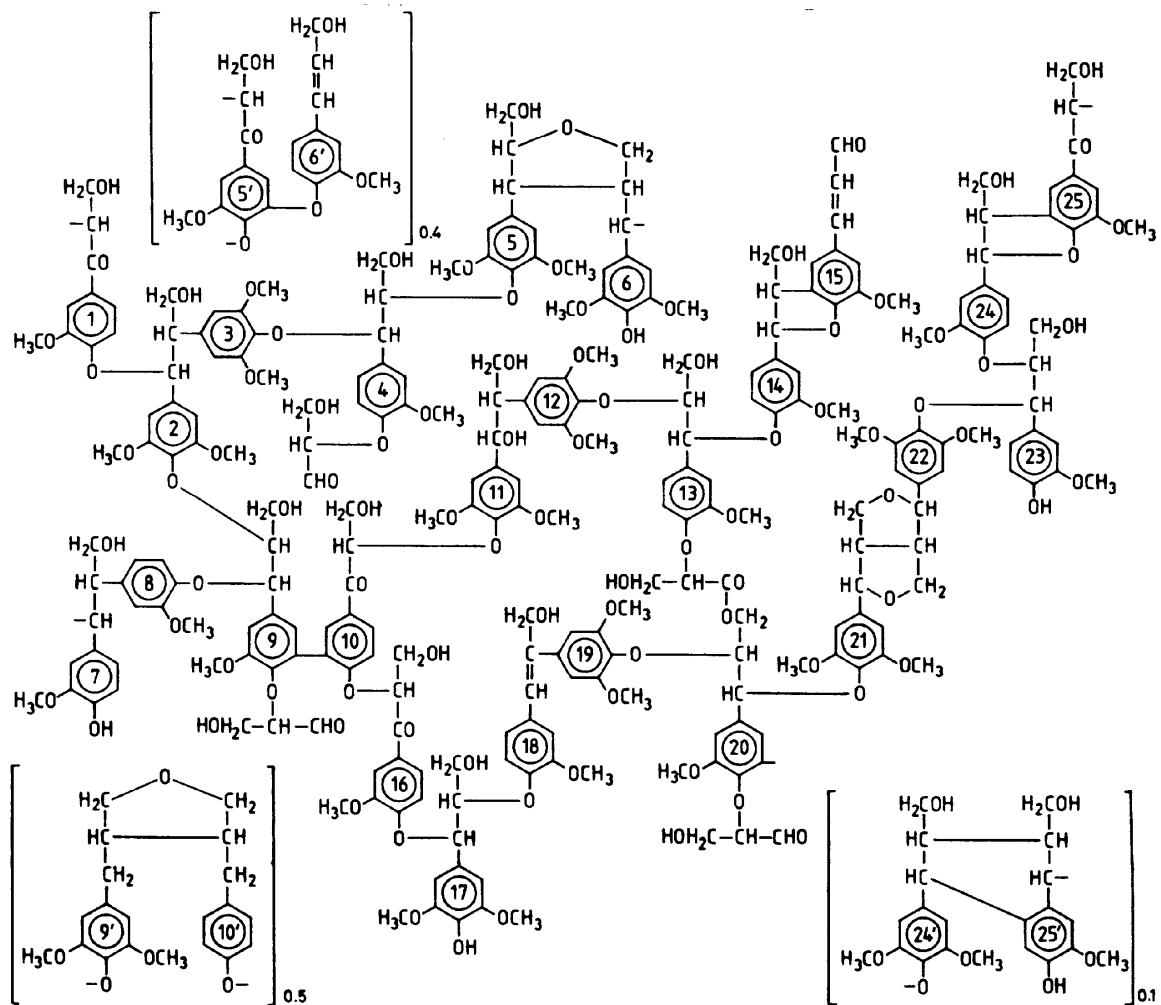


Figura 3.11 - Modelo da estrutura da lenhina de *Fagus sylvatica* (folhosa)<sup>(28)</sup>.

### Compostos de baixo peso molecular

Todas as espécies de madeira contêm, para além da celulose, das hemiceluloses e da lenhina, quantidades pequenas (embora variáveis) de outras substâncias, genericamente designadas por 'constituintes de baixo peso molecular', que incluem diversos compostos orgânicos e inorgânicos. A sua composição e quantidade relativa dependem, à semelhança dos compostos macromoleculares, de factores como a espécie, a proveniência, a idade e a localização na árvore<sup>(24,28,97-98)</sup>.

Os compostos orgânicos, do tipo lipofílico e hidrofílico, compreendem uma grande variedade de triterpenos, esteróis, ácidos gordos esterificados com glicerol (gorduras) ou com

álcoois de maior peso molecular (ceras), ácidos e álcoois gordos livres, compostos polifenólicos (como os taninos), aminoácidos, pectinas, amidos e açúcares simples<sup>(18-19,53,99-101)</sup>. São normalmente quantificados a partir da sua solubilidade (total ou parcial) em solventes orgânicos neutros e/ou água (quente e fria), denominando-se, por essa razão, 'extractáveis'. Altos teores em extractáveis dão, por regra, origem a rendimentos de pasta mais baixos, porquanto são, em geral, solúveis nos licores e, por outro lado, fazem também aumentar o consumo de reagentes. Adicionalmente, as gorduras e os polifenóis podem reagir com a lenhina, dificultando a deslenhificação, escurecendo a pasta e tornando-a mais difícil de branquear<sup>(99)</sup>. Na *E. globulus*, contudo, a quantidade de compostos polifenólicos, de ácidos gordos e de insaponificáveis é baixa comparativamente a outras espécies do seu género<sup>(102)</sup>.

Quanto aos compostos inorgânicos, estes estão presentes na madeira em teores inferiores a 1%, sendo vulgarmente quantificados como cinzas<sup>(18,24)</sup>. São constituídos predominantemente por sais, como sulfatos, fosfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, potássio ou magnésio, depositados nas paredes e no lúmen das células.

Para concluir esta secção, resume-se na tabela 3.1 algumas características químicas encontradas na literatura para a *E. globulus* de diferentes proveniências. Para além dos constituintes anteriormente referidos, esta tabela inclui também as solubilidades em água quente e em hidróxido de sódio a 1%. Estas características têm especial interesse para os produtores de pasta pois, como se disse atrás e adiante se verá em mais detalhe, são um meio de previsão qualitativo para o consumo de reagentes e para o rendimento do processo de cozimento. Embora os valores listados na tabela 3.1 devam ser analisados com certas reservas porque nem sempre foram utilizados os mesmos métodos na preparação das amostras de madeira e/ou na quantificação dos diferentes componentes, é evidente que dentro da espécie

**Tabela 3.1** - Caracterização química da madeira da *E. globulus* de diferentes origens geográficas.

Origem (referências)	Portugal (9-10,12,36,103-105)	Austrália (68,91)	Índia (106)	Chile (107)	Kenya (108)	Colômbia (109)	Japão (110)
Celulose ( $\alpha$ )	47 – 58	41 - 50	61*	41	46		41
Hemicel. -Pentosanas -Ác. Urónicos	12 – 22	23 - 29 3 - 5	16	18			39
Lenhina -Insolúvel -Solúvel	17 – 24 2 – 6	17-23 4 - 6	20	23	20	23	20
Extractáveis	1 – 3	5	2		1	1	4
Solubilidades -água quente -NaOH 1%	1 – 8 12 – 22	4 12-21	4 16		3 17	3 14	
Cinzas	0,3 – 0,9		0,3		0,6	0,4	

\* - Celulose Cross-Bevan, contendo hemiceluloses.

*E. globulus*, a nacional apresenta um teor de celulose dos mais elevados o que, por um lado, confirma que o eucalipto português tem uma composição química mais favorável e, por outro, demonstra que a variabilidade é um assunto que merece particular destaque.

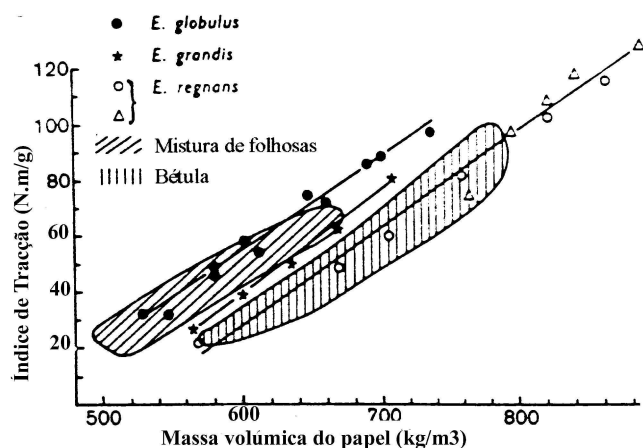
### 3.4 - Variabilidade

As características da madeira, determinantes para a qualidade da pasta, são, como já se referiu, reflexo das dimensões e natureza dos elementos estruturais que a compõem (fibras, vasos e restantes células), bem como da respectiva composição química. Mesmo numa só espécie estes elementos apresentam diferenças: (i) entre árvores, como consequência da idade e/ou de factores genéticos, climatéricos ou silvícolas<sup>(5,10,111-115)</sup> que se revertem, nomeadamente em diferenças no tamanho celular, na espessura da parede celular, na proporção das diferentes células e na razão entre o lenho inicial e final, e (ii) dentro da mesma árvore (variabilidade radial e longitudinal), que para alguns parâmetros chega a atingir valores superiores aos da variabilidade entre árvores<sup>(116)</sup>. Nesta secção pretende-se abordar o problema da variabilidade de algumas características da madeira e, em especial, a sua repercussão no processo de cozimento e no desempenho papelero das pastas.

De entre as numerosas espécies existentes no género *Eucalyptus* (mais de 600) apenas cerca de uma dezena são frequentemente utilizadas para o fabrico de pasta para papel, principalmente pelo processo ao sulfato<sup>(31, 102,117)</sup>. Por países, as espécies eleitas como sendo as mais adequadas para a produção de pasta são: a *E. regnans* na Austrália, Nova Zelândia e Kenya<sup>(108,118-119)</sup>, a *E. grandis* na Argentina e África do Sul<sup>(120-122)</sup>, a *E. saligna/grandis* no Uganda<sup>(123)</sup>, as *E. grandis*, *E. saligna*, *E. robusta* e *E. urophylla* no Brasil<sup>(18,119,124-127)</sup>, as *E. tereticornis* e *E. grandis* na Índia<sup>(128-129)</sup> e a *E. globulus* na Colômbia, Chile, Espanha e Portugal<sup>(7-10,21,35-36,107,109,118)</sup>. Consoante a espécie, a origem e a especificidade do processo de fabrico podem existir diferenças significativas no comportamento papelero das respectivas pastas – note-se, por exemplo, na figura 3.12 as diferenças no índice de tracção das pastas de *E. globulus* (Portugal e Espanha), *E. grandis* (Brasil) e *E. regnans* (Nova Zelândia)<sup>(119)</sup>.

De modo a eliminar o factor 'proveniência', apresenta-se na tabela 3.2 algumas características químicas de eucaliptos apenas cultivados em Portugal, a qual demonstra bem como dentro do mesmo género – *Eucalyptus* – e do mesmo País, as várias espécies apresentam importantes diferenças na composição química, que se vão obviamente reflectir em comportamentos distintos durante a deslenhificação. Como se pode ver, para a *E. globulus* obteve-se um rendimento mais elevado e, simultaneamente, um menor teor de lenhina (número de permanganato), apesar de se ter gasto menor quantidade de reagentes no cozimento (menor carga alcalina). Por sua vez, e embora não indicado na tabela, o desempenho papelero (como

a resistência ao rasgamento e ao rebentamento) apresentou também notáveis diferenças com superioridade para a *E. globulus*<sup>(9)</sup>.



**Figura 3.12** - Índice de tracção versus massa volúmica de folhas de pastas kraft<sup>(119)</sup>.

**Tabela 3.2** - Cozimento kraft de várias espécies de eucaliptos nacionais<sup>(9)</sup>.

Espécie	Composição Química da madeira <sup>(*)</sup>			Carga alcalina Activa (%Na <sub>2</sub> O) <sup>*</sup>	Rendimento em pasta (%) <sup>*</sup>	Nº permang. <sup>(***)</sup>
	Lenhina (%)	Holocelulose (%) <sup>(**)</sup>	Pentosanas (%)			
<i>E. globulus</i>	20,4	73,9	21,6	16	57,4	12,8
<i>E. viminalis</i>	25,1	72,5	18,7	17	48,4	12,8
<i>E. rostrata</i>	29,1	70,6	17,2	19	50,7	13,5
<i>E. rudis</i>	32,6	71,1	15,6	19	43,5	28,5

<sup>(\*)</sup> base madeira seca; <sup>(\*\*)</sup> holocelulose = celulose + hemiceluloses; <sup>(\*\*\*)</sup> proporcional ao teor de lenhina residual na pasta.

Por outro lado, a variabilidade dentro da mesma espécie (tabela 3.1), consequência das diferentes condições edafo-climáticas dá também origem a diferenças consideráveis ao nível das pastas e das propriedades finais destas<sup>(117,119,130)</sup> – por exemplo, é amplamente reconhecido que as pastas de *E. globulus* provenientes da Austrália e de Portugal têm características distintas. Além disso, numa mesma região climática, a variabilidade entre árvores de um povoamento, com a mesma idade, pode mesmo ser maior do que a verificada entre diferentes povoamentos reflectindo provavelmente diferenças genéticas entre elas<sup>(12,103-104,112,116,131)</sup>.

Por último, e para demonstrar a complexidade deste tema, resta referir que dentro de uma mesma árvore têm também sido detectadas diferenças assinaláveis, nomeadamente com a idade, ao longo de um anel de crescimento (lenho inicial e final) e com a posição na árvore

(axial e radial). Por exemplo, sabe-se que o borne é mais fácil de deslenhificar que o cerne, consumindo menor quantidade de reagentes, devido à maior permeabilidade e menor teor de extractáveis<sup>(28-29,132)</sup>. Por este motivo, as árvores mais jovens (2 a 5 anos), com maior proporção de borne seriam, em princípio, mais convenientes para a produção de pasta, já que também exibem menor teor de lenhina e maior de celulose<sup>(25)</sup>. Contudo, a respectiva madeira tem menor densidade e possui fibras mais curtas dando origem a pastas com baixos rendimentos e fracas resistências ao rasgamento<sup>(114,133-134)</sup>, pelo que se recomenda para as folhosas um ciclo de corte mínimo de 7 a 8 anos<sup>(134)</sup>. Por outro lado, e como se sabe, a morfologia celular não só varia com a idade (lenho juvenil e adulto) mas também ao longo de um ano (lenho inicial e final, Fig. 3.3). Estudos realizados com *E. regnans* revelaram que os papéis obtidos a partir das fibras mais espessas do lenho final tinham qualidade mecânica inferior à dos obtidos com lenho inicial<sup>(29)</sup>. Também no sentido axial têm sido encontradas diferenças resultantes das distintas percentagens de lenho juvenil e maduro, bem como de cerne e borne, e ainda da influência da copa<sup>(40)</sup>.

Na tabela 3.3 tentou-se resumir os principais padrões de variação axial e radial das diferentes características físicas e químicas encontradas para a *E. globulus* nacional. Sublinhe-se no entanto que nem sempre há consenso quanto a estas tendências de variação, em consequência da utilização de técnicas de medida, clones, localização geográfica e tipos de amostragem diferentes.<sup>(5-6,11,39-40,104,135)</sup>

**Tabela 3.3** - Padrões de variação de algumas características químicas, físicas e papeleiras da árvore de *E. globulus* nacional (adaptado de Valente *et al.*<sup>(5)</sup>).

Característica	Da Base para o Topo	Referências
Comprimento da fibra	Diminui após subida inicial	6,11,39-40,104
Espessura da parede da fibra	Aumenta	5-6,39-40
Massa volúmica	Aumenta após descida inicial	5-6,11,39
Teor de lenhina	Diminui	5-6
Teor de pentosanas	Aumenta	103,135
Necessidades de carga alcalina	Aumenta	5-6
Rendimento <i>kraft</i>	Aumenta	5-6
Resistência mecânica do papel	Diminui	5-6
Propriedades ópticas do papel	Aumenta	5-6
	<b>Do Centro para a Periferia</b>	
Comprimento da fibra	Aumenta	39-40,104
Espessura da parede da fibra	Aumenta	5-6,39-40
Diâmetro do lúmen	Diminui	5-6,11
Massa volúmica	Aumenta	5-6,39

Nesta tabela encontra-se também expressa a variabilidade de algumas características papeleiras (resistências mecânicas e propriedades ópticas). Dado que são estas que

condicionam praticamente todas as etapas do processo de produção, achou-se oportuno dedicar alguns parágrafos à repercussão das características físicas e químicas da madeira no desempenho papelero e no processo de produção de pasta, que constitui o tema fulcral do presente trabalho.

### CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA VS DESEMPENHO PAPELEIRO

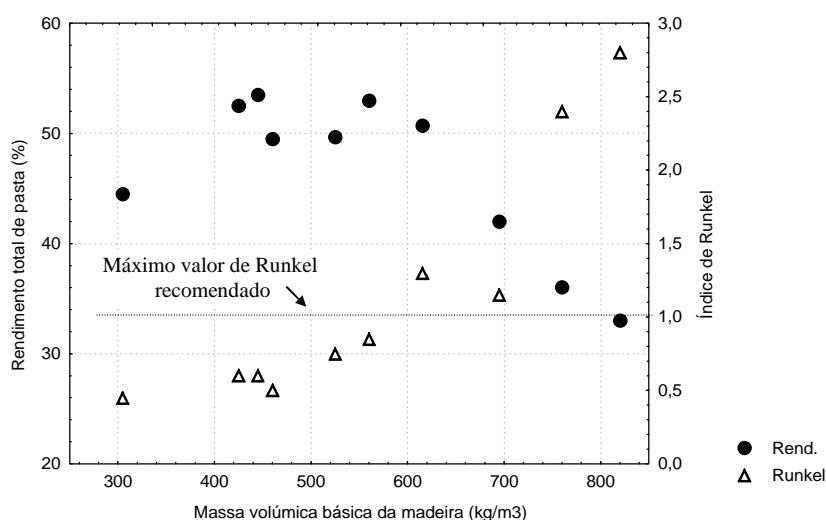
A fim de analisar a adequabilidade de uma espécie, ou mesmo de a melhorar geneticamente, tem-se procurado estabelecer correlações entre as características físicas e químicas da madeira, ou das suas fibras, com as propriedades da pasta e do papel<sup>(10,32,86,90-91,136-137)</sup>. A zona do tronco que é muitas vezes escolhida para tal pesquisa é o nível à altura do peito – vulgarmente conhecida por DAP<sup>(104,131,136-139)</sup>. Na verdade, para a *E. globulus* nacional com 10 a 12 anos de idade, as amostras de madeira retiradas a este nível revelaram ser representativas da média ponderada do toro papelero, no que respeita à massa volúmica e às características anatómicas (comprimento, espessura da parede e diâmetro do lúmen das fibras)<sup>(104)</sup>. No entanto, não é universalmente aceite que nesta zona os valores das diferentes características (físicas ou químicas) representem os valores médios do tronco<sup>(5,86,113)</sup>. Acresce dizer, todavia, que a selecção das variáveis mais adequadas para prever a resposta da madeira ao cozimento, bem como à qualidade da pasta resultante, continua a ser alvo de estudo.

É correntemente citado na literatura que as características físicas das fibras mais relacionadas com as propriedades do papel são: o comprimento, a resistência intrínseca e a flexibilidade<sup>(29,140)</sup>. Contudo, enquanto o comprimento é considerada por alguns autores como a variável chave da resistência ao rasgamento, a flexibilidade da fibra, indispensável para o desenvolvimento da resistência ao rebentamento e à tracção, é tida, por outros, como fundamental para a qualidade de uma pasta química<sup>(141-143)</sup>. Estas características são, no entanto, interdependentes – o comprimento correlaciona-se com a espessura da parede e com o diâmetro do lúmen; a flexibilidade pode ser estimada pelo índice de Runkel (razão entre o dobro da espessura da parede e o diâmetro do lúmen); e a resistência da fibra é essencialmente atribuída à espessura da sua parede – o que explica de certa forma o facto de diferentes autores elegerem variáveis (aparentemente) distintas para descrever o desempenho papelero<sup>(141,144)</sup>. Importa ainda salientar que tanto as etapas de formação do papel como as de produção de pasta podem alterar e/ou mascarar todas estas relações. Por exemplo, Seth e Page<sup>(145-146)</sup> referem que a dependência da resistência ao rasgamento em relação ao comprimento e à resistência intrínseca da fibra é alterada consoante a capacidade de ligação entre fibras: quanto maior esta for, maior é a influência da resistência intrínseca da fibra. Por outro lado, durante o cozimento, o comprimento das fibras não é praticamente alterado, o mesmo não acontecendo com a flexibilidade e o *coarseness* (massa por unidade de

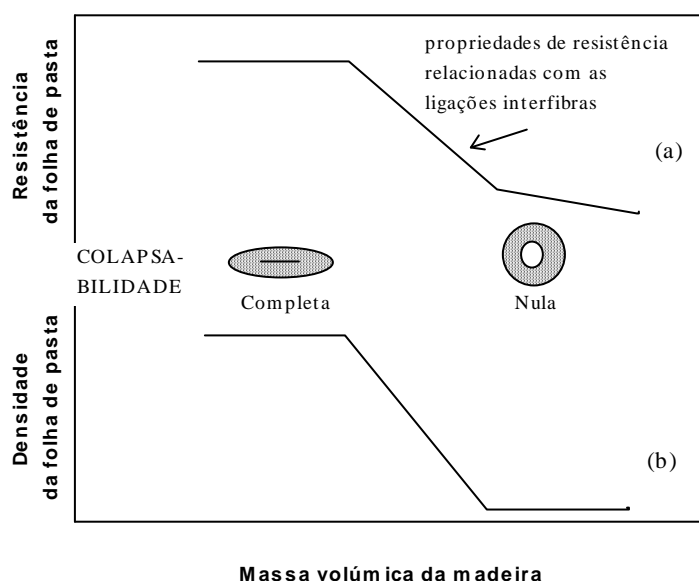


comprimento), que diminuem devido à remoção de matéria orgânica da parede da fibra, nem com a resistência intrínseca, que decresce com o grau de degradação da celulose<sup>(147)</sup>.

Uma via alternativa frequentemente utilizada para correlacionar as características da madeira com as da pasta, ou do papel, consiste em recorrer à massa volúmica da madeira. Esta propriedade tem a vantagem de ser rápida e fácil de determinar (evitando o recurso à análise dos elementos dissociados) e de, simultaneamente, ser influenciada pela estrutura da madeira. Por exemplo, no eucalipto, incluindo o nacional, têm-se observado correlações positivas da massa volúmica da madeira com o comprimento e com a espessura da fibra e negativas com o diâmetro do lúmen<sup>(11,148-149)</sup>. A influência da massa volúmica da madeira na resposta ao cozimento e nas propriedades do papel é mostrada nas figuras 3.13 para o rendimento das pastas, e na figura 3.14 para a densidade das folhas de pasta e respectiva aptidão para ligações interfibra. Como se pode constatar da figura 3.13, as madeiras mais densas correspondem a índices de Runkel mais elevados, isto é, contêm fibras com espessuras elevadas relativamente ao diâmetro do lúmen, o que, por outro lado, as torna mais rígidas e menos colapsáveis (figura 3.14), logo mais resistentes à refinação. De facto, o índice de Runkel unitário é encarado como o limite superior para considerar uma fibra adequada para o fabrico de papel. Assim, fibras com índice de Runkel superior a 1 dão origem a papéis com maior resistência ao rasgamento, maior volume específico e maior opacidade, mas menores resistências ao rebotamento e à tracção; as pastas resultantes originam também uma mais fácil drenagem na máquina de papel<sup>(32,41,106,118,126,140)</sup>. Estes efeitos foram também observados no eucalipto nacional para a gama de massa volúmicas entre 430 e 620 kg/m<sup>3</sup><sup>(5-6,10)</sup>.



**Figura 3.13** - Influência da massa volúmica da madeira no índice de Runkel e no rendimento total de pastas *kraft* igualmente deslenhificadas, para diferentes espécies de eucalipto<sup>(32)</sup>.



**Figura 3.14** - Efeito da massa volúmica da madeira nas propriedades de resistência da pasta relacionadas com as ligações interfibras (a) e na densidade de folhas de pasta (b) (adaptado de Higgins *et al.*<sup>(150)</sup>).

Do ponto de vista económico, a utilização de madeiras mais densas tem a vantagem de aumentar a capacidade de produção, porquanto se processa maior quantidade de madeira por unidade de volume do digestor. No entanto, como é evidente no gráfico da figura 3.13, o rendimento diminui quando a massa volúmica ultrapassa  $600 \text{ kg/m}^3$  ou é inferior a  $400 \text{ kg/m}^3$ , para o mesmo grau de deslenhificação<sup>(32)</sup>. Estes factos sugerem que se deve utilizar madeiras com massas volúmicas dentro de uma gama óptima de valores, tendo sido proposta por Valente *et al.* a gama de  $530$  a  $580 \text{ kg/m}^3$  para o caso da *E. globulus* nacional<sup>(5)</sup>.

Sendo a massa volúmica o reflexo da percentagem e composição dos elementos estruturais e não estruturais da madeira, ela correlaciona-se também com algumas das suas propriedades químicas. No eucalipto nacional, a massa volúmica tem tendência a correlacionar-se negativamente com a percentagem de lenhina e com a solubilidade da madeira em hidróxido de sódio a 1%<sup>(5)</sup>, e varia aleatoriamente com a percentagem de pentosanas<sup>(6)</sup>. Já no *E. grandis* foi encontrada uma correlação positiva entre a massa volúmica e o teor de lenhina mas negativa com as pentosanas<sup>(116,149)</sup>.

Tanto no *E. globulus* como no *E. grandis* observaram-se correlações negativas entre as solubilidades em água quente e em NaOH a 1% e o rendimento<sup>(112)</sup>. Por sua vez, elevados teores de extractáveis, devido às suas propriedades ácidas, resultam num maior consumo de reagentes alcalinos durante o cozimento, diminuindo o rendimento e escurecendo a pasta<sup>(90,112,118,140,149,151)</sup>. Para o *E. globulus* nacional verificou-se também que o teor de celulose se correlaciona positivamente com o rendimento da pasta e com a resistência ao

rasgamento<sup>(10)</sup> (de acordo, aliás, com os resultados obtidos para outras espécies<sup>(91,140)</sup>) e que a deslenhificação é mais fácil para menores valores do teor de lenhina e da solubilidade em NaOH a 1%<sup>(5)</sup>. Estudos publicados na literatura para outras folhosas revelaram que o teor de lenhina se correlaciona negativamente com o rendimento e com a resistência intrínseca da fibra<sup>(140,149)</sup>. O aumento no teor de pentosanas, como já foi dito, influencia positivamente as propriedades papelarias dependentes do estabelecimento das ligações interfibras (como o rebrandamento e a tracção) e facilita o intumescimento da fibra durante a refinação<sup>(9,18,96,140,152-154)</sup>.

### 3.5 - O Eucalipto no Mercado de Fibra Curta

Pelo que foi exposto, pode concluir-se que o eucalipto representa uma matéria prima com aptidões papelarias superiores, apresentando também vantagens a nível processual. Esta secção, que finaliza o estudo da matéria prima *E. globulus*, tem por finalidade analisar em mais pormenor as razões que tornam as pastas deste eucalipto uma referência no mercado de fibra curta.

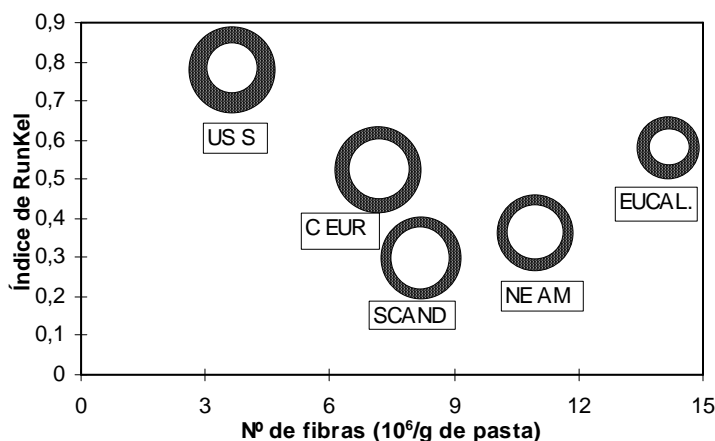
Até aos anos 50, as pastas de eucalipto eram pouco conhecidas no meio papelero, sendo as pastas de fibra curta genericamente consideradas de qualidade inferior, e por isso utilizadas essencialmente como pastas de enchimento para melhorar alguma característica papelaria que as chamadas 'fibras nobres' (longas) não exibiam<sup>(8,23,132)</sup>. Esta situação modificou-se com o aparecimento das pastas *kraft* branqueadas de eucalipto, consideradas de excepcional qualidade<sup>(8,117,155)</sup>. Segundo a opinião de L.B.Rolo<sup>(8)</sup> foram os próprios fabricantes de papel a reconhecer as boas propriedades papelarias destas fibras, adequadas a múltiplas e diversificadas aplicações, de entre as quais se destaca o fabrico de papéis de impressão e escrita, onde se pode utilizar até 100% de fibra de eucalipto<sup>(8,21-23,132)</sup>.

As pastas *kraft* branqueadas de folhosas disponíveis no mercado são classificadas de acordo com a origem geográfica e composição de espécies<sup>(119,156)</sup>: as pastas de bétula produzidas nos Países Nórdicos (*Scandinavian birch*), as pastas da Europa Central (*Central European Hardwoods*), as pastas da América do Norte (*NE AM Mixed Hardwoods* e *US Southern Mixed Hardwoods*) e as pastas de eucalipto (*Eucalyptus*). Enquanto as pastas comercializadas de eucalipto são frequentemente produzidas a partir de uma só espécie – por exemplo, a *E. globulus* em Portugal e Espanha, a *E. grandis* no Brasil e a *E. regnans* na Nova Zelândia – as restantes pastas de mercado incorporam (como o próprio nome indicia) diferentes espécies, incluindo mesmo as pastas da Escandinávia alguma percentagem de coníferas<sup>(119)</sup>. A tabela 3.4 apresenta exemplos de espécies utilizadas na produção destas pastas bem como algumas das suas características que, como se esperava, são, nalguns casos, significativamente diferentes.

**Tabela 3.4** - Algumas características de diferentes pastas *kraft* de mercado<sup>(119,156)</sup>.

Designação <sup>(*)</sup>	'SCAND BIRCH'	'C EUR HW'	'NE AM HW'	'US S HW'	'EUCALYPTUS'
Algumas espécies envolvidas	Bétula, Videeiro	Faia	Bétula, Faia, Choupo	Carvalho, Liquidambar Nyssa	<i>E. globulus</i> , <i>E. grandis</i>
Dimensões típicas: comprimento, mm	1,1	1,1-1,2	1,0-1,1	1,4-1,6	1,0
Largura, $\mu\text{m}$	22	20	19	22	16
espessura da parede, $\mu\text{m}$	3	3,5	2,5-3	5	3
Nº fibras ( $10^6/\text{g}$ de pasta)	8	7	10	4	13-15
Hemicelulose (% pasta)	28	26	25	22	20

(\*) SCAND BIRCH - pastas Nórdicas; C EUR HW - pastas da Europa Central; NE AM HW - pastas do Norte do Continente Americano; US S HW - Pastas do Sul dos Estados Unidos; EUCALYPTUS - pastas de Eucalipto.



**Figura 3.15** - Índice de Runkel (igual ao dobro da espessura da parede/diâmetro do lúmen, calculado a partir dos dados da tabela 3.4) versus o nº de fibras por unidade de massa, de diversas pastas de mercado (adaptado de Dillner e Jonsson<sup>(156)</sup>).

Sendo o índice de Runkel, como se viu, um parâmetro bastante ilustrativo da aptidão papelreira das fibras, optou-se por usá-lo na figura 3.15 para, esquematicamente, comparar as pastas citadas, apresentando-se na tabela 3.5 um estudo comparativo das suas características papelreiras, em termos qualitativos.

Da análise das tabelas 3.4 e 3.5 e da figura 3.15 pode concluir-se o seguinte:

- As fibras de pastas nórdicas (*SCAND BIRCH*), em virtude da pequena espessura de parede relativamente ao seu diâmetro (baixo Runkel), colapsam facilmente, aumentando, por isso, a área de contacto entre fibras; por outro lado, o alto conteúdo de hemicelulose proporciona uma boa capacidade de intumescimento das fibras durante a refinação e a elevada

**Tabela 3.5** - Comparação qualitativa de algumas características papeleiras de pastas comerciais<sup>(119,156)</sup>.

Grupo <sup>(*)</sup>	'SCAND BIRCH'	'C EUR HW'	'NE AM HW'	'US S HW'	'EUCALYPTUS'
Volume específico	baixo	elevado	elevado	elevado	muito elevado
Refinabilidade	elevada	moderada	moderada	baixa	moderada
Opacidade	baixa	elevada	elevada	baixa	muito elevada
Propriedades de resistência	muito elevadas	baixas	moderadas	moderadas	elevadas

<sup>(\*)</sup> *SCAND BIRCH* - pastas Nórdicas; *C EUR HW* - pastas da Europa Central; *NE AM HW* - pastas do Norte do Continente Americano; *US S HW* - Pastas do Sul dos Estados Unidos; *EUCALYPTUS* - pastas de Eucalipto.

viscosidade reflecte-se nas boas propriedades de resistência; em contrapartida, a opacidade e o volume específico dos respectivos papéis são baixos<sup>(119,156)</sup>.

- As pastas da Europa Central (*C EUR HW*) e do Norte do Continente Americano (*NE AM HW*) apresentam resistências baixas ou moderadas mas a opacidade e o volume específico são relativamente elevados<sup>(119,156)</sup>.

- As fibras das pastas do Sul dos Estados Unidos (*US S HW*) são as que apresentam o maior índice de Runkel pelo que não colapsam tão facilmente quanto as anteriores, sendo difíceis de refinar e formando papéis com estruturas mais abertas (maior volume específico); o baixo número de fibras por grama contribui para a sua fraca opacidade; estas pastas apresentam baixa resistência à tracção mas elevada resistência ao rasgamento devido ao maior comprimento das suas fibras – esta dimensão também é responsável pela pior formação da folha na máquina de papel já que a tendência para as fibras flocularem aumenta com o respectivo comprimento<sup>(32,156)</sup>.

- Em contraste com as anteriores, as fibras de eucalipto são curtas e estreitas e têm as paredes muito espessas relativamente à sua largura, o que lhes confere rigidez; a área da secção recta da fibra é a mais baixa de entre as suas concorrentes, enquanto o número de fibras por grama de pasta é o mais alto, possuindo simultaneamente um índice de Runkel acima da média; além disso, as distribuições de comprimentos e das áreas da secção recta são também menos alargadas<sup>(119)</sup>. Pode portanto concluir-se que, relativamente a outras fibras curtas, as fibras de eucalipto apresentam as seguintes melhorias<sup>(7-8,21-22,31-33,126,156-159)</sup>:

1. a abundância de fibras mais curtas proporcionam uma excelente formação da folha na máquina de papel, reduzindo os fenómenos de floculação;
2. o maior número de fibras por unidade de massa (ou maior área superficial da fibra) permite uma maior capacidade de dispersar a luz, conferindo uma excelente opacidade ao papel;

3. a sua rigidez leva à formação de folhas mais abertas, com volume específico e níveis de porosidade que permitem a sua aplicação em papéis suaves e absorventes.

Embora não esteja quantificado nas tabelas anteriores, sabe-se ainda que durante a refinação das pastas de eucalipto o desenvolvimento da resistência à tracção é acompanhado por um menor decréscimo na resistência ao rasgamento comparativamente às suas concorrentes; adicionalmente, os decréscimos na opacidade e no coeficiente de dispersão da luz aquando da refinação são menores para as pastas de eucalipto porque estas têm maior área superficial disponível (devido ao maior número de fibras por unidade de massa) quer para dispersar a luz, quer para as ligações interfibras, estando por isso em vantagem relativamente às restantes pastas de mercado.

Em resumo, as pastas de eucalipto combinam a maior parte das qualidades papeleiras das suas concorrentes, o que lhes confere acrescidas vantagens. Com efeito, produzem excelente formação, boas resistências e, ao mesmo tempo, volume específico e opacidade elevados<sup>(119-156)</sup>. Conclui-se portanto que durante o cozimento é imperativo utilizar condições que preservem o mais possível a excelência destas fibras por forma a obter um produto final que potencie todas as suas qualidades.

## 4. A PRODUÇÃO DE PASTAS *KRAFT*

Embora algumas características das fibras sejam alteradas, em maior ou menor extensão, pela refinação, grande parte das qualidades papelarias das fibras ficam já definidas após o cozimento e o branqueamento, pois dependem fundamentalmente do tipo de matéria prima e das condições processuais utilizadas. É, por isso, imprescindível identificar as variáveis associadas quer à madeira quer ao cozimento, e conhecer o modo como cada uma delas afecta o desempenho da pasta.

A variabilidade da madeira e suas consequências no que respeita aos produtos papelários e do rendimento do processo de obtenção de pasta foi apresentada no Capítulo 3. No presente Capítulo faz-se uma breve exposição do processo *kraft* industrial, enumeram-se as variáveis mais relevantes do processo de cozimento e os seus efeitos ao nível da pasta, e descreve-se a acção do licor sobre os constituintes da madeira – reacções e cinética. Posteriormente, apresentam-se algumas modificações que têm vindo a ser introduzidas no processo *kraft* convencional, e os processos utilizados no branqueamento de pastas. O capítulo termina com uma secção onde se analisam as características químicas das pastas mais importantes para avaliar a sua qualidade papelaria.

### 4.1 - Descrição do Processo *Kraft* Industrial

O processo ao sulfato, mais conhecido por processo *kraft*, ocupa um lugar de destaque a nível mundial, e também em Portugal, sendo o processo mais comum na produção de pasta química. De entre as principais vantagens deste processo, destacam-se<sup>(20,25-26)</sup>:

- a maior resistência físico-mecânica dos papéis produzidos;
- o menor tempo de cozimento comparativamente a outros processos químicos;
- o facto de ser aplicável a uma ampla variedade de espécies de madeira, independentemente das suas características físico-químicas;
- a possibilidade de permitir a presença de madeira com casca;
- a capacidade de uma recuperação eficiente de todos os produtos químicos utilizados no cozimento (compensando os custos elevados de capital), o que o torna economicamente mais viável e competitivo.

As pastas que vão ser objecto de estudo neste trabalho foram obtidas pelo processo *kraft*, o que justifica inteiramente uma análise mais pormenorizada das operações à escala industrial envolvidas neste processo, quer no que respeita à produção de pasta crua (ciclo da pasta), quer no que se refere à recuperação dos reagentes (ciclo de recuperação do licor).

## CICLO DA PASTA

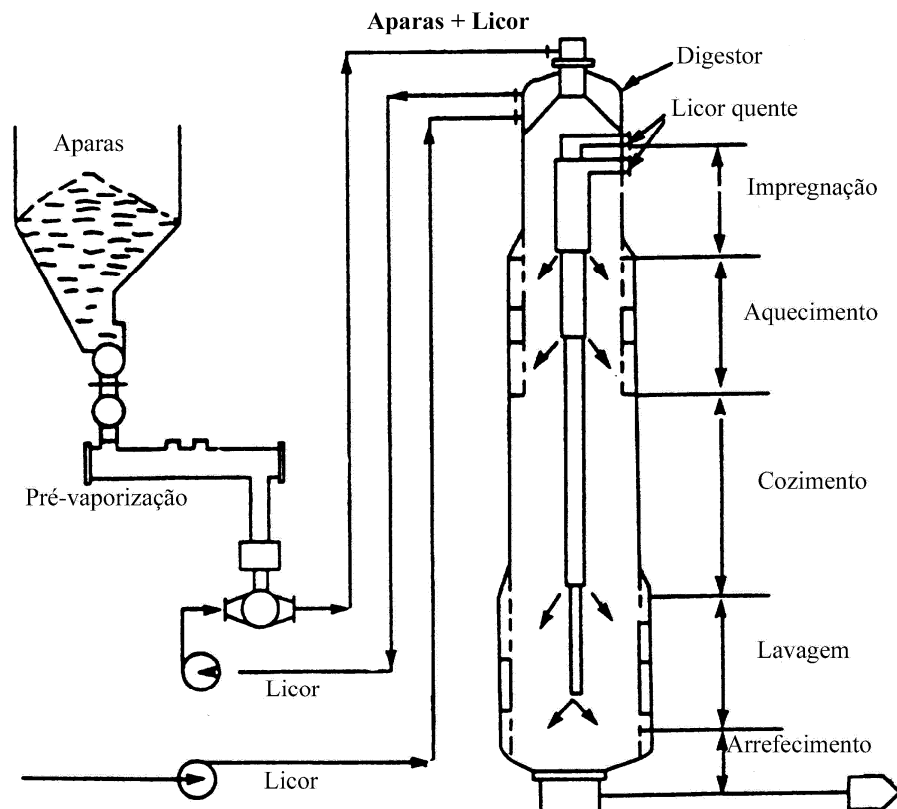
A indústria de pasta recebe a matéria prima normalmente na forma de toros (com ou sem casca), que são reduzidos a fragmentos (correntemente denominados cavacos, estilhas ou aparas) com o objectivo de facilitar a penetração dos reagentes e uniformizar os fenómenos de transferência de calor e massa. Embora a casca represente 8 a 25% do volume bruto dos toros, procede-se, geralmente, à sua eliminação, porque é pobre em fibras úteis, consome reagentes e piora a qualidade da pasta<sup>(20,133-134,160)</sup>. Após o destroçamento dos toros, as aparas são crivadas por forma a que a distribuição das suas dimensões seja apertada (e dentro de valores recomendados) e o seu cozimento o mais uniforme possível<sup>(161-162)</sup>. De facto, as aparas sobredimensionadas dão origem a uma elevada quantidade de incozidos (conjuntos de fibras não totalmente separadas) e, ao invés, as mais pequenas (nomeadamente a serradura) conduzem a rendimentos e resistências das pastas baixos, causando, adicionalmente, problemas de circulação dos licores<sup>(20,25)</sup>. Uma apara industrial tem forma aproximadamente paralelepípedica, apresentando frequentemente as seguintes gamas de dimensões: 15 a 20 mm de comprimento, 12 a 25 mm de largura e 3 a 6 mm de espessura<sup>(20)</sup>. Sendo a espessura um parâmetro crítico no cozimento ao sulfato, como se verá mais adiante, o processo de crivagem é essencialmente baseado neste parâmetro.

Para degradar e solubilizar os constituintes não celulósicos da madeira (principalmente a lenhina) e separar as fibras, as aparas são tratadas com um licor de cozimento (licor branco), a pressão e temperatura elevadas ( $7$  a  $12 \times 10^5$  Pa e  $155$  a  $180^\circ\text{C}$ , respectivamente), dentro de uma unidade denominada 'digestor', durante 1 a 3 horas<sup>(20,26)</sup>. A duração do cozimento depende do grau de deslenhificação que se pretende atingir, sendo este usualmente traduzido pelo índice kappa da pasta (proporcional ao teor de lenhina remanescente, abreviadamente designado por IK). Num cozimento retira-se por norma cerca de 90% da lenhina original, o que corresponde a um IK da pasta entre 30 a 35 no caso das resinosas, e 14 a 20 para as folhosas<sup>(25,163)</sup>. O licor de cozimento é, como já foi referido, uma solução aquosa de hidróxido e sulfureto de sódio (reagentes activos) e pequenas quantidades de outros sais de sódio (carbonato, sulfato, tiosulfato, sulfito, polissulfuretos, entre outros, provenientes de impurezas, da oxidação pelo ar ou de reacções incompletas que ocorrem no ciclo de recuperação do licor), considerados inertes para efeitos de deslenhificação. A quantidade de reagentes activos é, em geral, de 14 a 20g (expressos como  $\text{Na}_2\text{O}$ ) por cada 100g de madeira. O valor típico para a relação entre o volume de licor e a massa de madeira



seca (denominada 'hidromódulo', em litros por kilograma) é de 3,5:1<sup>(25)</sup>. O cozimento das aparas pode processar-se de modo descontínuo ou em contínuo, sendo este último o processo mais comum do ponto de vista industrial, e o primeiro o mais utilizado à escala laboratorial ou piloto.

Num cozimento *kraft* contínuo, as aparas antes de entrarem no digestor são previamente aquecidas com vapor de água (pré-vaporização), durante 5 a 10 min, a uma pressão ligeiramente superior à atmosférica (correspondente a uma temperatura que oscila entre 100 e 105°C), com o objectivo de remover o ar retido nos seus poros e de ficarem saturadas de vapor de água<sup>(20,26,164-165)</sup>. O digestor contínuo mais utilizado é o digestor Kamyr, esquematicamente representado na figura 4.1, de escoamento vertical, onde o movimento



**Figura 4.1** - Cozimento contínuo utilizando um digestor Kamyr<sup>(25)</sup>.

das aparas se faz no sentido descendente. Na parte superior do digestor (zona de impregnação) as aparas e o licor permanecem a uma temperatura de 115 a 120°C durante um determinado tempo (25 a 45 minutos). Com esta etapa, pretende assegurar-se que as aparas fiquem completamente embebidas de licor tornando os fenómenos de transferência de calor e massa, em qualquer ponto da apara, mais uniformes durante o cozimento subsequente<sup>(20,25-26)</sup>. (Nos

modelos mais recentes, a impregnação é efectuada numa unidade separada – impregnador – que antecede o digestor propriamente dito.) Em seguida, a mistura é de novo aquecida (zona de aquecimento), mediante a circulação forçada do licor por permutadores externos. Segue-se a zona onde ocorre efectivamente o cozimento, cuja temperatura é aproximadamente constante e igual à temperatura máxima da zona de aquecimento (temperatura de cozimento, variando tipicamente entre 155 e 180°C). Uma vez completado o cozimento (que pode demorar entre 1 a 3 horas), a reacção é terminada por extracção, através de crivos situados na periferia do digestor, do licor resultante (licor negro) que segue para o ciclo de recuperação. No fundo do digestor (zona de lavagem) é injectado licor proveniente dos lavadores da pasta (localizados depois do digestor) que se move em contracorrente ao fluxo das aparas cozidas, com o objectivo de deslocar a maior parte do licor remanescente. As aparas cozidas seguem para uma zona de descompressão a qual provoca a individualização das fibras, dando origem à denominada 'pasta crua'<sup>(20)</sup>.

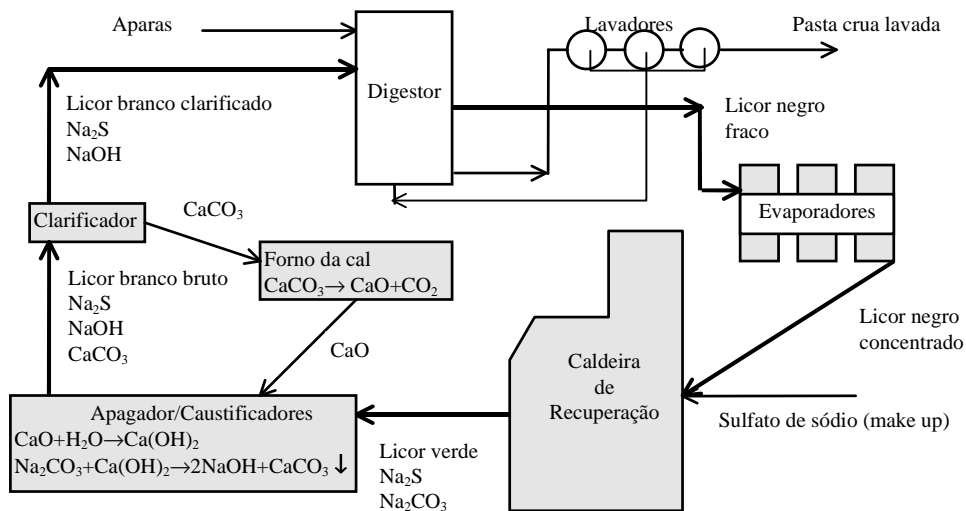
A pasta crua, de cor castanha, é posteriormente lavada com água, e crivada para eliminar os incozidos, sendo depois submetida a um processo de branqueamento quando o objectivo é o fabrico de papéis brancos. Após o branqueamento, grande parte da água é eliminada por drenagem através de uma teia, seguindo-se a prensagem da pasta e a evaporação da água residual (secagem); depois de seca, é cortada e embalada em fardos para serem transportados para as fábricas de papel, sendo nesta forma vulgarmente designada por 'pasta de mercado'. Nas fábricas integradas, isto é, que produzem simultaneamente pasta e papel, a pasta branca segue ainda em suspensão directamente para a zona de produção do papel.

### CICLO DE RECUPERAÇÃO DO LICOR

No processo ao sulfato é imprescindível, quer do ponto de vista económico, quer ambiental, a recuperação do licor, visto que por cada unidade de pasta produzida se obtém cerca de 1,3 unidades de matéria sólida no licor resultante do cozimento. Esta matéria sólida é uma mistura complexa, constituída por produtos de degradação da lenhina e de outros constituintes da madeira (polissacarídeos e extractáveis) e por compostos químicos inorgânicos residuais<sup>(20,25)</sup>.

A figura 4.2 apresenta um diagrama simplificado do processo de recuperação dos reagentes químicos utilizados no cozimento ao sulfato. O licor negro, contendo  $\approx 17\%$  de sólidos à saída do digestor, é pré-evaporado até cerca de 23% seguindo para a bateria de evaporadores onde é concentrado até 60 a 70% de sólidos e transportado para uma caldeira onde actua como combustível<sup>(24-25)</sup>. Por queima da matéria orgânica contida no licor recupera-se energia (utilizada na produção de vapor e electricidade) produzindo-se, simultaneamente,

carbonato de sódio. Por sua vez, as formas de enxofre presentes são reduzidas a sulfureto de sódio. Para compensar a perda de reagentes químicos ao longo do processo, adiciona-se sulfato de sódio imediatamente antes da caldeira de recuperação<sup>(16,18,20)</sup> – apesar de não interferir directamente na reacção de deslenhificação, este composto é que dá o nome ao processo.



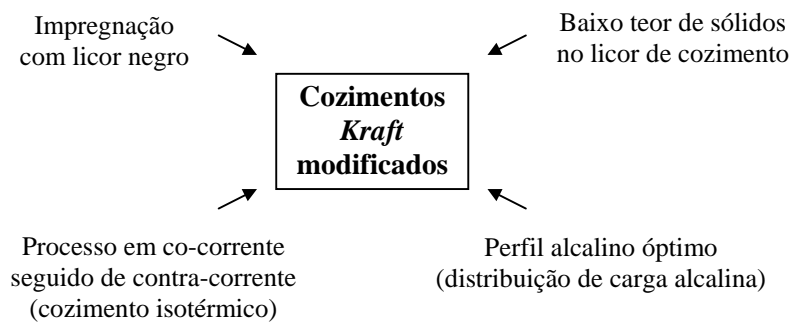
**Figura 4.2** - Ciclo de recuperação do licor negro<sup>(16)</sup>.

A matéria inorgânica proveniente da caldeira de recuperação (*smelt*), rica em sais de sódio (principalmente sulfureto e carbonato), é posteriormente dissolvida em filtrados da caustificação, designando-se a solução resultante por ‘licor verde’. Este licor segue para uma instalação de apagamento/caustificação onde, por reacção do carbonato de sódio com hidróxido de cálcio (cal apagada), se produz o hidróxido de sódio, e passa depois num clarificador onde é separado o carbonato de cálcio precipitado (‘lamas de cal’). Por calcinação das lamas no forno da cal é novamente produzida a cal viva (óxido de cálcio) necessária à caustificação do licor verde. Regenera-se, assim, por recuperação de grande parte dos produtos químicos utilizados no cozimento, o licor branco que vai de novo alimentar o digestor.

#### 4.1.1 - Cozimentos kraft modificados

A necessidade de minimizar as desvantagens do cozimento *kraft*, relativamente aos cozimentos ácidos, nomeadamente a maior dificuldade em branquear as pastas (que implica maior consumo de reagentes e maior número de estágios) e a maior perda de hemiceluloses

(que resulta num rendimento global menor), levou ao desenvolvimento de várias modificações do cozimento tradicional<sup>(166-167)</sup>. Adicionalmente, o impacto ambiental da formação de compostos organoclorados durante o branqueamento tornou indispensável a diminuição do teor de lenhina residual nas pastas cruas. A figura 4.3 resume algumas das alternativas mais frequentemente utilizadas (no todo ou em parte) para esse efeito, as quais, como se vê, estão sobretudo relacionadas com alterações processuais como a introdução do licor branco em pontos estratégicos do processo de cozimento, a reutilização do licor negro, entre outras.



**Figura 4.3** - Procedimentos alternativos que permitem a continuação da deslenhificação em processos de cozimento *kraft*<sup>(166-168)</sup>.

Assim, têm sido propostas melhorias ao nível da impregnação das aparas, por exemplo otimizando o seu tamanho e/ou distribuição de tamanhos ou promovendo uma circulação mais eficaz do licor no digestor, o que torna a deslenhificação mais uniforme. Alternativamente, a utilização do licor negro na etapa de impregnação permite o aproveitamento da alcalinidade residual deste para a neutralização dos ácidos da madeira e a introdução de um elevado teor de sulfureto nas aparas com claros benefícios para a velocidade de deslenhificação<sup>(166,169-170)</sup> – alguns autores sugerem também a adição de polissulfuretos nesta etapa<sup>(166,171)</sup>. Simultaneamente, o aproveitamento da entalpia desta corrente contribui para uma maior economia de energia.

A selectividade do cozimento (expressa pela viscosidade intrínseca da pasta para um determinado índice kappa) é também melhorada pela divisão do licor branco em duas correntes: uma com teor elevado de sulfidez, a ser introduzida no início do cozimento para minimizar a degradação dos polissacarídeos, e outra, com elevado teor de  $\text{OH}^-$ , mais a jusante<sup>(172)</sup>. Adicionalmente, a extracção frequente de licor negro durante o cozimento em paralelo com a introdução de licor fresco baixa o teor de sólidos no licor (que contém lenhina e polissacarídeos dissolvidos) possibilitando uma maior deslenhificação e, conseqüentemente, a utilização de temperaturas mais baixas de cozimento, o que proporciona maiores rendimentos e viscosidades. Também o aproveitamento da zona de lavagem para prosseguir a

deslenhificação, por utilização de licor em contracorrente a temperaturas próximas da temperatura de cozimento, permite diminuir a temperatura global do digestor sem prejudicar a produtividade.

Os cozimentos modificados potenciam, assim, a obtenção de pastas com menor teor de lenhina residual (índice kappa de 12 a 14 para folhosas e 18 a 20 para resinosas) com a simultânea preservação (ou até ligeiro aumento) do seu potencial de resistência e do rendimento<sup>(163,166,173)</sup> ao contrário do que acontece quando se aumentam simplesmente a carga de reagentes ou a temperatura ou o tempo de cozimento, como se discutirá na secção seguinte.

## 4.2 - Variáveis do Processo de Cozimento

Tanto o rendimento como as características químicas e físico-mecânicas das pastas produzidas num processo de cozimento são influenciados quer pelas variáveis inerentes à própria madeira, como se viu no Capítulo 3, quer pelas variáveis associadas ao processo de cozimento. Estas últimas integram as que estão relacionadas com a matéria prima (impregnação e dimensões das aparas), com o licor (razão licor/madeira, carga alcalina e índice de sulfureto) e com as condições operatórias do digestor (temperatura e tempo). Os parágrafos seguintes descrevem os efeitos destas variáveis na eficiência da deslenhificação e nas características das pastas.

Neste ponto, recomenda-se aos leitores menos familiarizados com a terminologia utilizada na indústria de pasta e papel, a leitura do Apêndice I onde se apresentam as definições adoptadas neste trabalho para a caracterização de um licor *kraft* (alcalinidade activa, alcalinidade efectiva, sulfidez, actividade, etc.), e onde se aborda também as causas da falta de unanimidade nesta matéria.

### A IMPREGNAÇÃO DAS APARAS

A uniformização dos processos de transferência de calor e massa é, como se disse na secção precedente, favorecida por uma boa impregnação inicial das aparas com o licor de cozimento e por uma eficiente circulação deste no digestor, que assegure que todas recebem a mesma quantidade de reagentes químicos durante o mesmo tempo e à mesma temperatura<sup>(20,161)</sup>. Na etapa de impregnação, o transporte dos reagentes químicos para o interior das aparas é efectuado essencialmente por dois mecanismos: a penetração do licor através dos espaços vazios da madeira e a difusão dos iões para os locais de reacção através das aparas saturadas de líquido<sup>(28)</sup>. A penetração do licor depende dos gradientes de pressão

hidrostática, e é influenciada pela distribuição de tamanhos de poros, pela temperatura (que facilita a expulsão do ar e diminui a viscosidade do licor) e pela humidade da madeira. Por outro lado, a difusão dos iões reagentes na madeira saturada de líquido é, como se sabe, controlada pelo gradiente de concentração destes iões entre o todo do licor e o interior da apara, pela área disponível para a transferência e pela temperatura (que condiciona a difusividade)<sup>(24)</sup>.

A anatomia da madeira é de primordial importância na penetração do licor. Por exemplo, nas folhosas, a penetração é, como se mencionou, facilitada na direcção longitudinal pela presença de vasos e na direcção radial pelos raios lenhosos; no entanto, dentro de uma mesma árvore, a penetração do licor é mais difícil na madeira do cerne, devido ao bloqueamento dos vasos, e no lenho final, em virtude do menor número e tamanho dos vasos – para a *E. globulus* nacional foi determinada uma porosidade (percentagem de espaços vazios) de 50 a 60%<sup>(40)</sup>.

O tempo que decorre entre o abate das árvores e a utilização das respectivas aparas é normalmente suficiente para que a humidade da madeira (inicialmente com 40-60%, base húmida<sup>(19)</sup>) diminua para valores de equilíbrio com a humidade atmosférica na zona de armazenamento, originando uma grande diversidade de valores de humidade nas aparas que alimentam o digestor (10 a 40%). Apesar da vantagem apresentada pela madeira seca no que diz respeito à deterioração biológica, a impregnação de aparas de madeira secas ao ar é frequentemente dificultada pela retenção de bolsas de ar no interior da apara<sup>(20,174)</sup>. De facto, ensaios efectuados com aparas de *E. globulus* secas em estufa resultaram em dificuldades acrescidas de deslenhificação<sup>(175)</sup>. Nos cozimentos descontínuos, o licor penetra nas aparas gradualmente à medida que a temperatura aumenta e o ar é expulso. A utilização de um processo de pré-vaporização seguida de imediato pela adição do licor conduziu à diminuição da percentagem de incozidos<sup>(164,176)</sup>. Com efeito, nos sistemas industriais contínuos, procede-se normalmente a uma pré-vaporização (figura 4.1) com o duplo objectivo de remover o ar do interior das aparas e uniformizar o seu teor de humidade. Deste modo, quando posteriormente se adiciona o licor, as aparas estão completamente saturadas (cerca de 60% de humidade, base húmida) e o mecanismo dominante de transferência de massa será pois a difusão. De notar que a temperatura não deve exceder os 120°C quer na pré-vaporização quer na impregnação, para evitar a hidrólise excessiva dos polissacarídeos bem como as reacções de condensação da lenhina que a tornariam mais difícil de remover<sup>(18,25)</sup>.

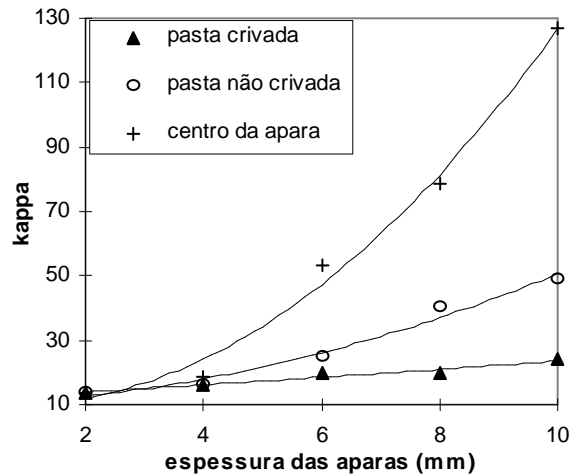
## DIMENSÕES DAS APARAS

Uma apara é normalmente caracterizada pelas suas dimensões – comprimento, largura e espessura – referindo-se o comprimento à dimensão na direcção longitudinal da

fibra. As dimensões das aparas devem ser escolhidas por forma a permitirem que os iões reagentes ( $\text{OH}^-$  e  $\text{HS}^-$ ) se difundam rapidamente no seu interior dando origem a cozimentos uniformes. Estudos realizados sobre difusão de solutos em madeira saturada, imersa em soluções aquosas neutras, mostraram que a resistência à transferência de massa por difusão não é igual nas três direcções das aparas<sup>(20,24-25)</sup>. De facto, a área disponível para difusão na direcção das fibras (longitudinal) é muito maior que nas direcções transversais, devido, no caso das folhosas, à existência de vasos (figura 3.3). Contudo, em soluções fortemente alcalinas, como os licores *kraft*, verifica-se que a velocidade de difusão na direcção longitudinal permanece constante e independente do pH, enquanto nas outras direcções se verifica um acentuado aumento para valores de pH superiores a 12 (que são os vigentes num cozimento normal). Este facto, como se descreverá mais adiante (secção 4.3), é devido ao inchaço da parede celular, provocado por solvatação, e à dissolução de parte dos componentes celulares logo nos instantes iniciais. Nestas condições, os valores da velocidade de difusão nas três direcções aproximam-se, pelo que o caminho mais curto, que corresponde à espessura da apara, passa a ser a dimensão crítica para processos alcalinos.

É, no entanto, de sublinhar que paralelamente à difusão ocorre a reacção de deslenhificação que, se por um lado facilita a transferência de massa, uma vez que aumenta o gradiente de concentrações, por outro, consome reagentes. Se o pH no interior da apara descer abaixo de 12, a velocidade de difusão na direcção transversal torna-se, como foi referido, mais reduzida e a reacção prosseguirá mais lentamente nestes pontos. Como resultado, a deslenhificação não será uniforme em toda a apara. Para contornar este problema será necessário utilizar uma concentração de reagentes mínima, que assegure uma velocidade de difusão superior à velocidade de reacção, mantendo assim o valor de pH no centro da apara sempre acima daquele nível. Para aparas mais espessas a concentração do licor terá de ser obviamente maior para se obter o mesmo nível de deslenhificação.

Para além disto, há ainda a considerar o facto de as aparas industriais não terem uma espessura única mas apresentarem uma distribuição de espessuras (mais ou menos alargada). Assim, para a mesma concentração de reagentes, as aparas mais espessas não serão completamente cozidas, enquanto as mais finas sê-lo-ão em demasia. As primeiras terão, por isso, uma maior percentagem de incozidos (que são rejeitados na crivagem) e, em contrapartida, as últimas apresentarão uma maior degradação de polissacarídeos. Deste modo, as pastas apresentarão distribuições não uniformes do conteúdo de lenhina nas fibras (figura 4.4), e, conseqüentemente, propriedades de resistência e rendimentos mais baixos, conjuntamente com maior quantidade de incozidos, do que as pastas cozidas uniformemente<sup>(20,162)</sup>.

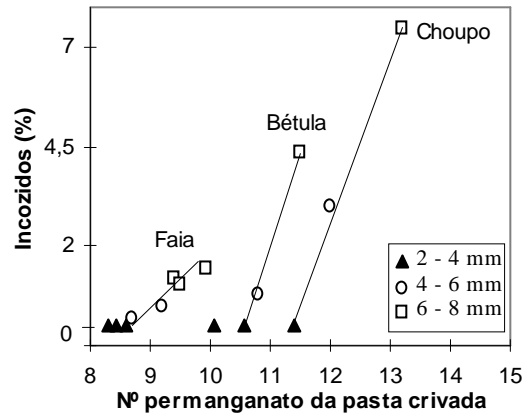


**Figura 4.4** - Índice kappa (proporcional ao teor de lenhina) em função da espessura das aparas de madeira de pinho<sup>(162)</sup>.

Destas considerações facilmente se deduz que a optimização da espessura não é um problema simples. Este problema é agravado pelo facto de a espessura óptima da apara não depender só da concentração de reagentes, como já foi analisado, mas também da temperatura de cozimento, porquanto as velocidades de reacção e de difusão são influenciadas por esta variável<sup>(177)</sup>. A este propósito, é de referir que a temperatura influencia muito mais a velocidade de deslenhificação do que a de difusão<sup>(25)</sup>. Assim, para temperaturas mais elevadas dever-se-ão utilizar menores espessuras para evitar o sobrecozimento da parte externa das aparas em relação ao subcozimento da parte interna, para o mesmo nível de deslenhificação e de incozidos<sup>(25)</sup>.

Para finalizar importa ainda referir que a espessura óptima é também função da espécie de madeira utilizada no cozimento. Como o gráfico da figura 4.5 mostra, o aumento da percentagem de incozidos com a espessura da apara depende acentuadamente da espécie em questão. Para folhosas, recomendam-se espessuras inferiores a 8 ou, preferencialmente, a 6 mm, consoante a maior ou menor facilidade de deslenhificação da espécie<sup>(18,178)</sup>. (Para eucalipto tem sido sugerido o valor de 6mm para a espessura máxima das aparas<sup>(18)</sup>). Por outro lado, a utilização de aparas com espessuras demasiado pequenas (abaixo de 2 mm) dá origem a pastas de baixa qualidade mecânica, a qual resulta do facto de estas aparas serem normalmente obtidas à custa da redução do seu comprimento, e conseqüentemente incorporarem uma maior percentagem de fibras cortadas. Além disso, as aparas com dimensões muito pequenas (incluindo serradura) dificultam a circulação do licor de cozimento no digestor, reduzindo a homogeneização e piorando as propriedades da pasta final<sup>(20,25)</sup>.





**Figura 4.5** - Percentagem de incozidos (base madeira) em função do número de permanganato (proporcional ao teor de lenhina) de pastas, para diferentes espécies de folhosas e espessuras de aparas<sup>(178)</sup>.

Em conclusão, a gama de espessuras das aparas deve ser otimizada para cada espécie tendo em conta a concentração de reagentes químicos e a temperatura do cozimento – normalmente é o resultado de um balanço entre a velocidade de difusão e a velocidade da reacção de deslenhificação<sup>(20)</sup>.

### RAZÃO LICOR/MADEIRA

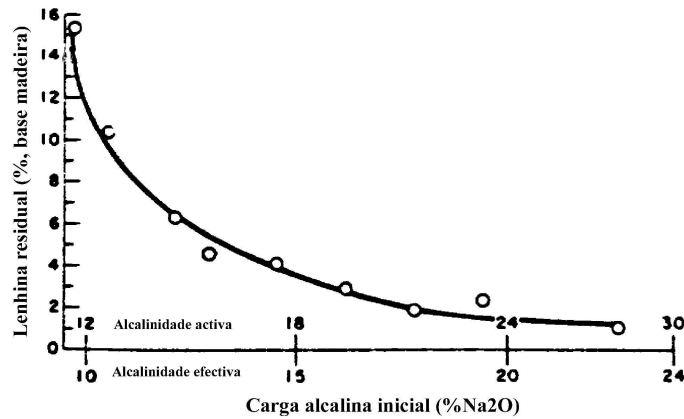
A proporção entre a quantidade de licor e de madeira no digestor é estabelecida em função do grau de empacotamento das aparas e das dimensões do digestor<sup>(25)</sup>. Na verdade, valores muito baixos não permitem uma completa impregnação das aparas nem quantidade suficiente de licor disponível para circulação<sup>(20,25)</sup>. Por outro lado, o aumento do hidromódulo por incremento da quantidade do licor pode ser efectuado por duas maneiras distintas: mantendo a concentração do licor, o que implica um aumento de carga alcalina (massa de compostos de sódio activos/massa seca de aparas, Apêndice I), ou, ao invés, mantendo a carga alcalina, o que implica a utilização de licor mais diluído. Neste último caso a concentração dos reagentes diminui provocando uma diminuição da velocidade de reacção, que terá de ser compensada com temperaturas ou tempos de cozimento mais elevados – é no entanto necessário garantir sempre uma concentração mínima de forma a manter o pH superior a 12 até ao final do cozimento. Como se verá a seguir, o aumento excessivo da carga alcalina é de evitar porquanto origina uma diminuição do rendimento e da viscosidade da pasta para um mesmo grau de deslenhificação<sup>(179)</sup>. Na indústria, a razão licor/madeira toma valores típicos entre 3,5 a 4 litros por kilograma de madeira<sup>(19,25)</sup>.

## CARGA ALCALINA

Fixando a relação licor/madeira, a concentração de reagentes determina a carga alcalina a aplicar, e *vice-versa*, sendo uma facilmente calculada a partir do conhecimento da outra. O valor desta carga depende do tipo de madeira, das dimensões das aparas (especialmente a espessura, como já se discutiu), do grau de deslenhificação que se pretende atingir e das restantes condições de cozimento (temperatura, tempo e sulfidez do licor).

Para folhosas, a carga alcalina activa mínima para haver separação das fibras sem recurso a energia mecânica (correspondente a rendimentos entre 50 a 55%) é da ordem dos 13 a 14% como  $\text{Na}_2\text{O}$ <sup>(18,20,25)</sup>. Assim, utilizando cargas abaixo deste nível, a madeira não é suficientemente cozida e os rendimentos em pasta depurada são insatisfatórios, mesmo para tempos de reacção longos<sup>(18)</sup>. Na prática, utiliza-se um ligeiro excesso relativamente ao mínimo requerido, de forma a que a carga alcalina residual (após o cozimento) seja suficiente para manter o pH acima de 12 pelas razões já expostas e ainda para evitar a redeposição na superfície da fibra de fragmentos de lenhina anteriormente dissolvidos. Para o eucalipto, os níveis geralmente utilizados de alcalinidade activa variam entre 14 e 21%<sup>(132,165,180-182)</sup> (respectivamente 12 e 17% de alcalinidade efectiva a 30% de sulfidez) a que corresponde uma concentração inicial de 40 a 60g/l (como  $\text{Na}_2\text{O}$ ), no pressuposto que a razão licor/madeira é 3,5.

A utilização de cargas alcalinas mais elevadas faz aumentar a velocidade de deslenhificação (para uma dada temperatura de reacção), como se pode observar na figura 4.6, obtendo-se assim menores índices kappa para um mesmo tempo de reacção. No entanto, o aumento da velocidade de deslenhificação é, em geral, acompanhado de um decréscimo no rendimento e nas propriedades de resistência da pasta, devido à degradação da celulose e, principalmente, das hemiceluloses, piorando a capacidade de ligação entre fibras<sup>(25,27,81,90,182-184)</sup>, apesar de nalguns trabalhos se notar um aumento no índice de rasgamento<sup>(183)</sup>. Além do mais, cargas alcalinas demasiado elevadas (superiores a 21%), originam uma forte despolimerização da celulose e conseqüentemente reduções apreciáveis da viscosidade intrínseca sem que isso corresponda necessariamente a uma redução sensível do conteúdo de lenhina residual na pasta (Fig. 4.6)<sup>(20)</sup>. Em qualquer caso, para manter o índice kappa final num determinado valor, o aumento da carga alcalina implica a manipulação da temperatura e/ou do tempo de reacção, obviamente para valores inferiores. Mesmo assim, a proporção dos polissacarídeos na pasta é alterada, sendo referidos significativos decréscimos no teor de xilanas<sup>(183)</sup>. Conclui-se portanto que o aumento da carga alcalina reduz sempre a selectividade da deslenhificação.



**Figura 4.6** – Teor de lenhina remanescente em função da carga alcalina aplicada<sup>(20)</sup>.

Para além das vantagens e desvantagens já mencionadas, há que acrescentar que as pastas provenientes da utilização de elevadas cargas alcalinas possuem maior reflectância ('brancura') e menor quantidade de material incozido (caso as espessuras das aparas sejam adequadas)<sup>(20,183)</sup>.

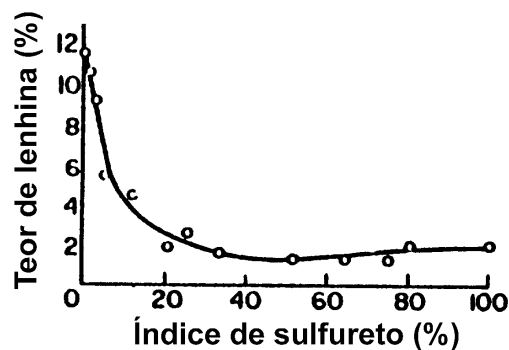
## ÍNDICE DE SULFURETO

Como se disse atrás, o processo ao sulfato difere do processo à soda porque no licor do primeiro se utiliza sulfureto de sódio, para além de hidróxido de sódio. O teor de sulfureto no licor é vulgarmente expresso através do respectivo índice de sulfureto, ou sulfidez (percentagem de sulfureto de sódio relativamente à carga alcalina activa, ver Apêndice I), visto este ter a vantagem de ser independente do hidromódulo utilizado.

A presença de sulfureto de sódio no licor acelera a deslenhificação o que permite utilizar condições menos drásticas no cozimento (redução da temperatura, do tempo e/ou da carga alcalina). Desta forma, atinge-se o mesmo nível de lenhina residual com menor degradação do material celulósico, pelo que este processo de deslenhificação se torna mais selectivo do que o processo à soda, com o consequente aumento do rendimento, da viscosidade e da resistência da pasta<sup>(20,25,165,184-187)</sup>. De salientar que o principal papel do sulfureto é o de aumentar a reactividade da lenhina, promovendo a sua dissolução e tornando-a menos condensada no final do cozimento, e não o de proteger os polissacarídeos, cujas reacções de degradação e dissolução são praticamente independentes do conteúdo de sulfureto no licor<sup>(19,25,188)</sup>, como se verá mais adiante.

Apesar dos efeitos benéficos descritos, a quantidade de sulfureto a utilizar tem sido matéria de discussão. Conforme ilustrado na figura 4.7, a influência benéfica da presença de

sulfureto na deslenhificação, em condições de carga alcalina efectiva constante, faz-se sentir em toda a gama de sulfidez. Como se vê, quando presente em baixas percentagens (inferior a 10%), o efeito do aumento do índice de sulfureto na deslenhificação é bastante acentuado, mas os acréscimos na sulfidez a partir de 20% resultam em benefícios pequenos ou até nulos<sup>(19,183,185-186,189-191)</sup>. Adicionalmente, os incrementos na resistência da pasta são também pequenos acima deste valor, embora a 'brancura' da pasta aumente continuamente com a sulfidez<sup>(20)</sup>. Assim, é geralmente citado um limite superior de 35% para a sulfidez de um licor kraft no cozimento de folhosas, apesar desse valor poder variar com a espécie<sup>(19)</sup>.



**Figura 4.7** - Efeito da sulfidez no cozimento de aparas de uma resinosa (*Douglas fir*): temperatura de cozimento - 170°C, tempo a esta temperatura - 1,5h, carga alcalina efectiva constante de 15,5% (como Na<sub>2</sub>O)<sup>(19)</sup>.

O valor limite da sulfidez do licor, a partir do qual não se registam efeitos significativos do aumento do índice de sulfureto, diminui à medida que a temperatura e/ou a carga alcalina aumenta; por outras palavras, quando estas variáveis são elevadas, os efeitos benéficos da utilização do sulfureto são completamente mascarados pelas condições drásticas utilizadas<sup>(20,187)</sup>. Por isso, dever-se-á usar uma carga alcalina próxima (embora superior) do mínimo necessário para um cozimento adequado, bem como temperaturas moderadas, a fim de tirar o maior partido da utilização do sulfureto<sup>(20)</sup>.

Uma outra abordagem para analisar o efeito da sulfidez consiste em avaliar a evolução das características das pastas com o aumento desta variável para um determinado grau de deslenhificação. Nestas condições, o aumento da sulfidez até cerca de 30% permite diminuir o tempo de cozimento com o consequente aumento da viscosidade intrínseca da pasta<sup>(191)</sup> e do rendimento<sup>(170)</sup>. Sendo o aumento do índice de sulfureto efectuado em condições de carga alcalina constante (o que corresponde a uma progressiva diminuição de carga alcalina efectiva), acima de aproximadamente 30% de sulfidez a velocidade de cozimento bem como a

selectividade diminuem devido, principalmente, a um nível de carga alcalina efectiva insuficiente<sup>(20,170)</sup>.

Nos cozimentos ao sulfato industriais são geralmente utilizados índices de sulfureto entre 20 e 30%. Porém, Sondell<sup>(192)</sup> efectuou um estudo económico englobando o consumo de energia, madeira, reagentes de cozimento e de branqueio e a produção de energia, para a mesma produção de pasta kraft branqueada de abeto, encontrando o valor de 40% como o melhor nível de sulfidez. Estas discrepâncias são todavia admissíveis dado que o nível óptimo de sulfidez depende de diversos factores como o tipo de madeira, as condições de cozimento e os custos na recuperação do licor negro (licores com maior sulfidez, mantendo a carga alcalina efectiva, reduzem os custos de caustificação mas é maior a carga inorgânica a circular no sistema)<sup>(20,193)</sup>.

Apesar do efeito do índice de sulfureto ter sido tema de vários trabalhos integrando diversas espécies de madeira<sup>(20,156,170,182,190)</sup>, estudos sistemáticos sobre a *E. globulus* são praticamente inexistentes<sup>(57,132,165)</sup>.

## TEMPO E TEMPERATURA DE COZIMENTO

Um ciclo de cozimento descontínuo consiste, no que diz respeito à temperatura, em dois períodos distintos: um, inicial, onde ocorre a subida de temperatura (rampa de aquecimento), o outro, subsequente, onde se dá o cozimento propriamente dito, que corresponde a um período de temperatura constante (patamar) e igual à máxima atingida na rampa. A escolha da temperatura e da duração do cozimento depende da espécie de madeira e das restantes condições de operação, nomeadamente a concentração dos reagentes. A nível industrial, as reacções de deslenhificação têm início a temperaturas da ordem de 140°C; temperaturas superiores a 180°C requerem a utilização de aparas com espessuras reduzidas, conforme descrito, e provocam degradações severas no material celulósico, originando perdas de rendimento e de resistências das pastas substanciais<sup>(20,24)</sup>. Temperaturas inferiores a 155°C implicam, por outro lado, tempos de cozimentos demasiado longos e/ou cargas alcalinas elevadas para atingir o mesmo nível de deslenhificação. Estudos realizados com *E. urophylla*<sup>(18)</sup> permitem afirmar que se obtêm pastas com rendimentos e resistências mais elevados quando a deslenhificação é conduzida a temperaturas baixas (~160°C) por tempos mais longos do que quando se utilizam temperaturas mais elevadas e tempos mais curtos.

As variáveis tempo e temperatura são, como se vê, interdependentes, porém o seu efeito combinado pode ser expresso por meio de uma só variável – o factor H. Vroom<sup>(20,194)</sup>, baseado na equação de Arrhenius, definiu o factor H como:

$$H = \int_0^t \frac{K}{K_{373}} dt = \int_0^t e^{-\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{373} \right)} dt \quad (4.1)$$

onde,  $E_a$  é a energia de activação da reacção de deslenhificação,  $R$  a constante dos gases perfeitos,  $T$  a temperatura absoluta,  $K$  a constante cinética da velocidade de deslenhificação e  $t$  o tempo. Fixando, arbitrariamente, o valor unitário para a constante cinética a 100°C ( $K_{373}$ ) e conhecida a energia de activação, a constante cinética relativa pode ser calculada a qualquer temperatura. Para coníferas foi encontrado<sup>(20)</sup> o valor médio de 134 kJ/mol para a energia de activação e para o cozimento à soda da *E. regnans* australiana um valor próximo (132 kJ/mol<sup>(195)</sup>). Tomando como base o primeiro, a Eq. 4.1 reduz-se a:

$$H = \int_0^t e^{\left( 43,2 - \frac{16113}{T} \right)} dt \quad (4.2)$$

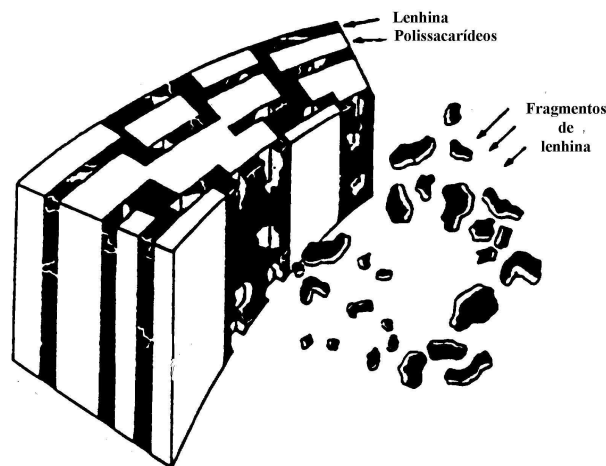
A utilidade do factor  $H$  prende-se com o facto de, mantendo as restantes condições de cozimento e para atingir um mesmo nível de deslenhificação, poder efectuar-se diferentes combinações das variáveis temperatura e tempo (aumentando a primeira e diminuindo a segunda, ou *vice-versa*), desde que o valor do factor  $H$  permaneça constante. Por exemplo, um aumento de 8°C na temperatura provoca a duplicação da velocidade de deslenhificação pelo que a duração do cozimento terá de diminuir para metade. Se, pelo contrário, o factor  $H$  aumentar, por aumento do tempo ou da temperatura, o conteúdo de lenhina na pasta será, obviamente, mais baixo. Contudo, certos trabalhos mostraram que, para um mesmo valor do factor  $H$ , algumas características da pasta (como o índice kappa e o rendimento) são diferentes, indicando que estas respondem de maneira distinta a variações na temperatura ou no tempo de cozimento<sup>(196)</sup>. Por isso o conceito de factor  $H$  deve usar-se com alguma precaução<sup>(20,196-197,182)</sup>.

### 4.3 - Acção do Licor sobre os Constituintes da Madeira

Durante o processo de cozimento (incluindo a impregnação e o período de aquecimento) os compostos inorgânicos reagem com os constituintes da madeira, em maior ou menor extensão, consoante a concentração e a temperatura do licor.

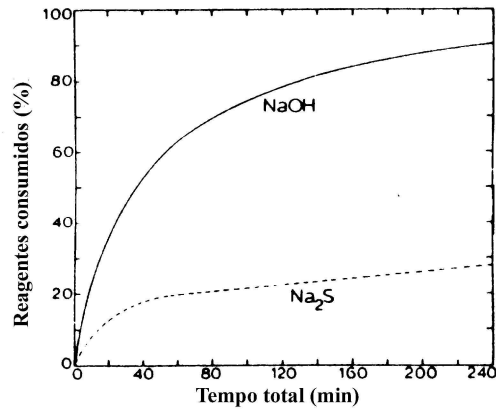
Pelo que foi dito sobre a ultra-estrutura da madeira (figura 3.5), pode facilmente deduzir-se que para as fibras se separarem umas das outras é necessário remover quimicamente os componentes da lamela média. Esta camada é essencialmente formada por lenhina, pelo que as reacções desta com os componentes do licor são decisivas para o sucesso de um cozimento. Apesar da concentração de lenhina ser mais alta na lamela média, é na parede celular (devido à sua maior espessura) que se encontra a maior quantidade absoluta de lenhina, a qual é também removida ao longo do cozimento (figura 4.8). Na verdade, durante o

processo de deslenhificação, a lenhina da parede secundária é a primeira a ser eliminada e só quando se atinge cerca de 50% da deslenhificação se inicia a remoção da lenhina da lamela média<sup>(25)</sup>. Este efeito topoquímico não está ainda completamente esclarecido mas parece ser consequência das diferentes características químicas das lenhinas e/ou do aumento do tamanho dos poros da parede celular provocado pela rápida dissolução de parte das hemiceluloses nas primeiras etapas do cozimento (figura 4.8)<sup>(25,74)</sup>.



**Figura 4.8** - Efeito da remoção dos constituintes da parede celular no aumento da sua porosidade<sup>(47,74)</sup>.

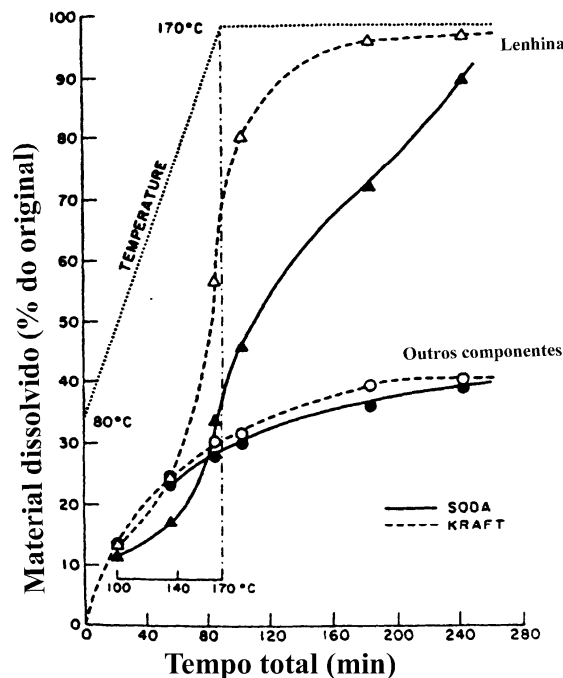
Contudo, se, por um lado, a remoção de hemiceluloses e de lenhina favorece a difusão de reagentes para o interior da parede das fibras e conseqüentemente o acesso destes à lamela média, provoca, por outro, alterações estruturais que vão afectar a resistência intrínseca e conformabilidade das fibras. Além disso, as reacções dos polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) localizados principalmente na parede secundária das células têm um efeito acentuado no rendimento e nas características da pasta (como na viscosidade intrínseca e nas propriedades físico-mecânicas), assim como no consumo de reagentes alcalinos. Como se pode ver na figura 4.9, no início do ciclo de cozimento, ou seja, logo após o contacto das aparas com o licor, verifica-se um consumo acentuado de reagentes, particularmente de OH<sup>-</sup>. Da alcalinidade efectiva consumida, apenas 20 a 25% é que é realmente utilizada na degradação e posterior dissolução dos fragmentos da lenhina, enquanto a restante é utilizada na solubilização de alguns hidratos de carbono mais facilmente removíveis (amidos, pectinas e parte das glucomananas), na neutralização dos ácidos orgânicos formados nas reacções de degradação dos polissacarídeos, nas reacções com os extractáveis (que são removidos na sua quase totalidade), na neutralização dos grupos acetilo e formilo presentes na madeira e uma ínfima parte é adsorvida nas fibras<sup>(20,25,172,197-199)</sup>.



**Figura 4.9** - Consumo de reagentes no cozimento ao sulfato em função do tempo<sup>(25)</sup>.

O consumo de sulfureto de sódio é pequeno, comparativamente ao de OH<sup>-</sup> (Fig. 4.9), ocorrendo essencialmente no início do cozimento como resultado do mecanismo da sua reacção com a lenhina, conforme se descreverá mais adiante.

Embora a madeira possa ser deslenhificada apenas com hidróxido de sódio, a presença de sulfureto acelera a reacção, como se referiu anteriormente. Este efeito está bem ilustrado no gráfico da figura 4.10, no qual se confronta os processos à soda e ao sulfato, onde



**Figura 4.10** - Dissolução da lenhina e dos restantes componentes da madeira de abeto (resinosa) durante os processos à soda e ao sulfato (com 30% de índice de sulfureto); alcalinidade efectiva inicial de 42g/l como Na<sub>2</sub>O<sup>(20)</sup>.

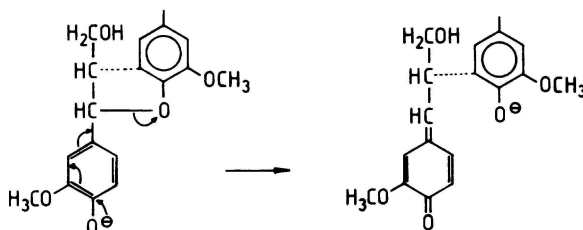




As reacções de degradação da lenhina têm sido estudadas, nomeadamente por Gierer, usando compostos modelo. Visto que as variantes fenólicas e não fenólicas do derivado de fenilpropano (figura 3.10) se comportam de forma diferente é usual distinguir as reacções envolvendo umas e outras. (É de sublinhar que, na madeira, a maior parte das unidades constituintes da estrutura da lenhina são do tipo ‘não fenólicas’ – Fig. 3.11). Assim, as reacções de deslenhificação mais prováveis no cozimento ao sulfato são as seguintes<sup>(20,24-25,28,83,199-200)</sup>.

### 1. Estruturas contendo grupos fenólicos livres

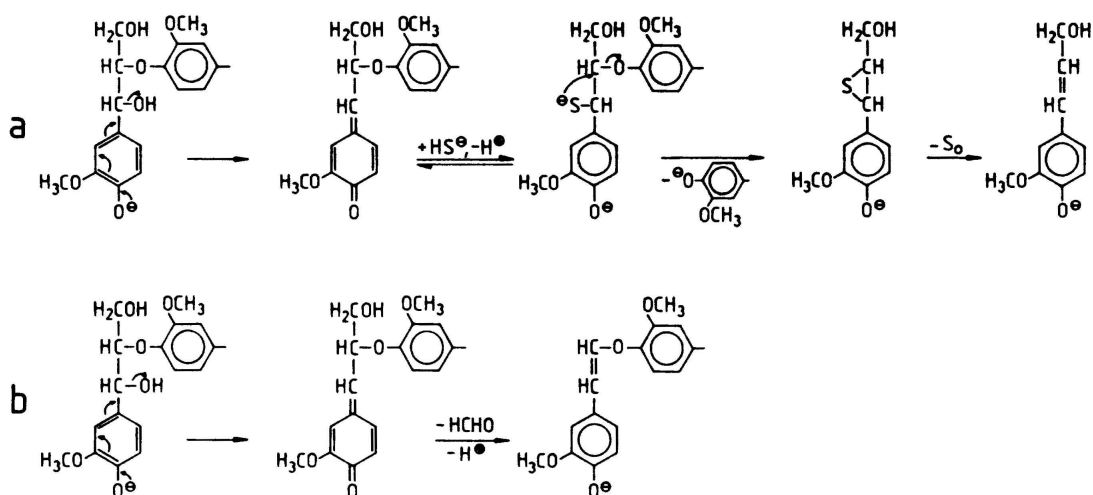
- i) ruptura das ligações  $\alpha$ -aril-éter (figura 4.12), com formação de novas unidades fenólicas susceptíveis de outras reacções degradativas, cuja velocidade de reacção é independente da concentração de  $\text{OH}^-$  e de  $\text{HS}^-$ , desde que a alcalinidade seja suficiente para ionizar os grupos fenólicos. Dada a relativa facilidade com que estas ligações são quebradas, uma fracção de lenhina pouco condensada, principalmente constituída por núcleos guaiacilo, é rapidamente dissolvida no licor antes de se atingir  $110^\circ\text{C}$ <sup>(84)</sup>.



**Figura 4.12** - Mecanismo da reacção de ruptura da ligação  $\alpha$ -aril-éter em unidades fenólicas. A fragmentação em unidades separadas só é possível na ausência da ligação adicional  $\beta$ -arilo<sup>(24,28)</sup>.

- ii) ruptura das ligações  $\beta$ -aril-éter (figura 4.13), entre  $110$  e  $140^\circ\text{C}$ , a qual, segundo Chiang *et al.*<sup>(84)</sup>, é facilitada pelo envolvimento de núcleos seringilo; esta reacção envolve a formação de um composto intermédio quinóide após a eliminação do substituinte no carbono  $\alpha$ . As reacções subsequentes dependem da existência ou não de sulfureto – na sua presença, a clivagem da referida ligação é mais rápida e extensivamente consumada (por adição nucleofílica) com a formação de um epissulfureto (tiolenhina), por ligação intramolecular do ião  $\text{S}^-$ , deslocando o grupo aromático ligado ao carbono  $\beta$ ; posteriormente é libertada uma molécula de enxofre, o que explica o pequeno consumo de sulfureto do licor *kraft* (Fig. 4.9), bem como o seu baixo teor encontrado nas lenhinas. A extensiva degradação da lenhina por este licor explica também a presença de lenhina mais fragmentada no licor negro *kraft* comparativamente às lenhinas sódicas<sup>(24-25,28,</sup>

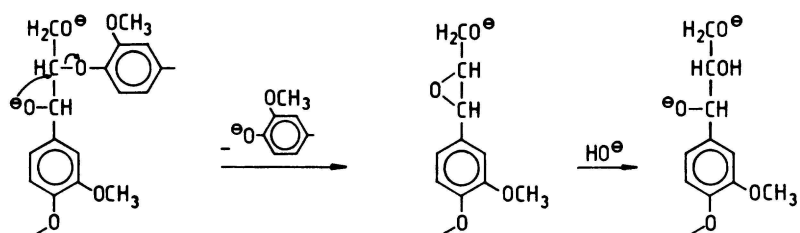
<sup>203-204</sup>). Adicionalmente, Gierer<sup>(200)</sup> sugere que o enxofre libertado estabiliza os polissacarídeos reagindo com o terminal redutor e voltando à forma reduzida HS<sup>-</sup>. Ainda segundo Gelerstedt<sup>(81)</sup>, as estruturas que incluem núcleos seringilo não necessitam da presença de HS<sup>-</sup> para quebrar a ligação β-aryl-éter, ao invés das estruturas que contêm núcleos guaiacilo (ilustradas na figura 4.13a)), não sendo por isso a sulfidez tão importante para a velocidade de deslenhificação das folhosas como o é para as resinosas.



**Figura 4.13** - Mecanismo da reacção de ruptura da ligação β-aryl-éter em unidades fenólicas: (a) no cozimento ao sulfato; (b) no cozimento à soda<sup>(28)</sup>.

## 2. Estruturas contendo unidades não-fenólicas

- i) ao contrário do que se passa nas estruturas fenólicas, as ligações α-aryl-éter nas estruturas ‘não fenólicas’ são mais estáveis;
- ii) a ruptura das ligações β-aryl-éter (figura 4.14), promovida pela ionização dos grupos OH vizinhos, gera novas unidades fenólicas e fragmentos de menor peso molecular, processo que é determinante na fragmentação da lenhina. Esta reacção requer condições relativamente drásticas de alcalinidade e temperatura sendo, contudo, independente da presença de sulfureto. De referir que a produção de novos grupos fenólicos aumenta a solubilidade dos fragmentos mas só a posterior degradação destes por ataque nucleófilo (1.ii) permite a sua completa dissolução.

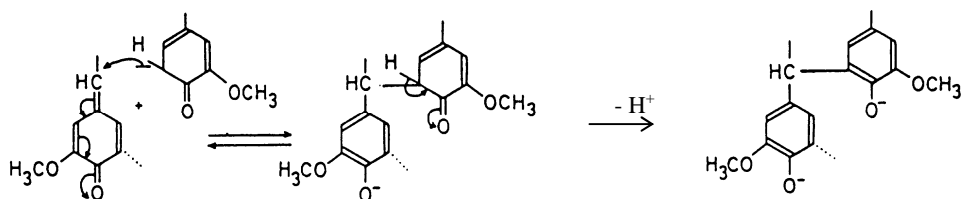


**Figura 4.14** - Mecanismo da reacção de ruptura da ligação  $\beta$ -aril-éter em unidades não-fenólicas<sup>(28)</sup>.

Como consequência da clivagem progressiva das ligações  $\beta$ -O-4, fenólicas e não fenólicas, o teor de grupos hidroxilo fenólicos aumenta embora no computo geral diminua devido ao progressivo aumento da dissolução da lenhina<sup>(204)</sup>. O mesmo se passa com os grupos carboxilo na lenhina que se formam continuamente no decorrer da deslenhificação<sup>(205-206)</sup>.

A par das reacções acima apresentadas, ocorrem reacções de desmetilação da lenhina (ataque ao carbono do grupo metoxilo) pelo ião hidrogenossulfureto, particularmente nas unidades seringílicas, formando compostos voláteis de enxofre na forma reduzida, como os metilmercaptanos, sulfuretos de dimetilo e dissulfuretos de dimetilo<sup>(24-25,28,81,200)</sup>, responsáveis pelos odores emanados no processo ao sulfato.

Durante o cozimento da madeira, as reacções de fragmentação da lenhina são acompanhadas por reacções de competição, como as reacções de condensação<sup>(81,83-84,199-200,205,207)</sup>. De facto, os agentes nucleófilos presentes no licor ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$ ), responsáveis directos pela reacção de deslenhificação, têm de competir com os nucleófilos internos (carbaniões) nas reacções de adição às estruturas quinóides (figura 4.15). Devido à reversibilidade do passo de adição, o resultado final desta competição é dependente não só da nucleofilicidade das espécies químicas envolvidas mas também da capacidade dos produtos de reacção sofrerem reacções irreversíveis subsequentes<sup>(83,200)</sup>. Também o formaldeído, resultante da degradação da unidade lateral de fenilpropano por libertação do carbono  $\gamma$ , constitui outro possível agente promotor de reacções de condensação entre carbaniões com estruturas fenólicas dando origem a pontes de difenilmetano<sup>(207-208)</sup>. Como se pode ver na



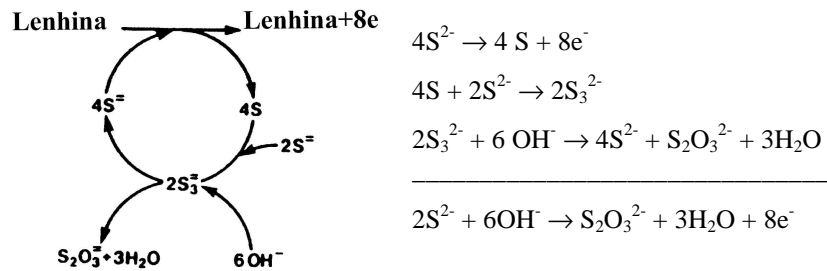
**Figura 4.15** – Exemplo de uma reacção de condensação entre um derivado da quinona e um carbanião proveniente de uma unidade fenólica<sup>(200)</sup>.

figura 4.13, a produção de formaldeído ocorre essencialmente no processo à soda podendo ser uma das causas da menor velocidade da reacção de deslenhificação e do maior teor de lenhina residual condensada comparativamente ao processo ao sulfato<sup>(207)</sup>. No caso particular dos produtos de condensação envolvendo os núcleos seringilo, não há necessidade da sua clivagem posterior visto serem, segundo alguns autores<sup>(84)</sup>, solúveis em soluções alcalinas a temperaturas superiores a 160°C. Pelo contrário, foi observado por Chiang *et al.*<sup>(84)</sup> que as estruturas de difenilmetano envolvendo núcleos do tipo guaiacilo são insolúveis nestas condições, constituindo 66% da lenhina residual no final do cozimento. É no entanto de salientar que as estruturas condensadas de lenhina podem existir *a priori* na madeira, sobrevivendo ao processo de deslenhificação. Em qualquer dos casos, o prolongamento do tempo de cozimento produz sempre um enriquecimento da pasta em lenhina mais condensada<sup>(205)</sup>.

Como se disse, as reacções indesejáveis de condensação dificultam a deslenhificação essencialmente porque poderão dar origem a produtos de maior peso molecular, insolúveis e resistentes a posterior cisão alcalina<sup>(205)</sup>. Nas lenhinas de folhosas, que contêm grupos seringilo, é provavelmente menor a ocorrência destas reacções visto o carbono C-5 da unidade fenólica se encontrar ligado a um grupo O-metilo.

O mecanismo proposto na figura 4.13a) para a clivagem das ligações  $\beta$ -aril-éter pressupõe a introdução de  $\text{HS}^-$  por adição nucleófila às estruturas quinóides. O diferente comportamento destas estruturas em relação aos iões  $\text{OH}^-$  e  $\text{HS}^-$  explica o efeito benéfico do  $\text{HS}^-$  na velocidade e extensão da reacção de deslenhificação. Além disso, o facto das reacções de condensação envolverem as estruturas quinóides e os fenolatos (ou até os aniões provenientes dos hidratos de carbono) serem mais lentas do que as reacções de fragmentação da lenhina por acção do sulfureto levaram alguns autores a sugerir que os iões  $\text{HS}^-$  não evitam mas retardam as reacções de condensação<sup>(83)</sup>. Contudo, o papel exacto do sulfureto no processo ao sulfato tem sido como se passa a descrever, de algum modo controverso<sup>(25-209)</sup>. Nas décadas de 50-60 argumentava-se que o sulfureto, ou o hidrogenossulfureto, actuava como estabilizador dos aniões formados durante os processos de hidrólise alcalina, bloqueando a recondensação dos diferentes fragmentos de lenhina<sup>(209)</sup>. Mais tarde, atribuiu-se ao hidrogenossulfureto uma acção catalisadora da deslenhificação como agente nucleófilo, sendo o  $\text{HS}^-$  regenerado a temperaturas elevadas após a formação de tiolenhinas a temperaturas mais baixas<sup>(209)</sup>. Em oposição a esta teoria, cientistas soviéticos postularam a participação desta espécie química em reacções de oxidação-redução<sup>(209)</sup>. Assim, o sulfureto seria oxidado a enxofre, ou até a tiosulfato, com a conseqüente redução da lenhina. Por sua vez, Fleming *et al.*<sup>(209)</sup> propuseram o esquema redox apresentado na figura 4.16 que engloba o mecanismo redox proposto pelos soviéticos e o mecanismo proposto por Gierer, ou seja, após oxidação do sulfureto a enxofre com a conseqüente redução da lenhina, o enxofre reage com mais sulfureto formando polissulfureto; nas condições alcalinas e nas temperaturas usadas no

cozimento ao sulfato, o polissulfureto decompõe-se em sulfureto e tiosulfato. Esta teoria é considerada pelos seus autores como sendo consistente com os resultados obtidos em compostos modelo de lenhina (figura 4.13), onde o sulfureto tem o duplo papel de agente nucleófilo e de agente redutor<sup>(25-209)</sup>.



**Figura 4.16** - Esquema das reacções de oxidação-redução proposto por Fleming<sup>(209)</sup> para o cozimento kraft.

Como se mostrou, não há consenso quanto a esta matéria que continua a ser tema de vários trabalhos<sup>(185,202)</sup>.

## REACÇÕES DOS POLISSACARÍDEOS EM MEIO ALCALINO

Cada família de polissacarídeos existentes na madeira exhibe uma distribuição de polímeros que diferem entre si no grau de polimerização, ramificação e razão entre os açúcares seus constituintes. Para além destes factores, a acção do licor kraft sobre estes polímeros depende da sua localização, cristalinidade e acessibilidade na parede da fibra, bem como do pH, da concentração e da temperatura do meio, dando origem a reacções complexas das quais se salientam<sup>(19,25,28,65)</sup>:

- a solvatação da parede das células;
- a solubilização de compostos de baixo peso molecular;
- a hidrólise dos grupos acetilo das xilanas;
- a cisão da ligação glicosídica terminal ou reacção de descasque (*peeling*);
- a reacção de estabilização (*stopping*);
- a hidrólise de ligações glicosídicas (não terminais) - despolimerização;
- a degradação dos diferentes fragmentos dissolvidos.

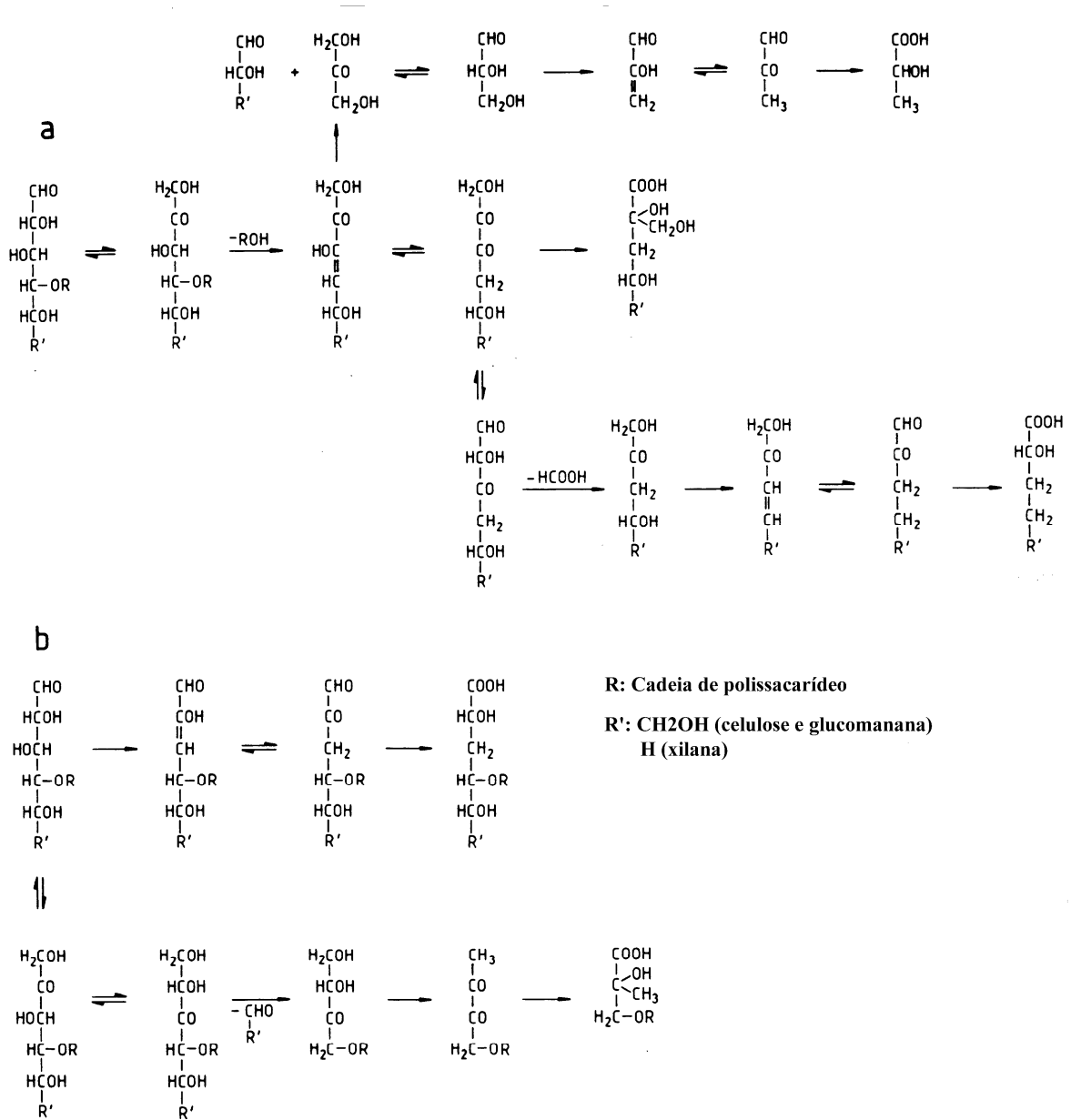
No contacto inicial entre o licor e as aparas ocorre a solvatação dos grupos hidroxilo e carboxilo dos polissacarídeos, destruindo-se grande parte das ligações de hidrogénio existentes entre os grupos hidroxilo da celulose, principalmente nas regiões amorfas<sup>(20,25,59)</sup>. Assim, a solvatação produz o inchaço da parede das células, favorecendo a penetração e a difusão dos componentes presentes no licor.

Simultaneamente, são solubilizados (mais por extracção do que por reacção química) alguns hidratos de carbono de baixo peso molecular, bem como amidos, pectinas e algumas hemiceluloses facilmente acessíveis<sup>(177)</sup>. Após solubilização estes compostos podem sofrer degradação alcalina no seio do licor dando origem a diversos hidroxiácidos.

Adicionalmente, a temperaturas relativamente baixas (~60°C) as xilanas são rápida e completamente desacetiladas libertando ácido acético<sup>(20,25)</sup>. Isto justifica alguns resultados obtidos nas folhosas onde, mesmo antes de ocorrer qualquer deslenhificação, se verificaram consumos até 20% da alcalinidade efectiva, presumivelmente gastos na neutralização deste ácido<sup>(197)</sup>.

Nos polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) ocorre degradação terminal que consiste no encurtamento da cadeia principal por eliminação sucessiva do monómero reductor terminal (um hemiacetal que se encontra em equilíbrio com a respectiva aldose acíclica). Esta reacção, cujo esquema é apresentado na figura 4.17a), é extensa a temperaturas superiores a 70-80°C e a valores de pH superiores a 11<sup>(25,73)</sup>. A degradação começa com a isomerização do grupo terminal dando lugar a uma cetose. A ligação glicosídica -O-R fica, então, na posição  $\beta$  relativamente ao grupo carbonilo, tornando-se instável em meio alcalino. Esta ligação é quebrada com a remoção do grupo terminal que sofre posteriores rearranjos, obtendo-se diversos ácidos carboxílicos. Como resultado desta hidrólise formam-se novos grupos terminais redutores que ficam sujeitos às reacções referidas (*peeling* primário). Este processo termina por uma reacção de competição, designada por 'reacção de estabilização' (*stopping*) que converte o grupo terminal reductor em ácido carboxílico, estável em meio alcalino (figura 4.17b)). A molécula de celulose perde cerca de 50 a 70 unidades de glucose neste tipo de hidrólise<sup>(20,24)</sup>. Assim, só no período de aquecimento do digestor, quando apenas 5% da lenhina (base madeira) é removida, perdem-se cerca de 17% dos restantes componentes da madeira<sup>(20,24)</sup>. Em contrapartida, aumenta a porosidade da parede secundária das fibras o que facilita a transferência de massa e, por conseguinte, a deslenhificação.

Quando se atinge a temperatura de cozimento - acima de 150°C - a hidrólise alcalina aleatória das ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$  não terminais deixa de ser desprezável. Esta reacção hidrolítica dá origem a fragmentos de polissacarídeos e, simultaneamente, abre novos pontos para degradação terminal (*peeling* secundário)<sup>(20,24)</sup>. Embora a presença de HS<sup>-</sup> possa influenciar o tipo de produtos de reacção obtidos, esta espécie química não participa nos passos determinantes da velocidade de clivagem da ligação glicosídica<sup>(188)</sup>.



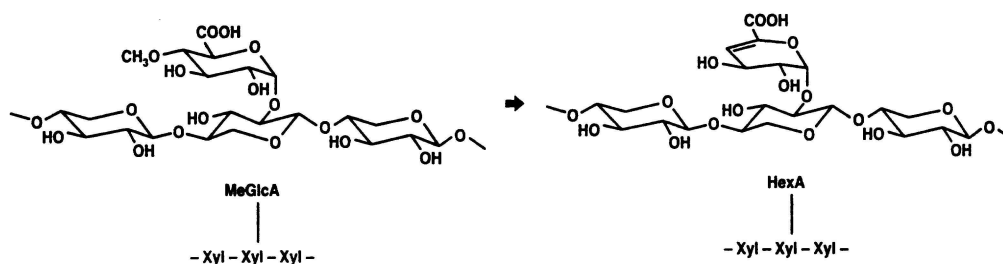
**Figura 4.17** - Esquema das reacções envolvidas na degradação terminal (a) e das reacções de estabilização (b)<sup>(28)</sup>.

Globalmente, as perdas de polissacarídeos podem ascender a 20% do peso total da madeira<sup>(20)</sup>. A degradação terminal é a causa principal da perda de rendimento a temperaturas inferiores a 150°C e do consequente consumo de reagentes alcalinos<sup>(19-20)</sup>. Por sua vez, a hidrólise aleatória das ligações glicosídicas é a principal responsável pela diminuição do grau de polimerização da celulose, o qual, como já se referiu, é cerca de dez vezes inferior ao da madeira<sup>(184,210-212)</sup>. Se a clivagem ocorrer perto do final da cadeia, o pequeno oligossacarídeo formado pode ser solubilizado no licor, contribuindo para a diminuição do rendimento.



Normalmente, no cozimento ao sulfato, as perdas de celulose são relativamente baixas (cerca de 10% da celulose original) em virtude do elevado grau de polimerização e da baixa acessibilidade dos reagentes às zonas cristalinas. Em geral, o teor de celulose cristalina, em base madeira, mantém-se, razão pela qual alguns investigadores<sup>(58-59)</sup> sugerem que a perda de celulose corresponde a moléculas desordenadas.

As hemiceluloses, em contrapartida, são degradadas em maior extensão em virtude do menor grau de polimerização e do seu estado predominantemente amorfo. Por exemplo, as glucomananas são quase totalmente degradadas e dissolvidas no licor; no que respeita às xilanas, mais resistentes à degradação, é retida cerca de 50% da sua quantidade original, embora com grau de polimerização mais reduzido e total ou parcial ausência dos grupos laterais, consoante a alcalinidade do licor<sup>(45,96,201,213-214)</sup> – por exemplo, num estudo efectuado em madeira de pinho<sup>(215)</sup> o aumento de 4% na alcalinidade activa fez diminuir em cerca de 60% o teor em ácidos urónicos. Além desta degradação, as unidades de ácido 4-O-metilglucurónico remanescentes nas xilanas (cerca de 25% da quantidade inicial<sup>(215)</sup>), são transformadas, em grande extensão, em unidades não saturadas – ácido hexenurónico –, por perda do grupo 4-O-metil (figura 4.18). A formação e a estabilidade do ácido hexenurónico é muito influenciada pelas condições de cozimento, em especial pela temperatura e pela carga alcalina<sup>(215-217)</sup>. Após um cozimento *kraft* normal, 80 a 90% dos ácidos urónicos remanescentes na pasta são ácidos hexenurónicos<sup>(215-216)</sup>. Embora a sua formação tenha sido detectada nas décadas de 60/70<sup>(19,73,218)</sup>, só recentemente o estudo deste composto suscitou o interesse de numerosos investigadores<sup>(215,217,219-224)</sup> por motivos que se prendem essencialmente com a sua contribuição para o índice kappa da pasta, visto apresentar uma ligação dupla<sup>(217,220,224)</sup>, e pela elevada reactividade desta ligação com os reagentes de branqueamento como o dióxido de cloro ou o ozono, originando um maior consumo destes<sup>(217)</sup>. Por outro lado, dado que os ácidos urónico e hexenurónico se comportam de forma distinta quer no cozimento quer no branqueamento, as pastas cruas e branqueadas obtidas em diferentes condições apresentarão diferenças não só no conteúdo mas também no tipo de ácido carboxílico e, conseqüentemente, exibirão comportamentos diversos ao nível das propriedades físico-mecânicas bem como da estabilidade da brancura<sup>(215,221)</sup>.



**Figura 4.18** - Formação de ácido hexenurónico (HexA) durante o processo *kraft*, a partir de ácido metilglucurónico (MeGlcA)<sup>(215)</sup>.

As reacções das xilanas e a sua retenção nas pastas ao sulfato tem merecido particular atenção por parte da comunidade científica no sector da pasta para papel porquanto a composição relativa das fibras nestes polissacarídeos afecta decisivamente a qualidade papelera. As diferenças nas propriedades das pastas *kraft* produzidas em diferentes condições são ainda atribuídas ao tipo, estrutura, comprimento da cadeia e localização das hemiceluloses<sup>(65)</sup>. A retenção das xilanas tem sido imputada à<sup>(19-20,24-25,65,73,214,225-228)</sup>:

- estabilização da cadeia pelo ácido glucurónico lateral e pelo ácido galacturónico, após a hidrólise da unidade de xilose terminal (figura 3.9c)), a temperaturas baixas (inferiores a 100°C);
- eliminação total ou parcial dos ácidos urónicos laterais, a temperaturas mais elevadas (superiores a 100°C), conferindo às cadeias a necessária linearidade para se reorientarem ordenadamente sobre as moléculas de celulose com a formação, ou não, de ligações glicosídicas menos susceptíveis à acção degradativa do licor;
- à adsorção, na superfície das microfibrilas de celulose, de xilanas previamente dissolvidas, por diminuição do pH do licor no final do cozimento.

Pode pois concluir-se que as xilanas remanescentes nas fibras após o cozimento não são necessariamente idênticas às existentes na madeira original.

As reacções dos polissacarídeos em meio alcalino, acima descritas, são independentes da presença de sulfureto pois, segundo dados da literatura, este não participa nos passos determinantes da reacção de clivagem da ligação glicosídica<sup>(188)</sup>. Com efeito, e de acordo com a figura 4.9, os perfis de dissolução dos componentes que não a lenhina são praticamente coincidentes com e sem sulfureto. Isto indicia que o sulfureto não exerce protecção directa sobre os polissacarídeos sendo o seu papel principal o de acelerar a velocidade de deslenhificação, reduzindo assim o tempo durante o qual os polissacarídeos estão expostos ao licor alcalino de cozimento, o que permite obter maiores rendimentos em polissacarídeos para menores teores de lenhina residual (maior selectividade)<sup>(19-20,24-25)</sup>.

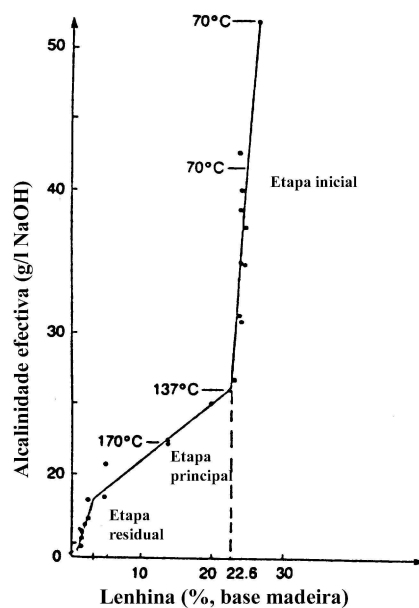
## CINÉTICA DA DESLENHIFICAÇÃO

Algumas das reacções descritas anteriormente têm sido estudadas em compostos modelo e/ou em condições de composição e temperatura do licor constantes<sup>(20,229-230)</sup>. Todavia, como foi já adiantado, a evolução do processo de deslenhificação ao longo do tempo é bastante mais complicada, devido à natureza heterogénea do sistema reaccional, à complexidade química das substâncias intervenientes e à alteração contínua da composição do licor durante o cozimento. Não admira pois que este assunto se encontre longe de estar

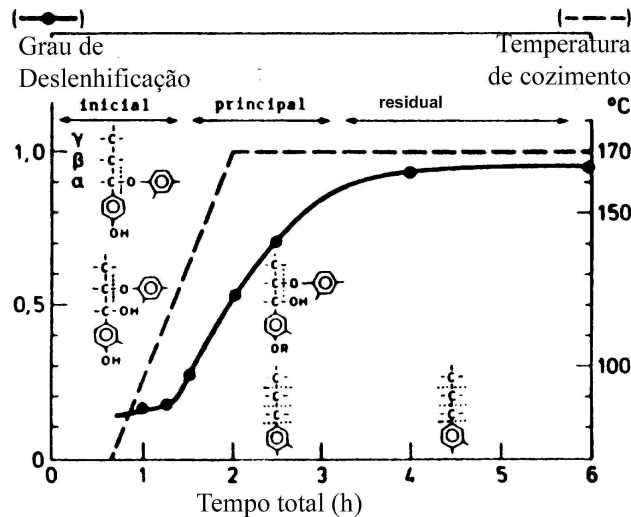
esclarecido, em especial no que diz respeito ao eucalipto português, e continue a ser alvo de estudo.

Nesta secção pretende dar-se uma ideia muito geral da cinética global de deslenhificação que, de algum modo, resuma e integre os estudos atrás mencionados no que respeita aos efeitos das diferentes variáveis de cozimento.

Através de gráficos como o da figura 4.19 (e o da figura 4.10) torna-se evidente que, ao longo de um ciclo de cozimento, o processo de deslenhificação alcalina se pode dividir em três etapas – inicial, principal e residual – governadas por diferentes reacções químicas, e tendo cada uma delas a sua cinética própria<sup>(174,191,195,197-198,200,229-238)</sup>. Em cada etapa reage um tipo de lenhina diferente sendo a mais reactiva a que é removida na etapa inicial<sup>(231)</sup>. Na figura 4.19 podem visualizar-se os respectivos pontos de transição e na figura 4.20 os correspondentes tipos de ruptura das ligações químicas. Esta divisão não é todavia consensual, tendo sido também sugerida por alguns autores<sup>(195,239)</sup> a existência de duas etapas cineticamente distintas no decorrer da etapa inicial, ou ainda, no caso das folhosas, a ausência desta etapa<sup>(60)</sup>.



**Figura 4.19** - Evolução da alcalinidade efectiva no decorrer do cozimento ao sulfato de pinho em função da percentagem de lenhina remanescente na madeira<sup>(20)</sup>.



**Figura 4.20** - Principais tipos de ruptura das ligações químicas existentes na lenhina no decorrer das várias etapas do processo de deslenhificação<sup>(25)</sup>.

A velocidade de deslenhificação em cada etapa do cozimento é usualmente descrita por uma reacção de 1ª ordem em relação ao teor de lenhina. Num cozimento *kraft* (isto é, excluindo os cozimentos à soda) esta velocidade é afectada, globalmente, pela concentração dos reagentes ( $\text{OH}^-$  e  $\text{HS}^-$ ) bem como pela temperatura, podendo ser apresentada por uma equação diferencial do tipo<sup>(20,25,191,198,232-235)</sup>:

$$-\frac{dL}{dt} = Ae^{-E_a/RT}[\text{OH}^-]^a[\text{HS}^-]^b L \quad (4.3)$$

onde  $L$  é o teor de lenhina remanescente após o tempo  $t$ ,  $A$  o factor de frequência,  $E_a$  a energia de activação,  $T$  a temperatura absoluta,  $R$  a constante dos gases perfeitos,  $a$  e  $b$  os valores das ordens parciais de reacção,  $[\text{OH}^-]$  a alcalinidade efectiva e  $[\text{HS}^-]$  a concentração de sulfureto.

No que respeita à velocidade de remoção dos polissacarídeos em cada etapa,  $(dC/dt)$ , tem sido sugerido<sup>(232)</sup> que esta é uma função linear da velocidade de reacção da lenhina, ou seja,

$$\frac{dC}{dt} = B \frac{dL}{dt} \quad (4.4)$$

Mirans e Nguyen<sup>(231)</sup> referem, todavia, duas equações diferentes para os dois tipos de polissacarídeos, celulose e hemicelulose.

A tabela 4.1. apresenta as gamas encontradas para os parâmetros das equações 4.3 e 4.4 determinados experimentalmente para diversos tipos de madeiras, incluindo algumas espécies de eucalipto.

**Tabela 4.1** - Exemplos de valores das ordens parciais de reacção (a e b) e da energia de activação ( $E_a$ ) da Eq. 4.3 e do parâmetro B da Eq. 4.4<sup>(25,170,191,195,229,232-235,240)</sup>.

	a	B	$E_a$ (kJ/mol)	B
Etapa inicial	0	0	40 – 73	2,53 [OH] <sup>0,11</sup>
Etapa principal	0,7 – 1	0,1 - 0,6	126 – 150	0,47
Etapa residual	0,2 – 0,8	0	120	2,19

Nos estudos cinéticos citados na literatura pressupõe-se, em geral, que:

- a reacção é irreversível;
- a velocidade da reacção não é limitada pela difusão dos iões reagentes nem pela difusão dos produtos de reacção através das aparas;
- a concentração destes iões é aproximadamente constante ao longo do cozimento, sendo igual dentro e fora da apara<sup>(235)</sup>;
- não há gradientes de temperatura;
- o ião  $S^{2-}$  está completamente hidrolisado em  $HS^-$  e  $OH^-$ ;
- para as três etapas, a reacção é de primeira ordem aparente relativamente ao teor de lenhina remanescente na madeira.

É todavia reconhecido que em certos casos, nomeadamente nos cozimentos modificados, as equações apresentadas não descrevem adequadamente a cinética do cozimento sendo frequentemente referido que as condições nas etapas antecedentes condicionam o comportamento da lenhina nas etapas subsequentes<sup>(20,191,200,233,235)</sup>. Por exemplo, o aumento de sulfureto na etapa inicial provoca alterações estruturais na lenhina que resultam numa maior velocidade global de deslenhificação, apesar da etapa inicial ser independente da sulfidez e da etapa principal ser pouco dependente desta<sup>(200)</sup>. Além disso, tem também sido citado<sup>(231-232,241)</sup> que, ao contrário do que vulgarmente se supõe, os gradientes de concentrações quer no exterior quer no interior da apara tem um efeito importante na deslenhificação, devendo por isso os modelos ser modificados por forma a contemplar os processos de transferência de massa. Alguns autores advogam, ainda, não a existência de três etapas diferentes para a deslenhificação mas a coexistência de duas ou três lenhinas de diferentes tipos com equações cinéticas distintas, bem como a individualização da celulose e das hemiceluloses como espécies químicas independentes também com diferentes reactividades<sup>(231,242-243)</sup>.

De seguida analisa-se em detalhe o modelo clássico das três etapas. Assim, a etapa inicial, que decorre durante a subida de temperatura até cerca de 140°C, é caracterizada por<sup>(20,25,81,84,167,199-200,229-230,232-234)</sup>:

- largo consumo de reagentes alcalinos (figura 4.19, também visível na figura 4.9);

- alguma deslenhificação - é removida apenas 15 a 25% da quantidade total de lenhina, dependendo da espécie e das condições de cozimento, por ruptura das ligações  $\alpha$  e  $\beta$ -aril-éter em unidades fenólicas;
- degradação e dissolução significativa de hidratos de carbono (figura 4.10), principalmente hemiceluloses, que envolve reacções de despolimerização terminal;
- a velocidade de deslenhificação ser essencialmente controlada por difusão.

A etapa principal da deslenhificação, que começa a cerca de 140°C, é um período onde a remoção da maior parte da lenhina prossegue rapidamente e com maior selectividade que na fase inicial<sup>(20,199,232)</sup>. Nesta etapa verifica-se:

- uma pequena diminuição da alcalinidade efectiva (figura 4.19);
- uma degradação relativamente pequena dos polissacarídeos (figura 4.10), envolvendo as reacções de hidrólise alcalina das ligações glicosídicas seguidas das reacções de despolimerização terminal;
- a remoção de cerca de 70% da lenhina por clivagem das ligações  $\beta$ -aril-éter em unidades não fenólicas, e quebra de ligações carbono-carbono (figura 4.20);
- a ocorrência de algumas reacções de condensação;
- que a velocidade de deslenhificação é controlada pela reacção química<sup>(20,200)</sup>.

Quando a quantidade de lenhina removida atinge cerca de 90%<sup>(20,28)</sup> a velocidade de deslenhificação diminui abruptamente (figuras 4.10 e 4.19). Nesta etapa residual da deslenhificação observa-se<sup>(20,199-200,204,232-233,237)</sup>:

- um maior consumo de reagentes e maior perda de polissacarídeos (que se reflecte numa elevada perda de rendimento) por unidade de lenhina removida provocando um decréscimo acentuado da selectividade;
- a ruptura de algumas ligações carbono-carbono e a degradação da lenhina ligada química ou fisicamente aos polissacarídeos;
- que a velocidade de deslenhificação é essencialmente afectada pela temperatura e pela alcalinidade efectiva.

O conteúdo de lenhina no 1º ponto de transição (Fig. 4.19) é dependente da espécie de madeira e respectiva composição química, sendo aparentemente independente da alcalinidade efectiva inicial<sup>(174,198,230,232-235)</sup>, do tempo de impregnação das aparas<sup>(230)</sup> e da

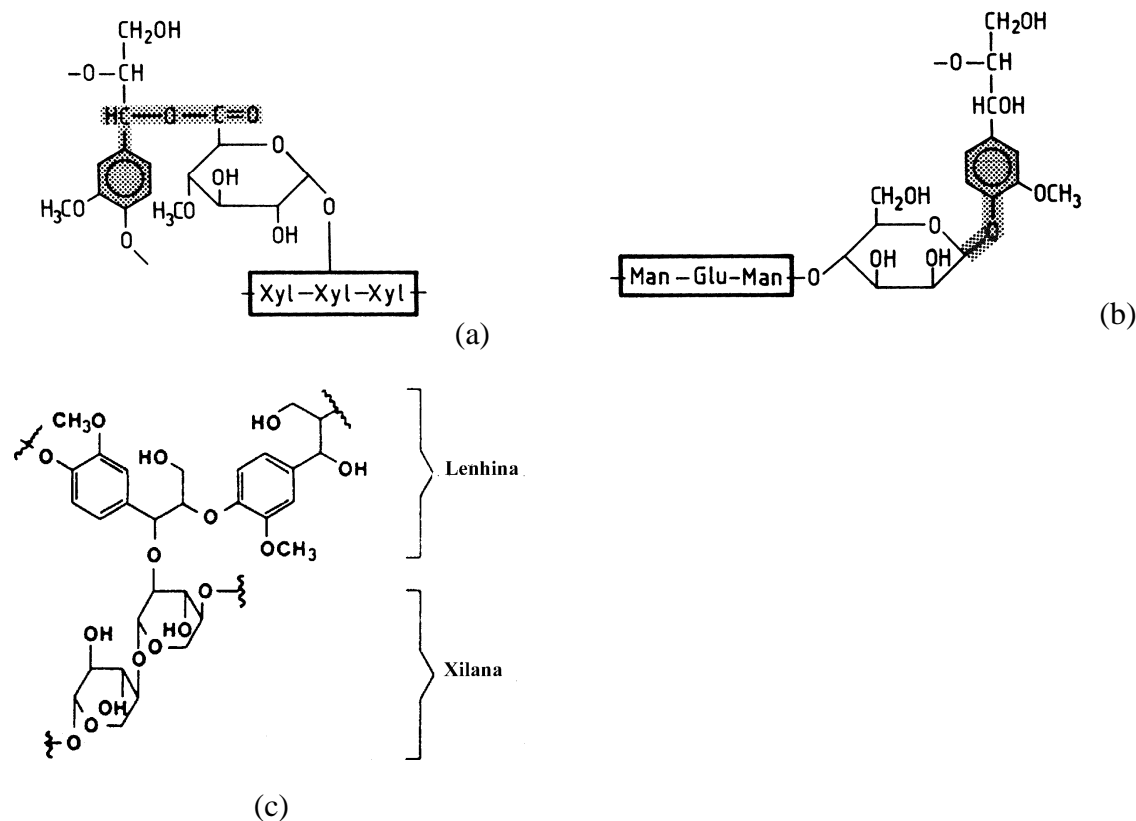
velocidade de aquecimento do digestor até à temperatura onde começa a etapa principal<sup>(195,230)</sup>. Ao invés, o teor de polissacarídeos é afectado pela alcalinidade efectiva inicial, diminuindo quando esta aumenta, devido principalmente à degradação das xilanas. Por sua vez, a alcalinidade efectiva neste ponto depende, para além da espécie, da respectiva concentração inicial, da sulfidez e do tempo de impregnação<sup>(230)</sup>.

O segundo ponto de transição (Fig. 4.19) desvia-se para maiores percentagens de lenhina na pasta se a temperatura, a sulfidez ou a alcalinidade efectiva forem reduzidas ou se a força iónica do meio aumentar, embora não haja consenso nos estudos cinéticos publicados quanto a esta dependência em relação a todas as variáveis mencionadas<sup>(199,230,232-233,237)</sup>.

Um cozimento *kraft* é normalmente interrompido junto ao segundo ponto de transição, quando o conteúdo residual de lenhina nas fibras é, no caso de folhosas, cerca de 2% (correspondendo a índices kappa entre 14-20) por forma a não degradar excessivamente os polissacarídeos. As razões para a diminuição drástica da selectividade da deslenhificação após este ponto não são totalmente conhecidas<sup>(244-245)</sup>, contudo uma das causas mais citada é a existência de uma íntima associação (física ou química) entre a lenhina residual e os polissacarídeos, designada por complexo LCC (*Lignin-Carbohydrate Complex*) no caso de ligações químicas<sup>(43,81-82,92,204,214,222,244-250)</sup>. Uma prova desta associação é o aumento da solubilidade da lenhina após a remoção dos hidratos de carbono que a ela se encontram ligados<sup>(249)</sup>. As ligações mais prováveis, quer primárias (ou nativas, formadas durante a biossíntese) quer secundárias (formadas durante o processo), entre a lenhina e as hemiceluloses são, como mostra a figura 4.21<sup>(24,205,220,245,249,251)</sup>, do tipo éster, facilmente hidrolisáveis por via alcalina, envolvendo o grupo carboxilo do ácido glucurónico das xilanas (Fig. 4.21a) ou do tipo éter, estáveis em meio alcalino (Fig. 4.21b) e c). De facto, Taneda et al.<sup>(249)</sup> confirmaram não só a estabilidade das ligações  $\alpha$ -éter nas condições de cozimento alcalino mas também que a hidrólise das ligações adjacentes  $\beta$ -éter eram retardadas. Estes investigadores mostraram ainda que a degradação do complexo LCC é iniciada na cadeia lateral de propano, e não no monossacarídeo, por dissociação do grupo hidroxilo na posição  $\gamma$ , e que é promovida pelo aumento da alcalinidade do licor.

Para além das ligações referidas, alguns investigadores<sup>(228,245,246,248,252-253)</sup> sugerem também a existência de ligações covalentes directas ou indirectas (via hemiceluloses) entre a lenhina e a celulose de elevado peso molecular. Embora, por espectroscopia de ultravioleta estas ligações tenham sido evidenciadas nas pastas ao sulfato de pinho, nas pastas de choupo apenas o foram em pequena extensão, e nas pastas de bétula não foram sequer detectadas<sup>(246)</sup>. Sendo a lenhina depositada na parede celular após a deposição da celulose e das hemiceluloses<sup>(43)</sup>, a ligação primária às hemiceluloses amorfas parece mais provável do que a ligação à celulose, altamente cristalina. Assim, tudo aponta para estes resultados serem

consequência da condensação entre a lenhina e a celulose durante o cozimento, principalmente no caso das coníferas<sup>(246)</sup>.



**Figura 4.21** – Exemplo de ligações prováveis entre a lenhina e os hidratos de carbono<sup>(28,254-255)</sup>.

Finalmente, a baixa reactividade da lenhina na etapa residual do cozimento pode ser ainda atribuída à pequena percentagem de ligações alquil-aril-éter, à baixa proporção entre unidades fenólicas e não-fenólicas, à perda do grupo hidroxilo na posição  $\gamma$ , ao maior teor de lenhina do tipo guaiacilo e ao enriquecimento de lenhina condensada, quer nativa, quer resultante das reacções de condensação já referidas as quais dão origem a ligações estáveis carbono-carbono<sup>(81,94,203-204,206,244,250,256-257)</sup>. Também o facto do aumento de temperatura e de concentração de reagentes no licor diminuir a percentagem de lenhina remanescente nas fibras indicia que a lenhina residual, de remoção difícil, não é simplesmente uma fracção ‘intratável’ de lenhina nativa, mas é, pelo menos parcialmente, formada durante o cozimento<sup>(199,239)</sup>.

Qualquer uma das causas sugeridas para justificar a baixa reactividade da lenhina reduz a possibilidade de se atingir um elevado grau de deslenhificação utilizando um cozimento *kraft* tradicional<sup>(253)</sup>. Estas dificuldades têm constituído, nos últimos anos, um verdadeiro desafio a nível de investigação, não só para determinação das causas do aumento



de resistência da lenhina residual à degradação alcalina, como na busca de alterações a efectuar às condições de cozimento para baixar esse teor – algumas das consequências destes estudos foram as modificações introduzidas nos cozimentos tradicionais, apresentadas na secção 4.1.1.

#### 4.4 - Branqueamento de Pastas *Kraft*

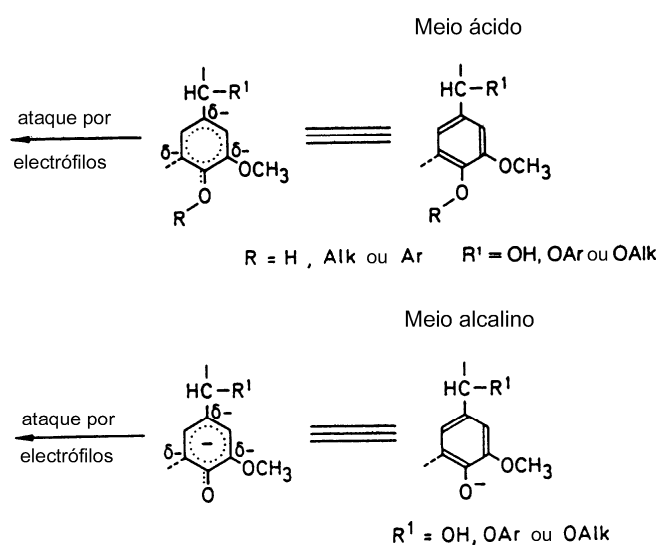
Como se acabou de ver, no final de um cozimento *kraft* convencional, a velocidade de deslenhificação diminui enquanto a degradação dos polissacarídeos prossegue, com a consequente redução do rendimento e das propriedades de resistência da pasta, pelo que não há aparentemente vantagens em prolongar demasiado o cozimento. Além disso, como se sabe, o cozimento dá origem a alterações químicas dos diferentes componentes da madeira com formação de estruturas cromóforas. Assim, as pastas cruas destinadas à produção de papel branco passam por um processo de branqueamento que visa não só uma eficiente remoção dos componentes corados, tais como a lenhina e os extractáveis residuais, mas também a modificação das estruturas cromóforas presentes na pasta, aumentando deste modo a sua brancura<sup>(22,258)</sup>. Os reagentes utilizados neste processo (maioritariamente à base de oxigénio ou de cloro livre ou composto) são mais específicos para reagirem com a lenhina, mas em contrapartida são também mais dispendiosos do que os reagentes utilizados no processo de cozimento. Porém, a utilização de alguns destes compostos acarreta sérios problemas a nível ambiental, sendo portanto conveniente produzir à partida pastas cruas com baixo teor de lenhina residual e se possível facilmente branqueáveis, isto é, cujo ganho de brancura seja elevado relativamente à quantidade de reagente empregue, com o mínimo de degradação dos polissacarídeos.

O processo de branqueamento de uma pasta *kraft* é normalmente efectuado por estágios, em virtude dos materiais corados serem constituídos por fracções de diferente reactividade e/ou localização, que não podem ser eliminados simultaneamente numa só etapa sem um ataque significativo aos polissacarídeos<sup>(20,259)</sup>. Deste modo, é mais eficiente (e económico) atingir brancuras elevadas por aplicação de pequenas quantidades de reagentes em etapas sucessivas, intercaladas por lavagens e, frequentemente, por extracções alcalinas<sup>(20,259)</sup>.

As sequências de branqueamento podem ser consideradas como uma combinação de uma deslenhificação com um branqueamento propriamente dito<sup>(20,26)</sup>. De facto, o primeiro estágio tem pouca acção de branqueio, sendo o seu objectivo principal o de remover a maior parte da lenhina residual da pasta crua, cujo teor é cerca de 2-3% no caso de folhosas. Neste estágio é em geral removida 80 a 85% da lenhina<sup>(20)</sup>, pelo que é considerado como a continuação da deslenhificação iniciada com o cozimento, sendo o índice kappa (agora designado por índice micro-kappa) usado como parâmetro de controlo. Nos estágios seguintes

pretende-se essencialmente aumentar a brancura, pelo que esta passa a ser a variável chave. A viscosidade é outra característica que é comum controlar como meio de avaliar a degradação da fracção celulósica.

Uma sequência de branqueamento pode assim ser constituída por diversos estágios (entre 3 a 7)<sup>(260)</sup> usando cloro, dióxido de cloro, peróxido de hidrogénio, oxigénio, ozono e hidróxido de sódio e ainda enzimas e agentes complexantes. De um modo geral, as reacções de degradação da lenhina são iniciadas por um ataque electrófilo aos centros de alta densidade electrónica, como ilustra a figura 4.22, podendo o agente electrófilo ser um catião ou um radical livre, seguidas de reacções de carácter nucleófilo<sup>(83,261)</sup>.



**Figura 4.22** – Exemplos de formação de centros de alta densidade electrónica ( $\delta$ ) susceptíveis de ataque por agentes electrófilos<sup>(83)</sup>.

A utilização de cloro leva à formação de clorolenhinas (por adição de átomos de cloro à lenhina) enquanto os reagentes dióxido de cloro, peróxido, oxigénio e ozono a oxidam fundamentalmente, fragmentando-a e introduzindo novos grupos funcionais, como ácidos carboxílicos e fenóis. Embora em menor grau, os polissacarídeos são também degradados pelos reagentes utilizados no branqueamento<sup>(20)</sup>, os quais promovem a oxidação dos grupos hidroxilo a carboxilo ou a carbonilo e a clivagem das suas cadeias por meio dos radicais livres produzidos por alguns desses reagentes. Assim as pastas sujeitas a estes tratamentos contêm polissacarídeos oxidados e não oxidados, consoante a acessibilidade destes na parede da fibra, o tipo de reagente empregue e as condições de reacção.

A realização de uma extracção alcalina (normalmente com hidróxido de sódio), particularmente após o tratamento com reagentes como o cloro, o dióxido de cloro ou o ozono, permite a hidrólise das clorolenhinas ou a ionização dos grupos oxidados, tornando mais solúveis os respectivos fragmentos, diminuindo, assim, o índice kappa e a quantidade de reagentes nos estágios subsequentes. (Esta extracção não necessita de ser efectuada quando se usa o oxigénio ou o peróxido visto estes reagentes serem usados em condições alcalinas<sup>(20)</sup>.) Este estágio permite também eliminar grande parte dos extractáveis residuais os quais contribuem também para a coloração das pastas<sup>(259)</sup>. Durante a extracção alcalina, os grupos carbonilo podem provocar a hidrólise das cadeias dos polissacarídeos, para além destes poderem ser ainda degradados por meio das reacções já citadas em meio alcalino (secção 4.3), originando a diminuição do seu grau de polimerização (menor viscosidade) e alterando a composição em polissacarídeos das pastas branqueadas relativamente às pastas cruas.

O uso exclusivo de reagentes à base de oxigénio (oxigénio, ozono e peróxido) requer geralmente a utilização de agentes complexantes<sup>(217,221-222,262-263)</sup>, como o EDTA\* ou o DTPA\*, para remover os iões metálicos ligados essencialmente aos ácidos urónicos, os quais, em particular o manganésio(II), catalisam a decomposição do peróxido de hidrogénio com formação de radicais não selectivos que provocam uma forte degradação dos polissacarídeos. Outra forma de minorar este problema consiste na remoção prévia dos iões metálicos por lavagem da pasta com uma solução ácida ou pela adição de iões magnésio dando origem em meio alcalino a um precipitado de hidróxido de magnésio que adsorve os iões metálicos prejudiciais<sup>(18)</sup>.

O tratamento da pasta crua com enzimas, como, por exemplo, as xilanas, antes do branqueamento, fomenta, segundo alguns investigadores<sup>(217,223,255,264)</sup>, a quebra de ligações entre a lenhina e os polissacarídeos e, simultaneamente, aumenta a porosidade da parede por hidrólise de parte das xilanas. A conjugação destes dois factores contribui para uma deslenhificação mais eficiente por parte dos reagentes de branqueamento nos estágios subsequentes permitindo também a difusão de fragmentos de lenhina de maiores dimensões e a consequente redução da quantidade de reagentes (a qual pode ascender a 20-25%, para pastas de folhosas), embora provoque também alguma perda de rendimento, especialmente nas folhosas, devido à maior dissolução das xilanas<sup>(260)</sup>.

Alguns autores<sup>(217,223)</sup> propõem ainda a adição de um estágio no início do processo de branqueamento que consiste numa hidrólise ácida selectiva (a pH~3,5) para remover grande parte dos ácidos hexenurónicos formados durante o cozimento (secção 4.3) que, com a sua ligação dupla, reagem com alguns dos compostos utilizados no branqueamento (por exemplo, cloro, dióxido de cloro e ozono) aumentando o seu consumo (30 a 40%, no caso de pastas kraft de bétula). Estes ácidos não são contudo destruídos por oxidantes como o oxigénio e o

---

\* EDTA - Ácido etilenodiaminatetra-acético; DTPA - Ácido dietilenotriaminapenta-acético

peróxido de hidrogénio, originando nestes casos o aumento da reversão da brancura<sup>(217,221,223,265)</sup>. Deste tratamento resultam geralmente algumas perdas de rendimento (~1%), da viscosidade intrínseca (20 a 70 dm<sup>3</sup>/kg) e da flexibilidade das fibras<sup>(217,223)</sup>. No entanto, quando se utilizam reagentes à base de cloro no primeiro estágio, a prévia remoção dos ácidos hexenurónicos origina uma redução em mais de 90% dos compostos clorados<sup>(223)</sup>.

Os reagentes são normalmente escolhidos tendo em conta diversos factores como o preço, o impacte ambiental, a facilidade de manuseamento e a selectividade em relação, quer à deslenhificação, quer ao branqueamento propriamente dito. O oxigénio e o cloro são os mais económicos enquanto o dióxido de cloro (e o peróxido de hidrogénio na descoloração final) é, globalmente, o mais selectivo (isto é, produz menor decréscimo de viscosidade relativamente ao decréscimo no índice kappa)<sup>(20,24,266)</sup>, dá origem a uma distribuição uniforme de lenhina residual nas fibras<sup>(154,266)</sup> e, especialmente nos últimos estágios do branqueamento, remove sujidades\* e ácidos hexenurónicos resultando numa pasta mais limpa e de brancura mais persistente<sup>(154,215,219,221,267)</sup>. O cloro tem a capacidade de despolimerizar a lenhina residual enquanto forma novos grupos fenólicos<sup>(268)</sup>, porém é o principal responsável pela formação de dioxinas e compostos organoclorados resistentes à biodegradação, que, como é sabido, têm efeitos tóxicos, mutagénicos e carcinogénicos<sup>(255,260,269-672)</sup>. A presença destes compostos nos efluentes (quantificada como AOX – *Adsorbable Organic Halogen*) e dos seus vestígios nas pastas branqueadas motivou a progressiva eliminação do cloro elementar do processo de branqueamento. Assim, nas sequências de branqueamento utilizadas na última década este reagente foi substituído por outros, nomeadamente pelo dióxido de cloro (sequências ECF – *Elemental Chlorine Free*), o que permitiu reduzir consideravelmente a formação dessas substâncias tóxicas nos efluentes<sup>(260,270-271,273-274)</sup>. O dióxido de cloro, além de ser um composto tóxico, corrosivo e potencialmente explosivo, e por isso ter de ser produzido no local<sup>(20,259)</sup>, origina, na sua reacção com a lenhina, a formação de alguma quantidade de cloro elementar pelo que recentemente se tem optado por sequências de branqueamento totalmente isentas de compostos à base de cloro (sequências TCF – *Totally Chlorine Free*), nomeadamente por utilização de oxigénio, ozono ou peróxido de hidrogénio. Estes reagentes ‘não-poluentes’ não são todavia tão selectivos<sup>(275)</sup>, dando origem a uma despolimerização mais acentuada da celulose e, portanto, a pastas com resistências físico-mecânicas menores<sup>(20,268)</sup>. De entre as vantagens de uns e outros salienta-se:

- o peróxido de hidrogénio elimina eficazmente os grupos carbonilo, o que permite a destruição dos grupos corados e um bom desenvolvimento de brancura<sup>(268)</sup>, mas em contrapartida não remove, em condições alcalinas, os ácidos hexenurónicos parcialmente responsáveis pela reversão de brancura sendo ainda dispendioso<sup>(265)</sup>;

---

\* - de natureza orgânica, como partículas de casca e agregados celulares, entre outros, e de natureza inorgânica como fragmentos metálicos.

- o ozono remove com eficácia os ácidos urónicos, e o elevado teor de carboxilos que introduz facilita o branqueamento final das pastas<sup>(268)</sup>; no entanto, segundo alguns autores<sup>(268)</sup>, não quebra completamente as ligações da lenhina residual pelo que não deve ser usado no primeiro estágio de branqueamento. Por outro lado, é caro e apresenta baixa selectividade pois induz uma forte despolimerização dos polissacarídeos, nomeadamente nas pastas de eucalipto<sup>(276)</sup>;
- o oxigénio, tal como o ozono, e ao contrário do peróxido de hidrogénio, origina uma deslenhificação não uniforme da parede secundária das fibras, que poderá afectar as propriedades de resistência<sup>(154,266)</sup>; além disso, é pouco selectivo e em condições alcalinas não remove os ácidos hexenurónicos; a sua grande vantagem é o baixo custo.

Apesar de tudo, os processos de branqueamento mais frequentes continuam a ser os que utilizam o dióxido de cloro em virtude da sua elevada selectividade, a qual preserva a qualidade das pastas que exibem também elevada pureza e brancura. Contudo, face à perigosidade e toxicidade deste composto, bem como às nefastas consequências a nível ambiental dos seus efluentes, a tendência actual é no sentido de reduzir a quantidade a empregar através:

- do prolongamento da deslenhificação na etapa do cozimento sem deteriorar demasiado a pasta (cozimentos modificados), e
- da introdução de um estágio de pré-deslenhificação com oxigénio em condições moderadas antes da sequência ECF, o que permite uma remoção entre 40 a 60% de lenhina, a queima do efluente na caldeira de recuperação e a redução significativa da quantidade de dióxido de cloro nas etapas subsequentes<sup>(26,260,269)</sup>.

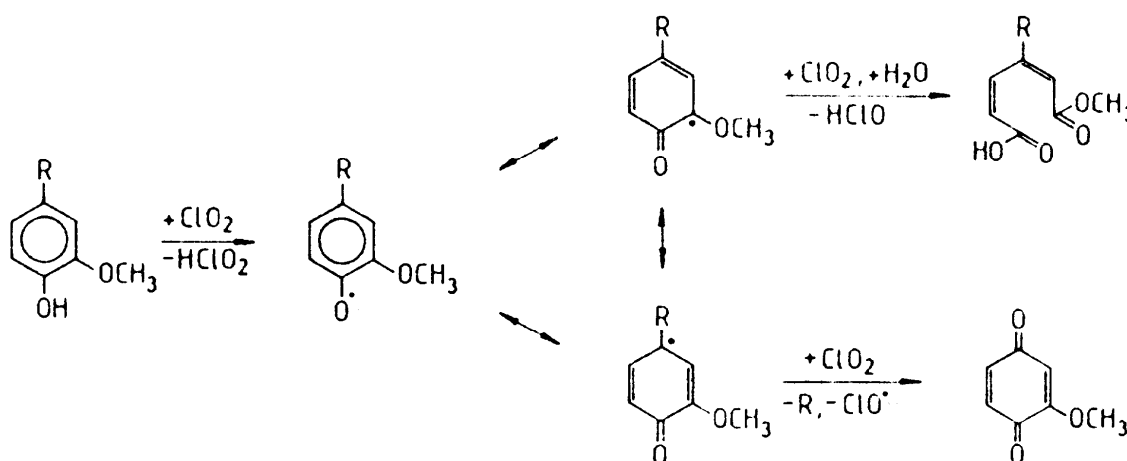
Seja qual for a sequência seguida, para cada reagente é sempre necessário otimizar as variáveis operatórias – tempo, temperatura, pH, consistência e carga de reagente inicial e residual – de modo a atingir um determinado nível de brancura com a mínima perda de rendimento e de resistência da pasta.

No presente trabalho foi utilizada uma sequência curta de branqueamento (apenas três estágios) constituída por um estágio de dióxido de cloro (D), seguido de uma extracção alcalina (E) e finalmente de outro estágio de dióxido, abreviadamente designado por sequência D<sub>0</sub>E<sub>1</sub>D<sub>1</sub>. Por esta razão, as reacções que envolvem estes reagentes bem como as condições operatórias em que são vulgarmente usados serão descritas com algum detalhe nos parágrafos que se seguem.

A carga de dióxido de cloro aplicada neste tipo de sequências oscila entre 0,5 a 1,5%, a uma consistência de 9 a 16%, variando a temperatura entre 50 e 90°C e o tempo de reacção entre 120 e 300 minutos<sup>(20,259,277)</sup>.

Quanto à extracção alcalina, é comum esta ser efectuada a temperaturas na gama 50 a 90°C, durante 60 a 120 minutos, aplicando 2,5 a 5% de hidróxido de sódio (percentagem relativa à massa de pasta seca) de modo a que o pH no final deste estágio seja superior a 10,8 para assegurar a ionização dos grupos fenólicos da lenhina<sup>(20,26,259,278)</sup>.

Basicamente há dois factores que influenciam a solubilização da lenhina durante o branqueamento: o primeiro é a quantidade de grupos hidrofílicos (principalmente fenólicos e carboxílicos) que contribuem para aumentar a solubilidade dos fragmentos de lenhina durante a extracção alcalina, e o segundo é o tamanho dos fragmentos de lenhina<sup>(268)</sup>. Crê-se que o dióxido de cloro causa alguma despolimerização da lenhina, reagindo mais facilmente se esta tiver maior fracção de grupos fenólicos livres<sup>(258,279)</sup>, o que faz diminuir o teor de grupos hidroxilo fenólicos nas pastas<sup>(268)</sup>. Além disso, este reagente introduz novos grupos carboxilo, poucos carbonilos, mantendo praticamente inalterado o teor de grupos hidroxilo alifáticos<sup>(268)</sup>. A reacção do dióxido de cloro, em meio ácido, é caracterizada por uma etapa inicial rápida e por uma etapa subsequente lenta evoluindo a brancura assintoticamente para um determinado limite<sup>(280)</sup>. Na etapa inicial, o dióxido de cloro oxida predominantemente as unidades aromáticas de lenhina, como se exemplifica na figura 4.23, observando-se adicionalmente alguma cloração, enquanto na etapa lenta ocorrem essencialmente reacções de oxidação da lenhina<sup>(280)</sup>.

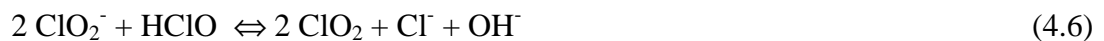


**Figura 4.23** - Exemplos de eventuais reacções de oxidação das estruturas fenólicas da lenhina residual com dióxido de cloro<sup>(18,28)</sup>.

De sublinhar todavia que as reacções que envolvem o dióxido de cloro não estão ainda totalmente elucidadas devido à sua complexidade. De facto, se, por um lado, o dióxido de cloro pode degradar-se formando outros compostos de cloro (como iões cloreto, clorito, clorato, ácido hipocloroso e cloro) cujas velocidades das reacções laterais se desconhecem frequentemente<sup>(24,279,281)</sup>, por outro lado, das reacções de oxidação com a lenhina resulta a formação de iões clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ) e de ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ )<sup>(24,261,282-283)</sup>. Para agravar a situação, estes dois compostos podem combinar-se para formar clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ), ineficaz na deslenhificação, segundo a reacção provável<sup>(283)</sup>:



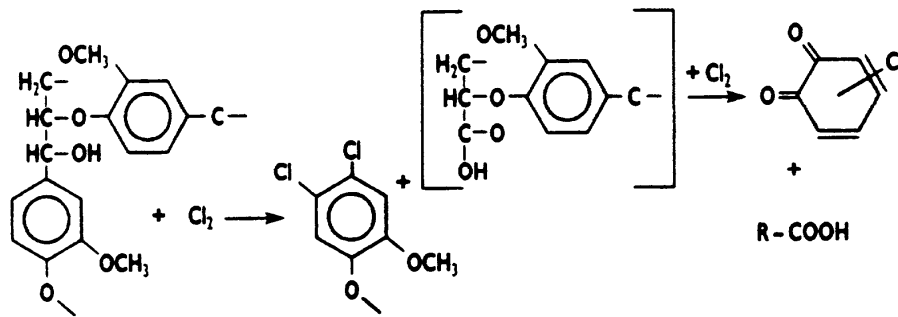
podendo ainda o ião clorito ser reoxidado a dióxido de cloro por meio das seguintes reacções<sup>(24)</sup>:



O ácido hipocloroso, por sua vez, encontra-se em equilíbrio com o cloro e com o ião hipoclorito segundo as equações:



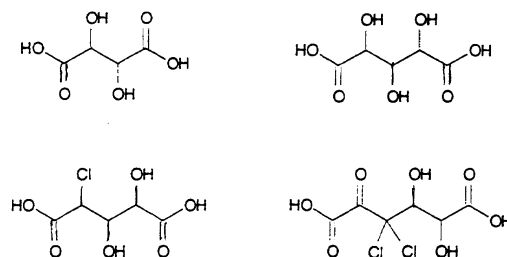
Estas equações evidenciam que a proporção das espécies químicas envolvidas nestes equilíbrios depende do valor de pH, que é por isso considerado o parâmetro mais relevante durante o branqueamento com dióxido de cloro. De facto o pH afecta quer a formação de clorato quer a degradação da lenhina (e consequentemente a extensão da deslenhificação), quer ainda a quantidade de compostos clorados formados, quantificados como AOX bem como as características desse AOX<sup>(223,281-283)</sup>. Se o pH for baixo (próximo de 2), o equilíbrio da Eq. 4.8 desloca-se para a esquerda, o que leva à produção de  $\text{Cl}_2$ ; este facilita a despolimerização da lenhina, pois reage, por substituição, como ilustra a figura 4.24 para o caso de estruturas não fenólicas, mas em contrapartida tem também o efeito pernicioso de aumentar a quantidade de compostos clorados nos efluentes<sup>(282)</sup>. Paralelamente tem sido referido que a adição de cloreto de sódio ao dióxido de cloro tem o efeito benéfico de diminuir a formação de clorato (Eq. 4.5)<sup>(277,283)</sup> mas, por outro lado, tem a desvantagem de aumentar a formação de material organo-clorado no efluente (Eq. 4.8)<sup>(284)</sup>. Se o pH for superior a 4, as reacções de cloração são quase inexistentes mas diminui também a degradação da lenhina. Assim, é recomendado que o primeiro estágio de dióxido ( $\text{D}_0$ ) termine com um valor de pH entre 2,5 e 3, e que no segundo estágio ( $\text{D}_1$ ) se mantenha um pH entre 3 e 4 para maximizar a brancura<sup>(20,277-278)</sup>.



**Figura 4.24** - A reacção de substituição pelo cloro aumenta a degradação da lenhina por eliminação das cadeias laterais, por exemplo, em estruturas  $\beta$ -aril éter<sup>(282)</sup>.

Quanto aos extractáveis residuais, estes são também oxidados por introdução de grupos carboxilo que aumentam a sua hidrofilicidade, sendo a maior parte solubilizados durante a extracção alcalina.

As alterações que ocorrem nos polissacarídeos com o branqueamento não estão totalmente estudadas, no entanto sabe-se que o dióxido de cloro degrada parcialmente os ácidos hexenurónicos levando à formação de ácidos dicarboxílicos clorados e não clorados<sup>(223)</sup>, (figura 4.25), cuja soma é igual à quantidade de ácidos hexenurónicos removidos da pasta<sup>(223)</sup>. Os ácidos clorados são formados principalmente quando o valor de pH é baixo (~2,5), típico como se disse de um estágio D<sub>0</sub>. Para além desta degradação os polissacarídeos são ainda sujeitos a reacções de oxidação, cujos locais mais susceptíveis são os carbonos na posição C-2, C-3 (ou C-6) ou o grupo terminal<sup>(24)</sup>. Embora num cozimento kraft grande parte destes grupos terminais seja do tipo carboxilo, ocorre também, durante o branqueamento, sempre alguma hidrólise das ligações glicosídicas que dá origem a grupos aldeído terminais, os quais podem ser igualmente oxidados. A oxidação a carbonilos provoca instabilidade das ligações glicosídicas na etapa de extracção alcalina, ao contrário da formação de grupos carboxilo.



**Figura 4.25** - Ácidos dicarboxílicos, clorados e não clorados, resultantes da reacção do dióxido de cloro com os ácidos hexenurónicos das xilanas<sup>(223)</sup>.



Em resumo, o teor e a estrutura dos diferentes componentes das pastas kraft dependem, quer das variáveis do processo de cozimento, quer da extensão com que ocorreu a deslenhificação, podendo ter, por isso, diferente reactividade perante os reagentes de branqueamento<sup>(222,258,274)</sup>. Deste modo, os estudos de branqueamento poderão igualmente servir para ilustrar o impacto das condições vigentes na etapa do cozimento no comportamento das pastas sujeitas a este processo.

No que respeita à principal matéria prima da indústria papelreira portuguesa - a espécie *E. globulus* – são escassos os estudos publicados<sup>(285)</sup> de relações específicas entre as variáveis processuais de cozimento e a resposta das correspondentes pastas a sequências de branqueamento, nomeadamente DED, facto que motivou o branqueamento de pastas no âmbito deste trabalho e cuja finalidade foi tão somente identificar alguns factores que possam contribuir para a sua branqueabilidade.

## 4.5 - Relevância das Características Químicas das Pastas

Os relatórios que acompanham as pastas de mercado, emitidos pelos respectivos produtores, incluem normalmente curvas de refinação, onde se ilustra a evolução das características ópticas, estruturais e mecânicas em função do nível de refinação aplicada, bem como informação sobre a viscosidade intrínseca, o grau de brancura (no caso de pastas brancas) ou o valor de índice kappa (no caso de pastas cruas), entre outros parâmetros.

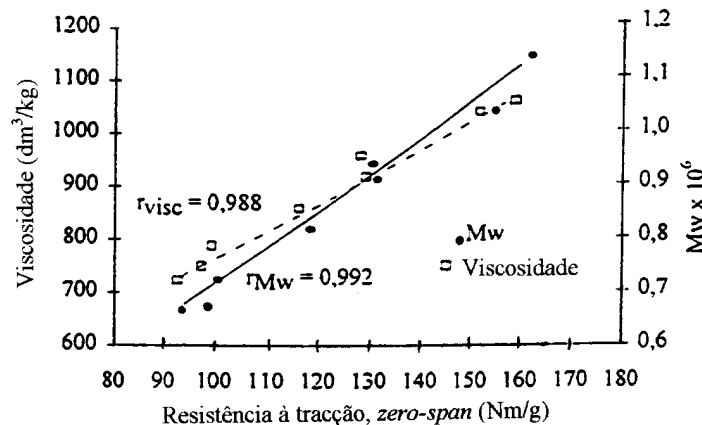
Não obstante os resultados dos testes físico-mecânicos serem considerados da maior relevância para avaliar a qualidade papelreira da pasta, constituindo portanto elementos cruciais para os fabricantes de papel, as características químicas das pastas, frequentemente relegadas para segundo plano, representam também valiosos indicadores do comportamento destas nas fases subsequentes da formação do papel.

Apesar da extrema complexidade das relações entre as características das pastas e as propriedades do papel, evidenciada por numerosas publicações<sup>(19,96,154,183-184,286)</sup>, tentar-se-á aqui resumir os efeitos de algumas das características químicas das pastas consideradas mais relevantes no desempenho papelreiro, tendo por objectivo realçar a importância do conhecimento rigoroso e exaustivo destas características.

A qualidade da pasta final é influenciada por, pelo menos, quatro factores de natureza química, comuns a todos os tipos de processos de produção: o grau de deslenhificação, a dissolução dos hidratos de carbono, a extensão da degradação dos polissacarídeos remanescentes e as características da superfície da fibra (composição e carga)<sup>(19,96)</sup>.

A lenhina remanescente na pasta após o cozimento, cujo teor é normalmente traduzido pelo valor do índice kappa, dificulta o intumescimento das fibras durante a refinação, em virtude do seu carácter essencialmente hidrofóbico e da sua localização predominantemente à superfície das fibras, diminuindo conseqüentemente o desenvolvimento de ligações fibra-fibra<sup>(96)</sup>. O grau de deslenhificação atingido no final do cozimento influencia, para além das resistências mecânicas, a cor das pastas cruas e o subsequente processo de branqueamento, já que condiciona a quantidade de reagentes requeridos para atingir uma determinada brancura. Por outro lado, o prolongamento dos cozimentos com o intuito de obter baixos teores de lenhina, resulta, quase sempre, na degradação dos polissacarídeos e por conseguinte numa diminuição das resistências à tracção e ao rebentamento<sup>(19)</sup>.

A extensão desta degradação é geralmente avaliada a partir da determinação da viscosidade intrínseca da pasta, que está directamente relacionada com o grau de polimerização médio dos polissacarídeos, principalmente com o da celulose dado que esta corresponde ao polímero mais abundante na pasta para além de ser o que tem maior peso molecular<sup>(211)</sup>. Assim, valores mais elevados da viscosidade intrínseca da pasta implicam, em geral, melhores propriedades de resistência<sup>(96,210-211)</sup>, como se exemplifica na figura 4.26 para o caso da resistência à tracção (podendo no entanto citar-se muitos outros exemplos<sup>(96,210-211)</sup>).



**Figura 4.26** – Correlação entre a viscosidade, o peso molecular médio da fracção celulósica (Mw) e a resistência da fibra (zero-span) para uma pasta kraft de folhosas<sup>(211)</sup>.

Também a degradação localizada da celulose (pontos fracos) tem um efeito nefasto na resistência intrínseca da fibra com a conseqüente diminuição da resistência ao rasgamento<sup>(184,210-212,287)</sup>.

Para além da celulose, as hemiceluloses têm igualmente uma importante contribuição no desenvolvimento das propriedades papéis das fibras, a qual continua a ser ainda hoje alvo de investigação<sup>(44,78,96,152,154,183,219,287-290)</sup>. De facto, tem-se assistido a um interesse crescente pela química das hemiceluloses, particularmente das xilanas, às quais são frequentemente imputadas algumas diferenças observadas entre pastas químicas de diferentes origens, espécies e/ou processos de produção<sup>(290)</sup>. Embora distribuídos ao longo de toda a parede celular, estes polissacarídeos estão, como referido anteriormente, essencialmente concentrados no exterior da parede secundária das fibras (S<sub>1</sub>). Assim, e dado que parte da parede primária é removida após o cozimento, as hemiceluloses assumem um papel determinante nas ligações entre fibras, e na interacção entre estas e a água e/ou outros compostos usados no processo de fabrico dos produtos papéis. Devido ao seu carácter fortemente hidrofílico (conferido pelo elevado teor de grupos hidroxilo e carboxilo) e simultaneamente amorfo, as hemiceluloses contribuem também para aumentar a capacidade da fibra em absorver água (intumescimento), nomeadamente durante a refinação (facilitando esta operação que requer assim menor tempo e energia), incrementando igualmente a sua flexibilidade e conformabilidade<sup>(75,77-78,96,153-154,286)</sup>. Em suma, as hemiceluloses fomentam as ligações inter-fibra, aumentam a área de ligação, permitem uma melhor distribuição das tensões internas e conferem ao papel maior resistência à tracção e ao rebenamento<sup>(18,96,152,154,183,219,287-288)</sup>. A sua preservação é portanto um objectivo a perseguir pelos produtores de pasta, nomeadamente através da manipulação das condições de cozimento e branqueamento, quando se pretende maximizar aquelas propriedades<sup>(25,156,184,286, 288,291)</sup>.

As xilanas são ainda responsáveis pela carga das fibras em suspensão aquosa, em virtude de serem a principal fonte de grupos carboxilo (provenientes dos ácidos urónicos e hexenurónicos) cujo tipo e teor dependem das condições de cozimento e branqueamento<sup>(216,286)</sup>. De facto, nas condições de pH prevalentes no fabrico de papel (neutras ou fracamente acídicas), a maior parte destes grupos encontram-se ionizados conferindo às fibras uma carga superficial negativa, que permite a retenção de aditivos catiónicos durante a fabricação do papel<sup>(153)</sup>. Em contrapartida, a presença dos grupos carboxilo nas pastas branqueadas tem um impacto negativo na reversão de brancura<sup>(292)</sup> (amarelecimento do papel), a qual, segundo alguns autores, pode até ser parcialmente prevista a partir da quantidade destes grupos<sup>(221,293)</sup>. Além do mais, os grupos carboxilo, especialmente os que estão localizados na superfície das fibras, têm um grande impacto em algumas das propriedades papéis, visto dominarem, em larga medida, as interacções electrostáticas entre fibras<sup>(77,96,143,154,286,294-295)</sup>. O grande número de trabalhos recentemente publicados sobre as propriedades de superfície das fibras atesta bem a importância deste assunto<sup>(44-45,96,154,214,216,296-297)</sup>.

Para finalizar, acresce dizer que se é um facto que as características das pastas e consequentemente as propriedades do produto final são fundamentalmente determinadas pelas

características morfológicas e químicas das fibras na madeira, não é menos verdade que os processos de cozimento e branqueamento podem alterar, em maior ou menor extensão, o potencial papeleiro dessas mesmas fibras. Relembrando o que foi dito na Introdução, no caso particular do eucalipto português este aspecto assume primordial importância. Com efeito, para que a pasta de *E. globulus* nacional continue a ter uma posição competitiva entre as demais pastas de fibra curta é imprescindível que os processos de cozimento e branqueamento sejam realizados em condições ótimas tendo em vista a qualidade pretendida. A otimização destes processos só será possível se houver um entendimento profundo dos vários factores que os regem e dos seus efeitos nas características das pastas, designadamente nas químicas. Este constituiu, conforme mencionado, a *driving force* do presente trabalho, no qual se tentou explorar, tão exhaustivamente quanto possível, alguns parâmetros do cozimento.

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

A metodologia experimental seguida no presente estudo encontra-se descrita neste capítulo, que, por uma questão de facilidade de leitura, se decidiu dividir em três secções: a primeira, onde se faz referência à forma como a matéria prima foi seleccionada e caracterizada; a segunda, que apresenta todos os procedimentos usados na realização dos cozimentos bem como na caracterização dos licores e das pastas produzidas; e, a terceira, na qual se descreve o modo como as pastas foram branqueadas e posteriormente caracterizadas.

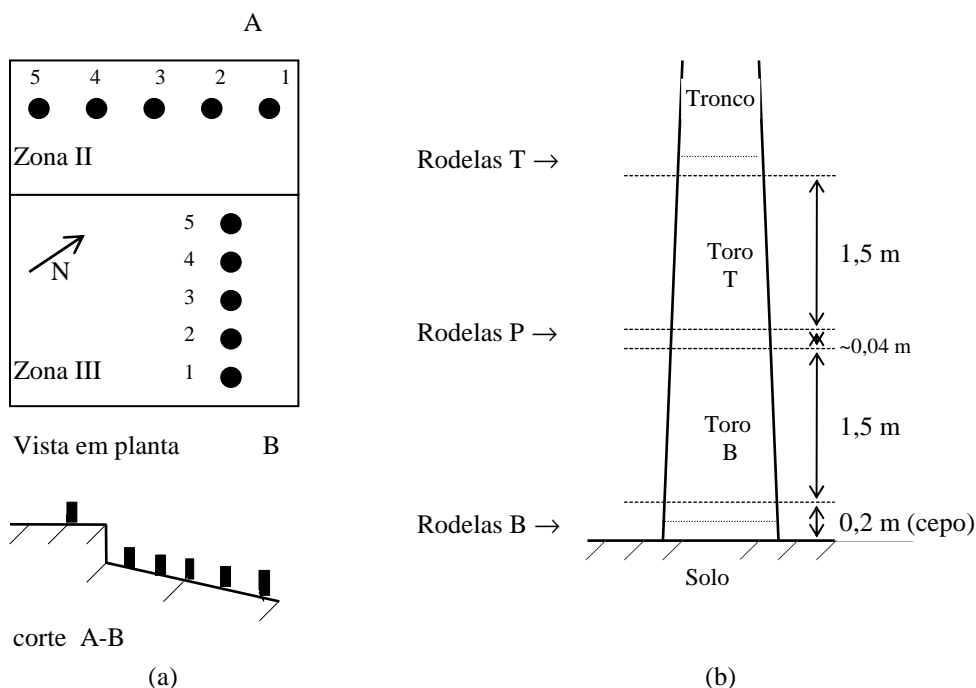
### 5.1 - Matéria Prima

Dada a sua origem biológica, a madeira apresenta uma grande variabilidade de características químicas e morfológicas, que se repercute tanto na produtividade florestal (velocidade de crescimento das árvores) como no rendimento e na qualidade da pasta produzida. A madeira de *E. globulus* não foge à regra, registando-se diferenças, quer entre indivíduos, quer ao longo de uma mesma árvore (radial e longitudinalmente). As causas de tal variabilidade são, conforme referido na secção 3.4, muitas e variadas, destacando-se a idade, a origem genética, as condições ambientais e nutricionais e as práticas silviculturais. Deste modo foi necessário fazer uma criteriosa selecção da matéria prima e proceder à sua caracterização no que respeita à composição química e eventual variabilidade. Este tipo de caracterização é indispensável para uma correcta avaliação das transformações que ocorrem durante o processo de cozimento.

#### 5.1.1 - Selecção

No presente trabalho, o critério de selecção da madeira teve por base a obtenção de aparas com características uniformes, de modo a que as diferenças obtidas nas pastas fossem apenas o reflexo das condições de cozimento e não consequência de variações químico-estruturais da matéria prima. Assim, foram escolhidas árvores plantadas próximo umas das outras, com a mesma idade e geneticamente idênticas, no pressuposto de que árvores de um mesmo clone apresentam entre si menor variabilidade<sup>(113-114,117,136,138,298)</sup>.

A escolha das árvores recaiu em dez indivíduos de um clone da espécie *E. globulus*, com 10 anos de idade e cultivados na Quinta de S. Francisco, em Eixo, Aveiro, em duas zonas contíguas (zona II e III) com 5 árvores cada, cujas posições relativas se apresentam na figura 5.1a). Após a avaliação dendrométrica das árvores (altura total e diâmetro à altura do peito –



**Figura 5.1** - (a) Posição relativa das zonas de cultivo (II e III) e das árvores estudadas numeradas de 1 a 5; (b) Esquema de corte das rodela e dos toros.

DAP), procedeu-se ao seu abate, com excepção do indivíduo III por apresentar um porte nitidamente inferior aos restantes.

Destas árvores foram somente cortados, acima do nível do cepo, dois toros de 1,5 m cada, designados por B (base) e T (topo) tal como se ilustra na figura 5.1b). Conforme esquematizado, em cada árvore foram também cortadas duas rodela contíguas com cerca de 2 cm de espessura cada, a três níveis: junto ao cepo (rodela B), a 1,5m do cepo (rodela P), considerada neste trabalho a altura do peito, e no topo do segundo toro (rodela T). Um conjunto de rodela destinou-se a ensaios químicos, e o outro foi utilizado para determinar a massa volúmica básica. Todos estes ensaios foram efectuados com o duplo objectivo de caracterizar a madeira e avaliar a variabilidade existente entre indivíduos.

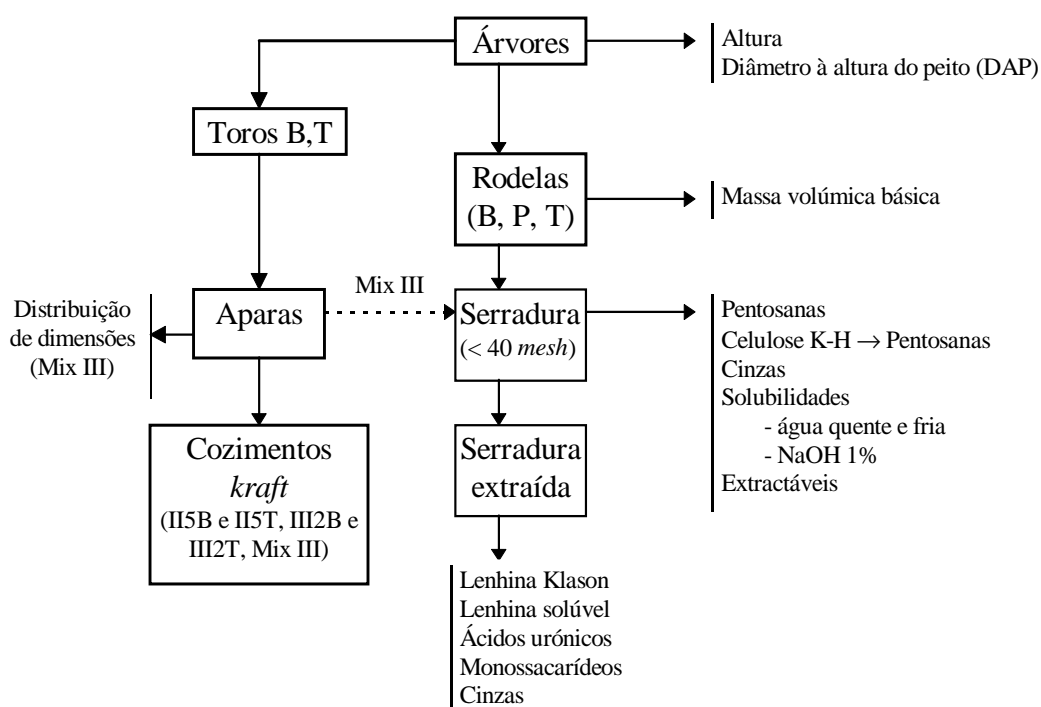
Após o corte, procedeu-se ao descasque dos toros, que foram posteriormente serrados na forma de ripas e reduzidos a aparas num destrocador laboratorial (Lorentz & Wettre, FI 100). Estas aparas foram crivadas (segundo a norma SCAN-CM 40:88) num classificador STFI também da Lorentz & Wettre e as fracções aceites, devidamente identificadas quanto ao toro de origem, foram 'secas' ao ar durante cerca de três semanas. Amostras de aparas dos toros B e T de duas árvores de zonas diferentes (árvores II5 e III2) foram cozidas em condições idênticas para estudos comparativos. Após análise dos resultados destes cozimentos, bem como das características físico-químicas das rodela, apresentados e discutidos no capítulo 6, foi decidido seleccionar apenas as aparas dos toros da zona III por

estas apresentarem maior uniformidade de características. Estas aparas foram homogeneizadas (isto é, devidamente misturadas) e ensacadas em sacos porosos, tendo sido genericamente designadas por 'Mix III'.

### 5.1.2 - Caracterização

Na figura 5.2 encontra-se esquematizada a sequência experimental utilizada na caracterização da matéria prima. Como foi referido nos parágrafos anteriores, procedeu-se à avaliação dendrométrica das árvores e, após o abate destas, os toros foram reduzidos a aparas, algumas das quais foram também sujeitas a cozimentos (nomeadamente as aparas referentes aos toros II5B e II5T, III2B, III2T e Mix III). As aparas designadas por Mix III foram adicionalmente caracterizadas do ponto de vista dimensional.

A caracterização da madeira propriamente dita foi feita nas rodela (B, P e T) e pode dividir-se em dois grupos de ensaios: os físicos e os químicos (Fig.5.2). Os ensaios físicos limitaram-se à determinação da massa volúmica básica nas rodela. Os ensaios químicos tiveram lugar na serradura que passou um crivo de 40 *mesh*, antes e após remoção dos extractáveis. Uma amostra de aparas Mix III foi igualmente caracterizada do ponto de vista químico, após ter sido reduzida a serradura.



**Figura 5.2** - Metodologia experimental seguida para a caracterização da madeira.

Conforme também discriminado na figura 5.2, determinaram-se os teores de pentosanas, de cinzas, de extractáveis, de celulose Kürschner-Hoffer (e correspondentes pentosanas) e ainda as quantidades solúveis em água quente e fria e em hidróxido de sódio a 1%. Após a aplicação de uma sequência de extracções à serradura (com etanol/tolueno 1:2 v/v, etanol e água), determinaram-se os teores de lenhinas Klason e solúvel, de ácidos urónicos e de cinzas, bem como os teores relativos de monossacarídeos.

De salientar que os procedimentos destes ensaios estão, na sua maioria, normalizados (embora nalguns casos tenham sido feitas ligeiras modificações, devidamente assinaladas). Não quer isto dizer que eles sejam absolutos e isentos de limitações; pelo contrário, no caso particular da madeira, cujos constituintes estão química e fisicamente muito associados, a sua separação selectiva nem sempre é bem sucedida. Além disso (e por isso), os constituintes podem ser parcialmente degradados ou alterados por aplicação do método. Por outro lado, o aparecimento de novos métodos de caracterização decorrentes da natural evolução das tecnologias proporciona outro tipo de análises e, conseqüentemente, outro tipo de informação, a qual nem sempre é directamente comparável com a dos métodos convencionais. Por tudo isto, importa especificar todos os passos da metodologia adoptada, desde a preparação das amostras até ao método de caracterização propriamente dito.

Neste sentido, apresenta-se de seguida um sumário de cada método utilizado neste trabalho, encontrando-se no Apêndice II uma exemplificação dos cálculos efectuados na quantificação de cada característica avaliada, bem como alguns estudos de repetibilidade e pormenores inerentes aos ensaios.

## MASSA VOLÚMICA BÁSICA

A madeira é, como se sabe, um material poroso (50 a 60% de porosidade no caso do *E. globulus*<sup>(40)</sup>) pelo que a sua massa volúmica depende do grau de quantificação, ou não, do volume dos poros<sup>(299)</sup>. As técnicas que medem a massa volúmica verdadeira (ou absoluta), isto é, que descontam o volume de vazios, como a picnometria de gás ou a porosimetria de mercúrio<sup>(20,40)</sup>, não são, por rotina, aplicadas. Além disso, a madeira é um material higroscópico e o conteúdo de humidade varia influenciando obviamente o valor da massa volúmica. Assim, o procedimento mais correntemente utilizado consiste em determinar o volume da madeira totalmente saturada de água (volume verde), definindo a massa volúmica 'básica' como a massa seca por volume verde. Este método elimina a influência da humidade (porque os ensaios são feitos em condições de humidade máxima) e, por outro lado, contabiliza todos os espaços vazios (que são ocupados pela água). O volume verde foi obtido segundo a norma SCAN-CM 43:89 que consiste em determinar a massa de água deslocada pela amostra quando imersa em água (Princípio de Arquimedes). A saturação da madeira foi



assegurada por conservação das amostras dentro de água durante 3 dias, à temperatura ambiente. A massa seca da amostra foi determinada por secagem em estufa a  $105\pm 2^\circ\text{C}$  durante 1,5 a 2 dias. As amostras analisadas corresponderam a sectores circulares das rodelas (com cerca de  $\frac{1}{4}$  da área da rodela) diametralmente opostos. Nos ensaios de repetibilidade levados a cabo nas quatro amostras de uma mesma rodela observou-se uma incerteza de  $15\text{ kg/m}^3$ .

### OBTENÇÃO DA SERRADURA E DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HUMIDADE

Os ensaios químicos foram efectuados, conforme mencionado, na madeira reduzida a serradura. Para isso as rodelas foram cortadas em lascas, por meio de guilhotina, secas ao ar, e, posteriormente, moídas num moinho tipo Wiley. A serradura produzida foi peneirada num crivo (norma TAPPI T257 cm-85), aproveitando-se apenas a fracção que passou o peneiro de 40 *mesh* (0,40 mm). A serradura ‘seca’ ao ar tem, devido à sua higroscopicidade, um teor de humidade residual variável (7 a 10%) que é preciso determinar à partida dado que a quantificação dos constituintes químicos é geralmente referida a base seca. Como a secagem completa da amostra pode alterar a sua composição<sup>(299)</sup>, a serradura sujeita a caracterização química foi usada ‘tal qual’, sendo os resultados corrigidos *a posteriori* após o conhecimento rigoroso do teor de humidade (norma T264 om-88).

### DETERMINAÇÃO DE PENTOSANAS

Uma vez que os polissacarídeos predominantes nas hemiceluloses das folhosas são as pentosanas, a quantificação destas dá uma informação aproximada do teor de hemiceluloses total. As pentosanas presentes na madeira de folhosas, as glucoronoxilanas, produzem, por hidrólise, essencialmente xilose. No procedimento descrito na norma T223cm-84, a hidrólise é efectuada por meio de ácido clorídrico ( $3,85\pm 0,05\text{N}$ ) em ebulição. Nestas condições, a xilose ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) é convertida em furfural ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ ), que é posteriormente separado da mistura por destilação. O destilado (solução de furfural) é depois sujeito a uma reacção com o reagente orcinol-cloreto férrico, obtendo-se um composto corado (azul) cujo doseamento é determinado por espectrofotometria, por absorção na região do visível a 630 nm. A quantidade de xilose na amostra original é calculada a partir de uma curva de calibração, conforme se exemplifica no Apêndice II, sendo depois convertida em percentagem de xilana (anidroxilose), no pressuposto de que a hidrólise desta foi completa. De referir, no entanto, que, segundo a literatura<sup>(299)</sup>, cerca de 0,25 a 0,5% de pentosanas na amostra resistem à hidrólise com ácido clorídrico, não sendo por isso quantificadas. Por outro lado, os ácidos urónicos, que também contribuem para a formação de furfural (com um rendimento entre 33 a 45%), são contabilizados como xilanas<sup>(54,300)</sup>. De salientar ainda que a presença de uma pequena percentagem de hidroximetilfurfural, proveniente da hidrólise das hexosanas

(celulose e glucomananas), não interfere na quantificação da xilose por este método colorimétrico<sup>(300-302)</sup>, facto que foi confirmado no presente trabalho (Apêndice II).

### DETERMINAÇÃO DE CELULOSE KÜRSCHNER E HOFFER (celulose K-H)

A quantificação da celulose por meio de um processo de isolamento requer naturalmente a remoção dos restantes constituintes da madeira (lenhina, hemiceluloses e extractáveis). Com esse objectivo, Kürschner e Hoffer<sup>(299)</sup> propuseram uma metodologia, aqui seguida, que utiliza ácido nítrico em solução alcoólica. Assim, adicionou-se 50 ml de uma mistura de ácido nítrico (65%) e etanol (96%) (1:4 v/v, preparada na altura) a uma amostra contendo cerca de 2g de serradura, aquecendo-se o conjunto em banho-maria. Após 1h em ebulição sob refluxo, o sobrenadante foi substituído por nova mistura, repetindo-se o tratamento por mais duas vezes. Durante o ensaio, as matérias gordas são dissolvidas, as hemiceluloses, na sua maioria, são hidrolisadas e a lenhina é transformada em produtos nitrofenólicos solúveis no etanol; em compensação, o álcool preserva grande parte da celulose da acção do ácido nítrico. Após o tratamento, a fracção insolúvel (essencialmente celulose) é lavada e a sua quantificação é efectuada por gravimetria. Esta fracção contém ainda algumas hemiceluloses, nomeadamente pentosanas, cujo teor é necessário quantificar pelo método referido no parágrafo anterior, para posterior correcção da percentagem de celulose obtida<sup>(299)</sup>.

### DETERMINAÇÃO DE CINZAS

Entende-se por ‘cinzas’ a matéria inorgânica contida numa amostra, sendo o seu teor dado pela massa do resíduo que resulta da combustão completa dessa amostra. Segundo a norma T211 om-93, adoptada neste trabalho, a incineração deve ser realizada a uma temperatura de  $525 \pm 25^\circ\text{C}$ , sendo o resultado expresso em percentagem da massa de amostra seca.

### DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE EM NaOH A 1%

Esta determinação (segundo a norma T212 om-93) consiste no tratamento da amostra de serradura com uma solução de hidróxido de sódio a 1% (m/v) durante 1 h a cerca de  $100^\circ\text{C}$ , permitindo o seu valor antever, de certo modo, o consumo de reagentes alcalinos no início do cozimento. Esta solução extrai contudo alguns hidratos de carbono de baixo peso molecular, entre os quais algumas hemiceluloses e alguma celulose degradada, para além de parte dos compostos solúveis em água e em solventes orgânicos (mencionados nos parágrafos seguintes). Após o tratamento, a amostra é lavada com ácido acético e água com o objectivo

de eliminar o reagente utilizado. Esta solubilidade é calculada por diferença entre a massa da amostra original e a da extraída, após a secagem desta a 105°C.

## DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE EM ÁGUA QUENTE E FRIA

Os compostos solúveis em água, também designados por extractáveis em água, incluem sais inorgânicos, açúcares de baixo peso molecular, amido, proteínas, alguns taninos e algumas substâncias pécnicas e fenólicas. Esta solubilidade pode ser determinada a quente (~100°C) ou à temperatura ambiente (T207 om-93). A sua quantificação é efectuada por diferença de pesagem entre a amostra original e a extraída depois de seca a 105°C.

## DETERMINAÇÃO DE EXTRACTÁVEIS

A quantificação de extractáveis em solventes orgânicos neutros possibilita, tal como acontecia para a solubilidade em NaOH e água, ter uma estimativa do consumo de reagentes no cozimento. Além disso, os extractáveis interferem nalguns ensaios de caracterização química, sendo por isso necessária a sua remoção prévia. Assim, neste trabalho, efectuou-se a quantificação destes compostos (T204 om-88) e, em simultâneo, a preparação de amostras 'isentas de extractáveis' para posteriores ensaios químicos (como recomenda a norma T264 om-88). Como não há um solvente universal que remova todos os extractáveis, essa remoção é efectuada por etapas utilizando a seguinte sequência de solventes: i) mistura de etanol/tolueno (1:2 v/v), extraíndo-se, entre outros, ceras, gorduras, esteróis, terpenos e alguns álcoois e ácidos gordos; ii) etanol, para remover essencialmente o tolueno residual; e iii) água fervente, que solubiliza, como já referido, sais inorgânicos, açúcares de baixo peso molecular, alguns taninos, amidos, proteínas e algumas substâncias pécnicas e fenólicas, embora parte de todos estes compostos possam já ter sido solubilizados nos solventes anteriores<sup>(299,303)</sup>. As duas primeiras extracções foram realizadas durante 4h em Soxhlet, e a última, em água fervente, durante 1h. Após esta sequência, a serradura isenta de extractáveis foi seca ao ar sendo posteriormente determinada a sua humidade. A quantidade extraída em cada um dos solventes utilizados foi quantificada por pesagem do resíduo resultante da evaporação dos solventes quase até à secura, e subsequente secagem em estufa durante 1h a 105±3°C, ou 115±5°C quando o solvente foi o etanol/tolueno. Neste último caso verificou-se, no entanto, que o tempo de secagem recomendado não era suficiente, razão pela qual este foi aumentado para 4h.

## DETERMINAÇÃO DE LENHINA KLASON E DE LENHINA SOLÚVEL

Sendo a remoção de lenhina o principal objectivo do processo de cozimento, a determinação do seu teor na madeira permite de certa forma antecipar o grau de dificuldade deste processo. Para esse efeito, os polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) são hidrolisados por ácidos inorgânicos concentrados, à temperatura ambiente, formando-se diversos oligossacarídeos, os quais, por sua vez, são hidrolisados, numa segunda etapa, com ácido diluído fervente onde os produtos de hidrólise se solubilizam. A lenhina é relativamente estável nestas condições, constituindo o resíduo da amostra de madeira após este tratamento. A lenhina proveniente da hidrólise da serradura com ácido sulfúrico a 72%, à temperatura ambiente, seguido da hidrólise a 100°C, com o mesmo ácido a 3%, designa-se por 'lenhina Klason' (T222 om-88), por ter sido Klason o primeiro autor a propor este método (em 1906).

Na quantificação da lenhina Klason pressupõe-se que a lenhina existente na amostra não é hidrolisável nem solúvel no ácido utilizado, ao contrário dos polissacarídeos que são totalmente hidrolisados. Contudo, segundo alguns autores, especialmente no caso das folhas ricas em núcleos seringilo, uma parte da lenhina é solubilizada nas condições do ensaio<sup>(304)</sup> – o teor de lenhina solúvel, nomeadamente nos eucaliptos, pode ascender a 7% (base madeira)<sup>(305)</sup>. Para a quantificação da lenhina solúvel no filtrado ácido, proveniente do ensaio da lenhina Klason, utilizou-se um método espectrofotométrico (TAPPI UM 250), descrito no Apêndice II.

## ÁCIDOS URÓNICOS

Não há um método totalmente satisfatório para quantificar os ácidos urónicos constituintes das xilanas (ácidos galacturónicos e, na sua maioria, ácidos 4-O-metil-glucurónicos), especialmente quando estão presentes elevadas quantidades de açúcares neutros<sup>(68,306)</sup>. O método aqui utilizado, proposto por N. Blumenkrantz *et al.*<sup>(307-308)</sup>, baseia-se na formação de grupos cromóforos quando se adiciona o reagente 3-fenilfenol a uma solução contendo ácidos urónicos, previamente aquecida a 100°C na presença de ácido sulfúrico concentrado, sendo a absorvância da solução resultante lida a 520nm. As soluções analisadas foram os filtrados da hidrólise descrita no método de determinação da lenhina Klason. Como os açúcares neutros produzem um cromóforo rosa durante o aquecimento referido, utilizou-se como branco uma outra toma à qual se aplicou o tratamento anterior mas sem a adição do reagente 3-fenilfenol<sup>(307)</sup>. Para quantificar os ácidos urónicos construiu-se uma curva de calibração (ver Apêndice II) utilizando soluções de concentrações diferentes de ácido galacturónico. Assim, os ácidos urónicos presentes nas amostras ensaiadas foram calculados como ácidos galacturónicos.

## MONOSSACARÍDEOS

Os diferentes tipos de hidratos de carbono existentes na madeira só poderão ser conhecidos a partir da identificação e quantificação dos monossacarídeos seus constituintes, o que requer a clivagem das ligações glicosídicas existentes entre eles, por exemplo por meio da hidrólise ácida das amostras, sendo o ácido sulfúrico<sup>(68,264,309-318)</sup> ou o ácido trifluoroacético<sup>(270,319-322)</sup> (TFA) os reagentes mais frequentemente empregues para o efeito<sup>(323)</sup>. A identificação e/ou quantificação dos monómeros pode ser efectuada por cromatografia gasosa<sup>(270,309-310,314-315,317-318,322,324-327)</sup> ou cromatografia líquida<sup>(68,264,311-313,316,319-321)</sup>, tendo esta última a vantagem de analisar os hidrolisados directamente, isto é, sem a necessidade de recorrer ao processo de derivatização requerido pela primeira.

Neste trabalho seguiu-se o método proposto por Fengel *et al.*<sup>(320)</sup> que consistiu, numa primeira etapa, na adição de 4 ml de TFA concentrado a cerca de 50 mg de amostra de serradura, permanecendo esta mistura à temperatura ambiente durante a noite, após o que se deixou ferver sob refluxo durante 1h. Procedeu-se depois à adição de 1 ml de água com subsequente ebulição sob refluxo por mais 15 minutos. Por último, adicionou-se mais 8 ml de água deixando-se ferver 2h sob refluxo. A mistura resultante foi filtrada, para retirar a porção não solubilizada, procedendo-se à evaporação do TFA do hidrolisado obtido. O resíduo seco, contendo os monossacarídeos, foi lavado com 10 ml de água e evaporado, por duas vezes consecutivas, após o que lhe foi adicionado 3 ml de água, sendo a solução resultante analisada depois de filtrada em filtros de 0,2 µm. A análise dos açúcares foi efectuada por cromatografia líquida, injectando 50 µl de amostra numa coluna Polyspher CH PB (300-7.8) com uma pré-coluna Polyspher CH PB (20-3), ambas da Merck, colocadas num forno tipo 101 da Perkin Elmer, à temperatura de 80°C, utilizando-se um detector de índice de refração HP1047A. O eluente foi água, à pressão de  $\approx 5 \times 10^6$  Pa (700 psi), com um caudal de 0,4 ml/min, debitado por uma bomba binária tipo 250 da Perkin Elmer. Nestas condições, os tempos de retenção, em minutos, dos açúcares analisados foram 19.9, 21.5, 23.5, 25.5 e 26.4, respectivamente para a glucose, xilose, galactose, arabinose e manose. Os resultados foram expressos em percentagem relativa de cada polissacarídeo constituinte, como se exemplifica no Apêndice II.

## DIMENSÕES DAS APARAS

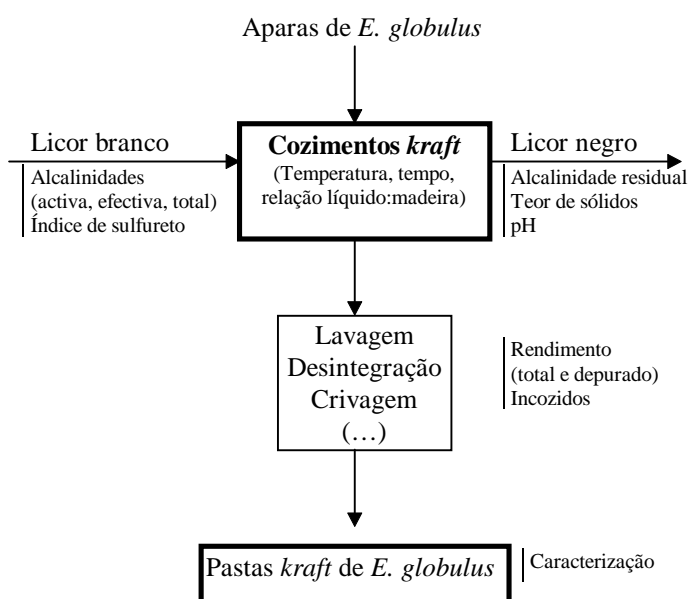
Como as dimensões das aparas, particularmente a espessura, afectam a velocidade de remoção da lenhina (secção 4.4), foi efectuada uma caracterização dimensional das aparas Mix III, visando: em primeiro lugar, determinar os valores médios das diferentes dimensões, bem como as respectivas distribuições de valores, o que permite ter uma ideia da uniformidade das aparas; em segundo lugar, comparar as distribuições obtidas com as das aparas industriais usadas nos cozimentos preliminares (cuja caracterização foi também feita –

Apêndice III). Assim, numa amostra aleatória contendo cerca de 850 aparas, secas ao ar, efectuou-se a medida dos comprimentos, larguras e espessuras utilizando uma régua e/ou um paquímetro.

## 5.2 - Cozimentos

Como foi referido, por mais do que uma vez, ao longo deste texto o principal objectivo do presente trabalho foi o de analisar o modo como as diferentes características de pastas de eucalipto (*E. globulus*) são afectadas pelas variáveis de cozimento kraft. Para concretizar este objectivo foi seleccionado um lote de aparas com características físico-químicas o mais uniformes possível, conforme descrito na secção anterior. Alguns dias antes da sua utilização nos cozimentos, procedeu-se à determinação da humidade das aparas (SCAN-CM 39:88) e, em simultâneo, pesaram-se porções de cerca de 700g (base húmida), que foram colocadas em sacos de plástico selados, devidamente identificados, e guardados no frigorífico.

Como o esquema da figura 5.3 indica, procedeu-se à caracterização dos licores antes e após os cozimentos, sendo estes efectuados em condições operatórias diferentes. Nas pastas obtidas, depois de lavadas e isentas de incozidos, foram avaliadas diversas características que se enumeram mais adiante.



**Figura 5.3** - Metodologia experimental utilizada na realização dos cozimentos.

Antes da descrição dos procedimentos relativos à sequência experimental apresentada na figura 5.3, apresenta-se um estudo intitulado ‘cozimentos preliminares’ que consistiu na escolha do digestor a utilizar nos cozimentos posteriores (cozimentos ‘definitivos’) e em estabelecer as condições operatórias *standard* a seguir durante o período de aquecimento.

### 5.2.1 - Cozimentos preliminares

Todos os cozimentos preliminares foram efectuados utilizando aparas ‘industriais’ (provenientes de uma fábrica de pasta para papel que utiliza *E. globulus* como matéria prima), também previamente crivadas no classificador STFI. Dado que estes estudos envolveram a aquisição de grande quantidade de dados, relativos designadamente a perfis de temperatura, características das pastas e rendimentos, que não são directamente utilizados, optou-se por colocá-los em apêndice (Apêndice III) de modo a não sobrecarregar o texto. Os principais objectivos destes cozimentos foram:

- a escolha do digestor mais apropriado para a série de cozimentos a realizar;
- a análise da resposta da temperatura efectiva relativamente à programada;
- a realização de estudos de impregnação (efeito do pré-aquecimento das aparas, criação de um patamar a uma temperatura intermédia e efeito da percentagem de humidade das aparas);
- a realização de ensaios de repetibilidade do digestor.

Perante a possibilidade da utilização de dois tipos de digestores laboratoriais descontínuos disponíveis, um rotativo e o outro fixo com circulação forçada de licor (sistema M/K), efectuaram-se cozimentos em ambos os digestores cujos resultados se apresentam na tabela III1 do Apêndice III. A partir da análise desses resultados optou-se pela utilização do digestor MK porque:

- a pasta apresentava maior reflectância e viscosidade apesar de se obter um pouco mais de incozidos;
- a semelhança da hidrodinâmica do cozimento relativamente ao processo industrial era maior;
- a manipulação da madeira, do licor e da pasta resultante era mais facilitada em virtude das respectivas quantidades não serem muito elevadas (mínimo de 0,5 kg de madeira contra 1,5 kg no digestor rotativo);
- o controlo da temperatura era mais apertado: apresentava uma amplitude de cerca de 3°C à volta do *set point* e um atraso de cerca de 5 minutos no tempo total

relativamente ao programado (Fig. III.2, Apêndice III), enquanto o digestor rotativo apresentava uma amplitude de 6°C e um atraso de 10 a 15 minutos;

- era possível a realização de dois cozimentos em simultâneo dado que existiam dois digestores iguais (MK A e MK B).

Foi efectuado também um breve estudo das condições de impregnação das aparas, a utilizar posteriormente nos cozimentos definitivos, o qual consistiu na realização de cozimentos nas seguintes condições:

- i) aquecimento das aparas e do licor à velocidade de 2°/min desde 40 até 115°C, permanecendo a esta temperatura 30 minutos (1° patamar), seguindo-se uma rampa de 2°/min até à temperatura máxima de cozimento ( $\approx 160^\circ\text{C}$ ) a qual se mantinha durante 90 min (2° patamar);
- ii) aquecimento do licor no digestor até 50 °C e, separadamente, das aparas em estufa durante 7 min a  $\approx 100^\circ\text{C}$ , prosseguindo, após mistura, como no caso anterior;
- iii) aquecimento das aparas e do licor à velocidade de 2°/min até à temperatura máxima, que era mantida durante 90 min (cozimento sem o 1° patamar).

Os resultados deste estudo estão apresentados nas tabelas III.1 a III.4 do Apêndice III, tendo-se concluído após a sua análise que:

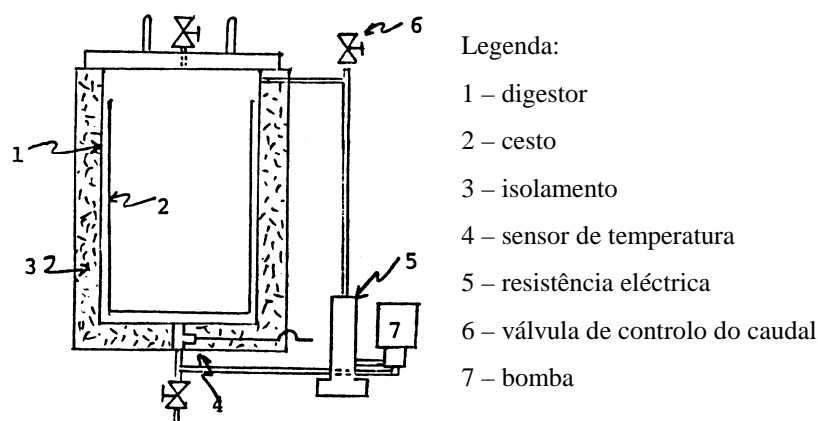
- o pré-aquecimento separado das aparas prejudica a sua deslenhificação (tabela III.1, cozimentos S11 e S4), em conformidade com os resultados de outros autores<sup>(175)</sup> (secção 4.2).
- surpreendentemente, a utilização de aparas com uma humidade inicial de 34,4% deu origem a pastas com menor rendimento do que as aparas com 10% de humidade (tabelas III.2 e III.3), quer existisse ou não o patamar a 115°C, pelo que, para os cozimentos definitivos, as aparas foram simplesmente ‘secas’ ao ar antes da sua utilização, ficando com uma humidade residual entre 8 a 12%;
- a repetibilidade foi boa (coeficiente de variação de 1,5% e 0,9%, respectivamente para o índice kappa e o rendimento) sendo além disso praticamente indiferente utilizar o digestor A ou B;
- a existência de um patamar a 115°C, durante 30 minutos, com o objectivo de melhorar a impregnação das aparas revelou-se adequada: i) por fazer diminuir a percentagem média de incozidos, embora o grau de deslenhificação atingido tenha sido sensivelmente o mesmo que para os cozimentos sem patamar, ii) por os polissacarídeos não terem sido afectados apesar de estarem mais tempo em contacto



com o licor (como se pode observar pelo valor da viscosidade, do teor de pentosanas e do teor relativo de monossacarídeos, tabelas III.2, III.3 e III.4).

### 5.2.2 - Condições operatórias dos cozimentos (definitivos)

Em resultado do estudo anterior, foi decidido que os cozimentos definitivos (relativos às aparas do clone) seriam efectuados nos dois digestores laboratoriais descontínuos e iguais (MK A e MK B), modelo 409 MII da M/K Systems, Inc., com 6,5 l de capacidade cada. Estes digestores (figura 5.4) são equipados com bombas que permitem a circulação forçada de licor com um caudal de 2,5 l/min e possibilitam o pré-estabelecimento de um programa tempo/temperatura que no presente caso consistiu numa rampa de aquecimento de 2°C/min de 40 a 115°C, patamar de 30 min a esta temperatura, nova rampa de aquecimento à mesma velocidade até atingir a temperatura de cozimento (variável) permanecendo a esta temperatura durante um tempo (também variável) que, em média, rondou os 90 min (figura III.2, do Apêndice III).



**Figura 5.4** - Representação esquemática do digestor utilizado para a realização dos cozimentos.

Cada digestor continha um cesto cilíndrico metálico, com rede no fundo, onde eram colocadas cerca de 600 g (base seca) de aparas com uma humidade previamente conhecida (cerca de 10%). De imediato, procedia-se à adição do licor, numa quantidade correspondente a um hidromódulo de 4:1 l/kg (cerca de 2,4 l incluindo a água presente nas aparas), dando-se início à sua circulação e aquecimento e ao fecho do digestor. Com esta carga utilizava-se cerca de 55% da capacidade total do digestor. No Apêndice IV exemplificam-se os cálculos necessários à preparação de um cozimento (caracterização do licor branco e determinação dos volumes de licor e água a adicionar).

No final do ciclo de cozimento, o licor negro era descarregado pela base do digestor e arrefecido por meio de um permutador de calor até à temperatura próxima de 40°C recolhendo-se uma amostra num frasco com rosca, que se colocava num banho de gelo até se proceder à sua caracterização. Entretanto, o cesto contendo as aparas cozidas, era introduzido num balde com água desmineralizada, à temperatura ambiente, com o duplo objectivo de arrefecer as aparas e de, simultaneamente, estas sofrerem uma primeira lavagem. Depois de retiradas do cesto e colocadas num saco de pano, as aparas eram centrifugadas, durante 2 minutos, seguindo-se a sua desintegração em 20 l de água (usando um desintegrador tipo turbina), durante 4 minutos. A suspensão de pasta resultante era descarregada para um saco de pano, centrifugada durante 2 minutos e depois lavada e crivada (crivo com abertura de 0,15 mm) utilizando 50 l de água desmineralizada em circuito fechado. Após passagem no crivo, a pasta era recolhida num tabuleiro com rede de 150 *mesh* e novamente centrifugada, durante 15 minutos. Por fim, era esfarelada manualmente procedendo-se, então, à determinação da sua massa e humidade, com vista ao cálculo do rendimento do processo de cozimento, sendo guardada no frigorífico em saco de plástico fechado para posterior caracterização. No lavador crivador era recolhida a parte de incozidos retidos no crivo, sendo estes quantificados por secagem em estufa a 105°C, durante a noite. Era também recolhida uma amostra de água de lavagem na qual se media o pH e a condutividade para controlo (o limite superior estabelecido para a condutividade foi de 30 mS/m). (Em média um cozimento completo, incluindo preparação e caracterização do licor branco e caracterização do licor negro, demorava cerca de 9 horas.)

As gamas de valores das variáveis manipuladas nos diferentes cozimentos foram de:

- carga alcalina activa, AA - 13 a 24% (como Na<sub>2</sub>O);
- índice de sulfureto, IS - 0 a 100%;
- temperatura máxima, T (ou temperatura de cozimento) - 150 a 180°C;
- tempo de cozimento, t (isto é, tempo à temperatura máxima) - 40 a 165 min, embora na maioria dos casos se tenha fixado esta variável em 90 min;
- factor H - 260 a 2400 (na secção IV.3 do Apêndice IV exemplifica-se o cálculo da determinação deste factor).

A totalidade dos cozimentos (definitivos) rondou a centena incluindo vinte e seis duplicados e 4 réplicas do cozimento considerado padrão, isto é, com AA=15%, IS=30%, T=161°C e t=90min. Estas réplicas foram realizadas no decurso de um ano para avaliar a repetibilidade, quer do equipamento, quer dos métodos utilizados, bem como a homogeneidade das aparas e a sua estabilidade ao armazenamento.

### 5.2.3 - Preparação e caracterização do licor branco

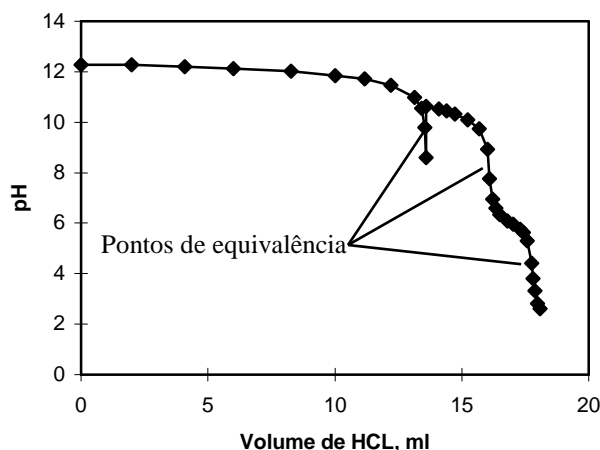
#### PREPARAÇÃO

Os licores brancos foram preparados com hidróxido de sódio puro (pureza mínima de 98%) e sulfureto de sódio (mínimo 57%). Para simular os demais componentes de um licor industrial que embora inertes do ponto de vista da deslenhificação contribuem para a sua força iónica, foi ainda incorporado carbonato de sódio anidro (pureza mínima de 99,5%). Este reagente era previamente seco a 300°C durante 1h e guardado em frascos rolhados dentro de um exsiccador, sendo usado no prazo máximo de uma semana. Após a pesagem das quantidades adequadas de cada um dos reagentes, consoante as concentrações pretendidas, estes eram dissolvidos em água destilada a cerca de 4°C. A solução resultante, depois de arrefecida (se preciso) até à temperatura de 20°C, era diluída para 2 l num balão de diluição. De imediato era feita a titulação do licor. Caso este tivesse a concentração adequada, procedia-se à determinação quer do volume de licor necessário para o cozimento em causa, quer da quantidade de água a adicionar para completar o volume total de líquido exigido pela relação licor:madeira adoptada.

#### CARACTERIZAÇÃO DO LICOR BRANCO

A caracterização do licor branco incluiu a determinação das alcalinidades total, activa e efectiva (definidos no Apêndice I), bem como das concentrações individuais de cada reagente, do índice de sulfureto e da actividade. O método que é comumente adoptado para este efeito é o denominado 'Teste ABC' (SCAN-N 2:88) o qual se descreve na secção IV.1 do Apêndice IV – nesta secção também se apresenta um estudo efectuado sobre este método que teve por objectivo o conhecimento dos erros que lhe estão associados.

Resumidamente, este método consiste na titulação do licor branco com ácido clorídrico, como se exemplifica na figura 5.5, utilizando indicadores para detectar os pontos de equivalência. No 1º ponto, correspondente a um dado consumo de titulante, é calculada a alcalinidade efectiva; a alcalinidade activa é determinada a partir do volume total de ácido gasto na titulação até ao 2º ponto; o volume de titulante correspondente ao 3º ponto de equivalência fornece o valor da alcalinidade total titulável.



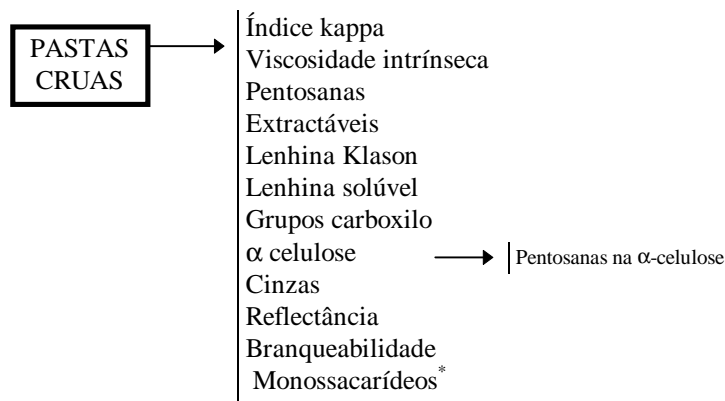
**Figura 5.5** - Titulação, com ácido clorídrico, de um licor branco contendo NaOH, Na<sub>2</sub>S e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 5.2.4 - Caracterização do licor negro

A caracterização do licor negro consistiu na determinação do pH, do teor de sólidos e das alcalinidades residuais. O teor de sólidos foi determinado, seguindo a norma T650 om-89, por gravimetria, após secagem de uma amostra de licor a  $105 \pm 3^\circ\text{C}$ . Quanto à determinação das alcalinidades do licor negro, esta foi um pouco diferente da efectuada ao licor branco pois que os sais de ácidos orgânicos nele contidos (nomeadamente fenolatos) consumiriam titulante dando informação, por excesso, dos teores de alcalinidades e de carbonato de sódio residuais<sup>(20,328)</sup>. Neste trabalho foi utilizado um método (Teste AB modificado), referido por alguns autores<sup>(197,329-330)</sup> como sendo o procedimento mais correcto para a determinação das alcalinidades residuais no licor negro, e que consiste na titulação deste com HCl, após precipitação do carbonato e dos fenolatos com cloreto de bário. Tal como para os licores brancos foram calculadas as alcalinidades efectiva e activa a partir, respectivamente, dos volumes gastos até ao 1º e ao 2º ponto de equivalência. O método é pormenorizadamente descrito na secção IV.4 do Apêndice IV.

### 5.2.5 - Caracterização das pastas cruas

A figura 5.6 mostra o esquema dos ensaios efectuados às pastas cruas tendo em vista a sua caracterização, com o objectivo de avaliar o efeito nestas das diferentes condições de cozimento utilizadas.



**Figura 5.6** - Sequência dos ensaios efectuados às pastas cruas. (\*) Os monossacarídeos foram apenas determinados em algumas pastas obtidas nos cozimentos preliminares.

Os teores de lenhina, de pentosanas, de cinzas e de extractáveis na pasta foram obtidos por aplicação dos métodos já mencionados para a madeira (normas T222, T223, T211 e T204, respectivamente) tendo-se procedido à secagem prévia da pasta à temperatura ambiente. No caso da determinação da lenhina, a pasta seca foi ainda moída num moínho tipo Wiley contendo um crivo de 20 *mesh*. Na secção IV.5 do Apêndice IV exemplifica-se a conversão da percentagem em base pasta para base madeira necessária para contabilizar a solubilização dos diferentes componentes da madeira no licor de cozimento.

Em seguida descrevem-se os métodos utilizados na quantificação das restantes características explicitadas na figura 5.6. Com excepção da determinação da viscosidade intrínseca, No que respeita à determinação da viscosidade intrínseca, todos os outros ensaios foram efectuados na pasta húmida, proveniente dos cozimentos, cuja humidade era previamente determinada (T550). De facto, no que diz respeito à viscosidade intrínseca, foi necessário formar uma folha para assegurar que a pequena quantidade exigida por este ensaio fosse representativa da pasta. Para isso dispersava-se cerca de 2g de pasta (em base seca) em 500 ml de água destilada, por meio de um desintegrador Heidolph, procedendo-se depois à formação da folha, por filtração da suspensão num funil de Buchner munido com um filtro de papel Whatman (de filtração rápida). A esta folha, depois de seca à temperatura ambiente, eram retiradas pequenas porções para o ensaio da viscosidade e para a determinação da humidade.

## ÍNDICE KAPPA

Para se conhecer a eficácia de um cozimento é obviamente imprescindível a determinação do teor de lenhina residual na pasta (ou, por outras palavras, o grau de deslenhificação atingido) razão porque este parâmetro é amplamente usado para o controlo

deste processo. O método de determinação da lenhina, já descrito para o caso de madeiras, é bastante demorado, tendo sido desenvolvidos métodos alternativos, mais simples, designadamente o da determinação do 'índice kappa' (IK), o que permite estimar rapidamente a quantidade de lenhina total (LT, soma da lenhina Klason com a da lenhina solúvel) numa pasta. Em geral, verifica-se a seguinte relação aproximada:

$$LT \text{ (em \%)} = 0,15 * IK \quad (5.1)$$

embora esta proporcionalidade seja influenciada pela espécie de madeira e tipo de cozimento<sup>(27,197,224,331)</sup>.

A lenhina é susceptível de sofrer oxidação (em particular nos seus anéis aromáticos) por vários oxidantes, como por exemplo o permanganato de potássio em condições ácidas<sup>(224)</sup>. Assim, o consumo de permanganato necessário para oxidar uma pasta fornece uma ideia do teor de lenhina residual. Este consumo depende porém do tempo e da temperatura de reacção, bem como das quantidades e concentrações de permanganato inicial e remanescente no final da reacção e das restantes condições do ensaio<sup>(224)</sup>, pelo que as condições experimentais devem ser sempre especificadas. No presente trabalho seguiu-se o procedimento descrito na norma NP 3186/95 na qual o índice kappa da pasta se determina a partir do número de mililitros de uma solução de permanganato de potássio 0,1 N consumidos por grama de pasta absolutamente seca, sob condições normalizadas, sendo o resultado corrigido para um consumo de 50% (isto porque se deve utilizar uma quantidade de permanganato tal que leve a um consumo próximo de 50% do adicionado). O permanganato não consumido ao fim de exactamente 10 minutos de reacção com a suspensão de pasta, é determinado por iodometria: à suspensão é adicionado iodeto de potássio, em excesso, e o iodo formado é titulado com uma solução de tiosulfato de sódio. Neste trabalho foram utilizados metade dos volumes de reagentes e de pasta indicados no método referido.

É de salientar todavia que, para além da lenhina, outras estruturas podem consumir permanganato, contribuindo para o valor do índice kappa das pastas kraft, em particular das não-branqueadas<sup>(244)</sup>. De facto, embora nos 10 minutos estabelecidos na norma se complete a oxidação degradativa dos anéis aromáticos da lenhina, sendo a oxidação dos grupos terminais redutores dos hidratos de carbono pequena (logo desprezável para o IK<sup>(220,224)</sup>), a presença de ligações duplas, como as existentes nos ácidos hexenurónicos (formados durante o cozimento alcalino – secção 4.3) aumenta substancialmente o consumo de permanganato<sup>(217,220,222-224)</sup>. Assim, o valor de IK vai depender do teor destes grupos funcionais, o qual, por sua vez, depende das condições de cozimento<sup>(215,217)</sup>. Como o teor destes ácidos insaturados não foi determinado, desconhece-se a sua contribuição para o IK das diferentes pastas estudadas. Pode no entanto afirmar-se, face aos resultados experimentais obtidos (discutidos mais adiante) que o erro no IK decorrente desta contribuição, a existir, será presumivelmente o mesmo para todas as pastas.

## VISCOSIDADE INTRÍNSECA

Enquanto o índice kappa dá uma indicação do grau de deslenhificação da pasta, a viscosidade traduz o grau de degradação (ou despolimerização) da celulose, sendo portanto uma característica da pasta que é imprescindível determinar. Um dos métodos mais simples de a determinar consiste em comparar o tempo de escoamento de um determinado volume de solução de pasta celulósica através de um capilar de um viscosímetro e o tempo de escoamento do solvente puro (norma SCAN-CM 15:88). Contudo, como foi referido no Capítulo 3, devido à elevada massa molecular e grau de cristalinidade da celulose, esta não é solúvel na maioria dos solventes. Idealmente, o processo de dissolução da celulose deveria resultar de uma completa desintegração em moléculas individuais sem alteração do comprimento da cadeia. De todos os solventes usados para esse efeito, a cupri-etilenodiamina (CED), complexo de cobre e amina, é o mais vulgar, sendo extensamente utilizado no controlo de viscosidades de pastas a nível industrial.

A viscosidade de uma solução de celulose é no entanto fortemente dependente da concentração (aumentando com ela) e por isso o seu valor deve ser determinado em condições tais que a interacção entre as suas moléculas seja desprezável, atingindo-se o que se designa por número limite de viscosidade ou, mais correntemente, viscosidade intrínseca  $[\eta]$ , definida como

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{\text{rel}} - 1}{C} \right) \quad (\text{dm}^3/\text{kg}) \quad (5.2)$$

onde  $\eta_{\text{rel}} = \eta/\eta_0$ , sendo  $\eta$  e  $\eta_0$  a viscosidade da solução e do solvente, respectivamente. Esta definição ilustra a razão pela qual normalmente se exprime a viscosidade em unidades de  $(\text{concentração})^{-1}$ . Segundo a norma adoptada, utiliza-se uma concentração de pasta em CED (0,5M) tal que o produto  $[\eta]C$  tenha um valor definido ( $\sim 3$ ), sendo o resultado convertido em viscosidade intrínseca pela fórmula de Martin (secção IV.5 do Apêndice IV).

## GRUPOS CARBOXILO

As pastas kraft contêm grupos carboxilo provenientes dos ácidos urónicos e hexenurónicos remanescentes nas xilanas após o cozimento. Contudo, conforme descrito, estes grupos podem também ser formados durante o processo de produção de pasta, quer por oxidação dos hidratos de carbono, principalmente na posição  $C_6$  e  $C_1$ , quer ainda por oxidação da lenhina<sup>(96,154,201,299)</sup>. A quantificação dos grupos carboxilo foi efectuada pelo método de Wilson (T237 om-93), baseado na capacidade de troca iónica das pastas celulósicas, que consiste na titulação com ácido clorídrico aferido da quantidade excedente de bicarbonato de sódio adicionado para neutralizar o ião  $H^+$  libertado pelo grupo carboxilo na presença de

cloreto de sódio. Para garantir que todos os grupos estavam inicialmente na forma acídica a pasta foi previamente lavada com ácido mineral forte para remover todos os cátions provenientes do processo de produção da pasta.

## ALFA CELULOSE

Este ensaio permite avaliar a resistência alcalina da pasta através da determinação da quantidade de polissacarídeos que não se solubilizam em soluções concentradas de hidróxido de sódio (17,5% seguida de uma outra a 9,45%, em determinadas condições experimentais – T203 om-93), vulgarmente designada por  $\alpha$ -celulose. O seu teor corresponde à quantidade de celulose de elevado peso molecular presente na pasta juntamente com alguma percentagem de hemiceluloses (principalmente pentosanas). Por esta razão a percentagem de pentosanas é frequentemente quantificada à parte seguindo um procedimento já descrito (norma T223cm-84), procedendo-se depois à correcção do valor obtido inicialmente.

De referir que a fracção insolúvel foi determinada por gravimetria, e não por titulação da fracção solúvel como indicado na norma. Assim, após a extracção alcalina, antes da secagem e da pesagem, a pasta foi lavada com ácido acético e água do seguinte modo: lavagem com várias porções de água morna (cerca de 100 ml no total para ~1,5g de pasta), adição, por duas vezes, de 25 ml de ácido acético a 10%, permanecendo durante 1 minuto em contacto com a pasta, e, por fim, lavagem com várias porções de água morna até a água de lavagem não ter reacção ácida (cerca de 400 a 500 ml). A pasta extraída e lavada foi posteriormente seca a 105°C durante a noite.

As massas, quer das amostras ensaiadas, quer dos resíduos obtidos, não foram corrigidas quanto ao teor de lenhina (cerca de 2% na pasta crua), visto parte desta poder ser extraída com as soluções alcalinas<sup>(299)</sup>.

## MONOSSACARÍDEOS

A fim de avaliar, quer as alterações na composição em monossacarídeos resultantes do processo de cozimento, quer a influência do patamar a 115°C no perfil de temperatura durante o aquecimento do digestor, efectuou-se a análise dos açúcares constituintes de algumas amostras de pasta crua obtidas aquando da realização dos cozimentos preliminares (secção 5.2.1). O procedimento seguido foi idêntico ao descrito para o caso das amostras de serradura (secção 5.1.2 e Apêndice II) mas com redução dos tempos de hidrólise: 15 minutos de contacto com TFA concentrado à temperatura ambiente, seguido de 15 minutos em ebulição sob refluxo para o caso da 1ª etapa e 35 minutos de ebulição sob refluxo para a 3ª etapa.



### 5.3 - Branqueamentos

De entre as características das pastas avaliadas neste trabalho, seleccionou-se também a branqueabilidade de algumas pastas cruas – entendendo-se por branqueabilidade o ganho de brancura das pastas, em relação ao valor exibido pela pasta crua, quando sujeitas às mesmas condições operatórias, o que permite estudar o efeito das condições de cozimento (carga alcalina, sulfidez, tempo e temperatura) na resposta destas ao branqueamento.

O processo de branqueamento das pastas, sempre efectuado em duplicado, consistiu na aplicação de uma sequência ECF curta constituída por três estágios: dióxido de cloro ( $D_0$ ), extracção alcalina ( $E_1$ ) seguida de novo estágio de dióxido de cloro ( $D_1$ ). (A sequência completa, constituída por mais dois estágios ( $E_1D_2$ ), em princípio, daria a mesma informação que a sequência curta, uma vez que tem sido reportado na literatura<sup>(274)</sup> que a brancura em  $D_2$  está directamente relacionada com a brancura obtida em  $D_1$ .) As pastas foram sujeitas às mesmas condições de tempo, temperatura e carga de  $ClO_2$  e de NaOH conforme explicitado na tabela 5.1. As cargas de reagentes e as condições utilizadas foram alvo de estudo prévio por forma a garantir, quer uma brancura mínima de 85% no final de  $D_1$ , quer a existência de cloro residual nos efluentes ácidos<sup>(332)</sup>.

**Tabela 5.1-** Condições operatórias do processo de branqueamento de pastas cruas\*.

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Carga de reagentes (%)	Consistência (%)
$D_0$ ( $ClO_2$ )	50	30	3,5**	10
$E_1$ (NaOH)	65	90	1,8	10
$D_1$ ( $ClO_2$ )	75	60	2,2**	10

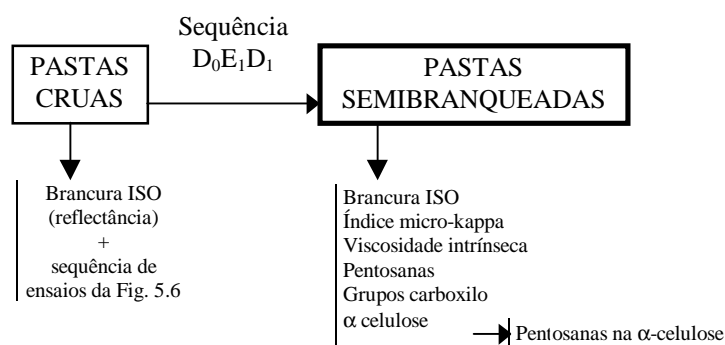
\* carga reagente = 100 x massa de reagente/massa pasta seca; consistência = 100 x massa pasta seca/massa total suspensão. \*\* - como cloro activo ( $Cl_2$ ).

As pastas e os reagentes foram introduzidos em sacos de plástico, fechados, que foram colocados num banho termostatizado. Em intervalos de tempo regulares procedeu-se à sua manipulação externa de modo a assegurar uma adequada homogeneização dos reagentes e da pasta no seu interior.

Para avaliar a evolução das características das pastas com o processo de branqueamento, efectuou-se a sequência de ensaios apresentada na figura 5.7 Nas pastas cruas, para além das características especificadas na figura 5.6, foi medido o grau de brancura, como se descreve abaixo. Nas pastas semi-branqueadas (isto é, após  $D_1$ ) as diferentes características, à excepção da brancura, foram determinadas do mesmo modo que as descritas

para as pastas cruas (secção 5.2.5), incluindo o índice micro-kappa (assim designado por ser inferior a 5) que foi determinado no final do estágio de extracção (após  $E_1$ ).

A brancura é o valor da reflectância de uma amostra quando comparado com a de uma superfície que reflecte perfeitamente a luz (em geral, óxido de magnésio), usando uma fonte de luz azul ( $\lambda = 457 \text{ nm}$ ). Para a medição utilizou-se um reflectómetro Elrepho Data Color 2000. A determinação do grau de brancura foi efectuada por aplicação do método descrito na norma ISO 3688-1977, em folhas de ensaio preparadas a partir das pastas num formador de folhas laboratorial.



**Figura 5.7** - Sequência dos ensaios efectuados às pastas semibranqueadas.

Com a descrição das condições de branqueamento bem como das técnicas de caracterização das correspondentes pastas branqueadas, dá-se por concluído este capítulo onde foram apresentados com o detalhe possível os procedimentos adoptados, seguindo-se agora a apresentação e discussão dos resultados obtidos.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por forma a concretizar os objectivos delineados na Introdução, designadamente o estudo dos efeitos das variáveis de cozimento *kraft* nas características das pastas, procedeu-se a uma extensa série de cozimentos com aparas de *E. globulus* em diferentes condições de cozimento, quer no que respeita à composição do licor (variando a carga alcalina e/ou a sulfidez) quer no que se refere às condições processuais (alterando o tempo e/ou a temperatura).

Antes, porém, efectuou-se uma caracterização exaustiva da matéria prima: primeiro para confirmar a uniformidade das aparas, e depois para conhecer a sua composição química, imprescindível para avaliar as consequências do cozimento (secção 6.1).

Os cozimentos, cerca de uma centena excluindo os cozimentos preliminares (indispensáveis para otimizar o funcionamento dos digestores laboratoriais usados), foram efectuados durante um período de aproximadamente um ano. As pastas resultantes foram caracterizadas do ponto de vista químico, determinando os correspondentes índice kappa, viscosidade intrínseca, teor de pentosanas e rendimento, analisando-se para cada um deles os efeitos da variação dos parâmetros de cozimento. Por forma a, de algum modo, quantificar estes efeitos, são propostos alguns modelos matemáticos, nomeadamente para o índice kappa e viscosidade (secção 6.2).

Por fim são analisadas em mais detalhe as pastas que possuem o mesmo grau de deslenhificação, embora resultantes de condições de cozimento distintas. Estas pastas foram posteriormente branqueadas o que permitiu não só analisar as consequências do processo de branqueamento, como estender os efeitos do cozimento à branqueabilidade das pastas (secção 6.3).

### 6.1 - Caracterização da Matéria Prima

De acordo com o descrito na parte experimental (Capítulo 5) efectuou-se em dez árvores de *E. globulus*, provenientes de estacaria, e com dez anos de idade, um estudo comparativo englobando algumas variáveis dendrométricas, a massa específica e a composição química com o intuito de avaliar o grau de variabilidade da matéria prima. Em duas delas, analisou-se também a resposta ao cozimento *kraft*, em condições idênticas.

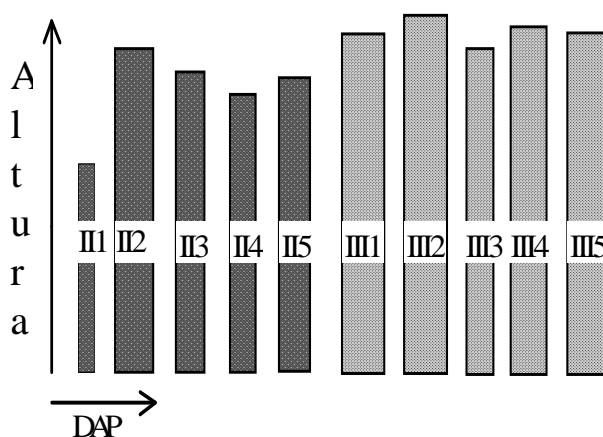
A tabela 6.1 apresenta os valores referentes à avaliação dendrométrica das árvores estudadas e a figura 6.1 representa esquematicamente as respectivas dimensões relativas (altura total *versus* diâmetro à altura do peito - DAP). Apesar de os indivíduos serem

geneticamente semelhantes, terem a mesma idade, e, aparentemente, terem crescido sob as mesmas condições climáticas e nutricionais, é evidente, pela análise destes resultados, que a velocidade de crescimento variou acentuadamente entre eles, sobretudo em diâmetro. De um modo geral, os indivíduos da zona III desenvolveram-se melhor do que os da zona II apresentando também bastante mais seiva na zona cambial (o que facilitou a operação de descasque); estas diferenças resultam possivelmente de condições nutricionais e/ou de

**Tabela 6.1-** Dimensões e massa volúmica básica à altura do peito\* de 10 árvores de *E. globulus* geneticamente idênticas, com 10 anos de idade.

Ref <sup>a</sup> da árvore <sup>**</sup>	DAP <sup>***</sup> (cm)	Altura total (m)	Massa volúmica básica (kg/m <sup>3</sup> )	Observações relativas ao abate (3/6/96)
III 1	25,5	29,4	532	- corte e descasque fácil
III 2	26,4	31,1	526	- seiva abundante
III 3	16,0	28,2	508	- solo com ligeira inclinação
III 4	21,5	30,1	538	
III 5	22,9	29,6	539	
II 1	9,0	~18	---	- corte e descasque difícil
II 2	22,5	28,1	540	- solo horizontal
II 3	17,2	26,1	552	
II 4	15,5	24,3	541	
II 5	19,0	25,4	562	

(\*) - corresponde neste trabalho a 1,5 m acima do cepo; (\*\*) - ver figura 5.1; (\*\*\*) - diâmetro da árvore com casca, à altura do peito.



(a)



III 2

II 4

(b)

**Figura 6.1 -** Comparação esquemática da altura *versus* DAP das árvores ensaiadas (a) e visualização de parte das rodelas retiradas à altura do peito das árvores III 2 e II 4 (b).

exposição solar desiguais decorrentes das diferentes características das zonas de cultivo (nomeadamente declive e orientação), apesar destas serem contíguas (Fig. 5.1). Os desenvolvimentos ‘anormais’ quer da árvore III3 quer da árvore III1 poderão ter sido resultantes de um deficiente plantio – de facto, a primeira apresentava medula descentrada junto ao cepo, consequência típica da formação de madeira de reacção.

A grande variabilidade verificada no DAP não teve, no entanto, correspondência nem na massa volúmica básica, nem na composição química das rodela a essa altura, como se examina de seguida. Relativamente à massa volúmica básica (tabela 6.1), verifica-se que a variabilidade entre os indivíduos é pequena embora se notem valores de massa volúmica básica ligeiramente maiores nas árvores da zona II, menos desenvolvidas. Estes resultados vêm confirmar que, em clones de eucaliptos, este parâmetro é pouco afectado pela velocidade de crescimento<sup>(298)</sup>, estando, segundo citado na literatura<sup>(113,333)</sup>, mais relacionado com o controlo genético.

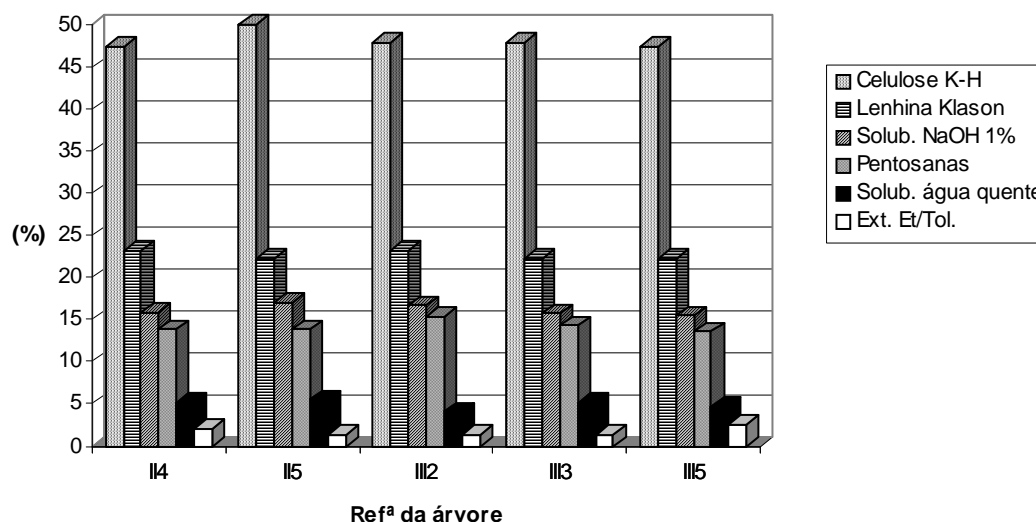
As determinações efectuadas nas rodela B, P e T (figura 5.1b)), apresentadas na tabela 6.2, revelaram uma maior variabilidade da massa volúmica básica entre indivíduos ao nível do cepo (B). Por outro lado, os indivíduos da zona II exibiram maior variação de valores da massa volúmica básica entre os níveis B e T, denotando uma maior influência da proximidade do solo.

**Tabela 6.2** - Massa volúmica básica ( $\text{kg/m}^3$ ) das rodela correspondentes aos níveis B, P e T (Fig. 5.1) das várias árvores estudadas.

Nível	Árvore						
	II2	II3	II5	III1	III2	III3	III5
<b>B</b>	588	---	627	---	525	506	---
<b>P</b>	540	552	562	532	526	508	539
<b>T</b>	530	518	550	502	505	510	540

No que respeita à caracterização química da madeira, efectuada de acordo com os métodos descritos na secção 5.2, não se observaram, tal como mostra o gráfico da figura 6.2, diferenças significativas na percentagem dos diversos parâmetros analisados quando se compararam as árvores entre si à altura do peito. Em outros clones desta espécie foram igualmente observadas alterações relativamente pequenas da composição química quando comparadas com as grandes variações detectadas nas velocidades de crescimento<sup>(12)</sup>.

Da tabela 6.3, que apresenta a composição química a vários níveis numa árvore da zona II (a árvore II5) e noutra da zona III (a árvore III2), pode concluir-se que a árvore II5 exibiu, no geral, maior variabilidade entre os níveis B e T do que a árvore III2, em conformidade com o que já se tinha verificado para a massa volúmica básica (tabela 6.2). Uma caracterização mais exaustiva destas árvores, apresentada no Apêndice II (tabela II.8), revela ainda que a rodela II5B tem maior percentagem de galactana.



**Figura 6.2** - Representação gráfica da caracterização química da madeira de algumas árvores do clone à altura do peito. A correspondente tabela de valores encontra-se no Apêndice II.

**Tabela 6.3** - Caracterização química das rodelas das árvores II5 e III2 aos níveis B, P e T (Figura 5.1) e da mistura das aparas das árvores escolhidas - MixIII\*.

Refª	Cel. K-H** (%)	Pentosanas (%)	Ext. Et/Tol. (%)	Sol. Água quente (%)	Sol. Água fria (%)	Sol. NaOH 1% (%)	Lenhina Klason (%)***
II5B	50,0	10,8	2,2	7,5	5,4	19,8	20,0
II5P	50,1	13,8	1,4	5,5	3,9	17,1	22,3
II5T	48,9	14,4	3,6	5,4	3,4	16,7	21,4
III2B	48,0	13,6	3,3	5,7	4,0	17,5	22,9
III2P	48,0	15,4	1,4	4,1	2,9	16,7	23,2
III2T	48,5	15,1	2,9	3,7	2,4	15,1	22,8
MixIII	48,4	15,3	2,7	4,1	2,5	16,4	23,0

\*- no Apêndice II encontram-se os valores das restantes características analisadas; \*\* - celulose Kurshner e Hoffer após correcção do teor de pentosanas residuais; \*\*\* - percentagem na madeira extraída.

Adicionalmente, efectuaram-se cozimentos *kraft*, nas mesmas condições processuais, utilizando aparas dos toros B e T (Figura 5.1b)) pertencentes a estas árvores que, como indica a tabela 6.4, resultaram em pastas com características distintas. De facto, as pastas apresentaram diferentes níveis de deslenhificação e de percentagem de incozidos, embora as viscosidades intrínsecas exibidas tivessem sido muito semelhantes. Também o maior teor de celulose e o menor de lenhina Klason da primeira (50 e 20% para a rodela II5B contra 48 e 23% para a III2B – tabela 6.3) não se reflectiu em maior rendimento, pelo contrário, como se constata da tabela 6.4. Além disso, as pastas provenientes das duas regiões amostradas da árvore II5 revelaram-se diferentes entre si e distintas das da árvore III2. Estas variações poderão estar relacionadas com alterações químico-estruturais provenientes de distintas velocidades de crescimento<sup>(334)</sup> (Fig. 6.1) que encontram correspondência nas (embora pequenas) diferenças detectadas na densidade e composição química. Conclusões idênticas são também referidas por outros autores<sup>(5)</sup> para indivíduos da mesma espécie oriundos de diversas regiões de Portugal nos quais se observaram diferenças consideráveis na resposta ao cozimento *kraft* e na qualidade da pasta, em contraste com as pequenas variações detectadas na composição química da madeira.

**Tabela 6.4** – Características das pastas e do licor provenientes do cozimento quer de aparas dos toros B e T dos indivíduos II5 e III2 (Fig. 5.1b)), quer de aparas MixIII\*.

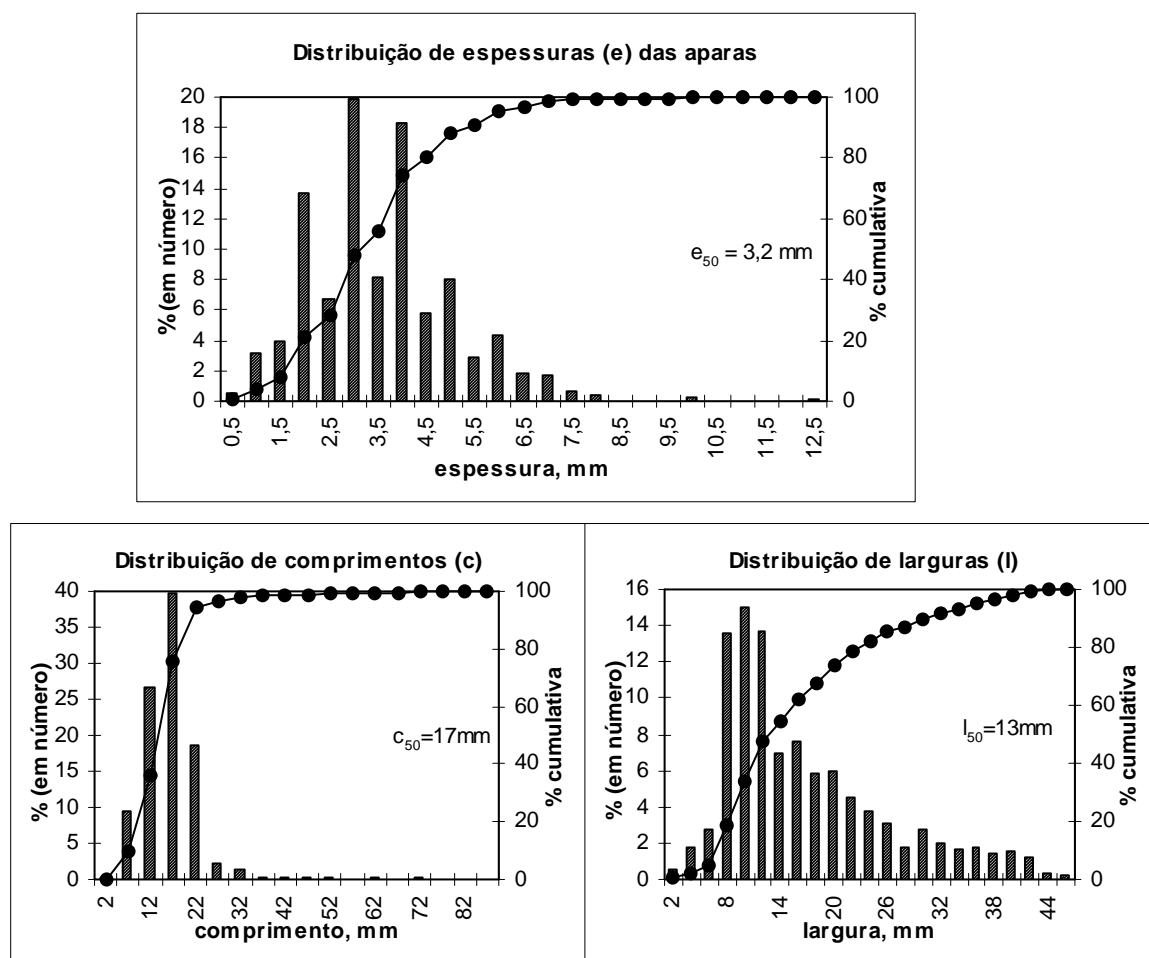
Referência		PASTA					LICOR
		Índice kappa	Rend. Pasta (%)	Incozidos (%)	Viscosidade Intrínseca (dm <sup>3</sup> /kg)	Pentosanas (% em base madeira)	AA residual (gNa <sub>2</sub> O/l)
<b>II5</b>	B	19,7	49,1	2,50	1382	8,7	4,4
	T	16,7	53,2	0,85	1301	8,7	5,7
<b>III2</b>	B	14,5	52,9	0,72	1347	9,2	5,9
	T	14,6	53,0	0,58	1338	9,1	5,9
<b>Mix III</b>	E23 (12/9/96)	14,7	53,1	0,37	1327	8,9	5,6
	E22 (16/9/96)	15,0	53,2	0,28	1304	8,8	5,8
	E27 (21/1/97)	14,7	53,2	0,40	1326	8,7	6,2
	E100 (15/9/97)	14,7	53,3	0,30	1308	8,9	5,9

\*Condições de cozimento: ACT(%) - 90  
AA (%) - 15  
IS (%) - 30

Perfil de Temperaturas: 1ª rampa - 120°C/h  
1º patamar - 115°C  
tempo 1º pat. - 30 min

2ª rampa - 120°C/h  
2º patamar - 161°C  
tempo 2º pat. - 90 min

Em consequência do estudo comparativo entre as árvores da zona II e da zona III, optou-se, para concretizar os objectivos delineados no Capítulo 1, pela escolha dos toros das árvores da zona III (excepto a III3 que não foi utilizada neste estudo), as quais garantiam à partida uma maior uniformidade, não só nas características da madeira como nas das pastas resultantes dos cozimentos. Do lote de aparas proveniente desta mistura, designado por 'Mix III', extraiu-se uma amostra para análise química. Os resultados desta análise encontram-se na tabela 6.3 onde, por comparação com os resultados referentes à árvore III2, se pode confirmar a uniformidade do lote no que respeita à composição química. Além do mais, e como se mostra na tabela 6.4 (para a MixIII), a repetibilidade observada nos resultados dos cozimentos efectuados ao longo de um ano, de diferentes amostras retiradas desse lote, demonstra a uniformidade do lote e a estabilidade das aparas no intervalo de tempo durante o qual decorreu a realização de todos os cozimentos. Estes resultados evidenciam também a adequabilidade da selecção das árvores e dos toros.



**Figura 6.3** Distribuição de espessuras, comprimentos e larguras de uma amostra de aparas de *E. globulus* (MixIII) contendo cerca de 850 aparas.



Para finalizar a caracterização da matéria prima, e sendo a uniformidade das aparas um parâmetro importante no cozimento, efectuou-se a medição das dimensões (comprimento, *c*, largura, *l*, e espessura, *e*) de cerca de 850 aparas contidas numa amostra de MixIII. A Figura 6.5 apresenta os histogramas e as correspondentes distribuições cumulativas destes parâmetros. Como se vê nestas figuras, a gama de variação das espessuras foi de 0,5 a 12,5mm, embora em 95% das aparas esta dimensão fosse inferior a 6mm, conforme recomendado<sup>(18)</sup>. No que respeita às restantes dimensões, verificou-se que 90% das aparas apresentavam comprimentos e larguras inferiores a 20 e a 30mm, respectivamente. Paralelamente, efectuou-se a medição das dimensões de aparas industriais (produzidas numa unidade fabril que processa maioritariamente madeira de *E. globulus* nacional), utilizadas nos cozimentos preliminares, verificando-se (figura III.1 do Apêndice III) que o seu comprimento era, em média, superior ao das aparas do clone de *E. globulus*, mas 92% delas tinham também espessuras inferiores a 6mm. Assim, e no que respeita a esta dimensão, pode concluir-se que as aparas utilizadas neste trabalho, obtidas laboratorialmente, estavam conformes com a realidade industrial.

## 6.2 – Efeito das Variáveis de Cozimento nas Características das Pastas *Kraft*

Os cozimentos efectuados segundo os procedimentos descritos na secção 5.2 contemplam, como se disse, diversas condições de carga alcalina e sulfidez do licor e tempo e temperatura de cozimento. A gama de variação de cada parâmetro foi a mais alargada possível, de modo a tornar mais evidente a influência de cada um deles.

Simultaneamente, houve a preocupação de obter um número significativo de pastas com IK próximo de 15, porquanto este valor é o mais comum na indústria nacional de pasta para papel, conferindo assim uma mais-valia aos resultados deste trabalho.

As diferentes condições processuais para a totalidade dos cozimentos efectuados (cerca de uma centena) encontram-se na tabela IV.9 do Apêndice IV, onde se indicam também os valores das principais características das pastas obtidas, ou seja, índice kappa, viscosidade intrínseca e teor de pentosanas, bem como os dos correspondentes licores negros (alcalinidades residuais activa e efectiva e pH). Adicionalmente, quantificou-se o rendimento total e depurado, e a percentagem de incozidos. Em todas as tabelas, e por vezes ao longo do texto, os cozimentos em questão estão identificados por um código que é igual ao usado na tabela IV.9, a partir da qual se podem conhecer todas as condições de cozimento e as correspondentes características das pastas e dos licores.

A variação global obtida para cada uma das características das pastas foi a seguinte:

- Índice kappa: 7 - 70
- Viscosidade intrínseca: 600 – 1500 dm<sup>3</sup>/kg
- Teor de pentosanas: 6,5 – 10,6% (base madeira)
- Rendimento total: 48,0 – 64,4%
- Incozidos: 0 – 60%.

Estes resultados e as suas relações com as variáveis de cozimento são sistemática e exaustivamente discutidos nesta secção. Em virtude da natureza multivariável do presente estudo, e na tentativa de facilitar a apresentação e análise dos resultados, optou-se por avaliar, para cada característica da pasta, o efeito isolado de cada variável processual, mantendo as restantes num valor fixo. Seguidamente, analisa-se o efeito conjunto de mais do que uma variável, através de gráficos de isolinhas ou de superfícies resposta. Por último, e sempre que possível, correlaciona-se a característica em apreço com as variáveis do cozimento através de modelos empíricos. Complementarmente, comparam-se as características das pastas obtidas em diferentes condições de cozimento mas que exibiram igual IK.

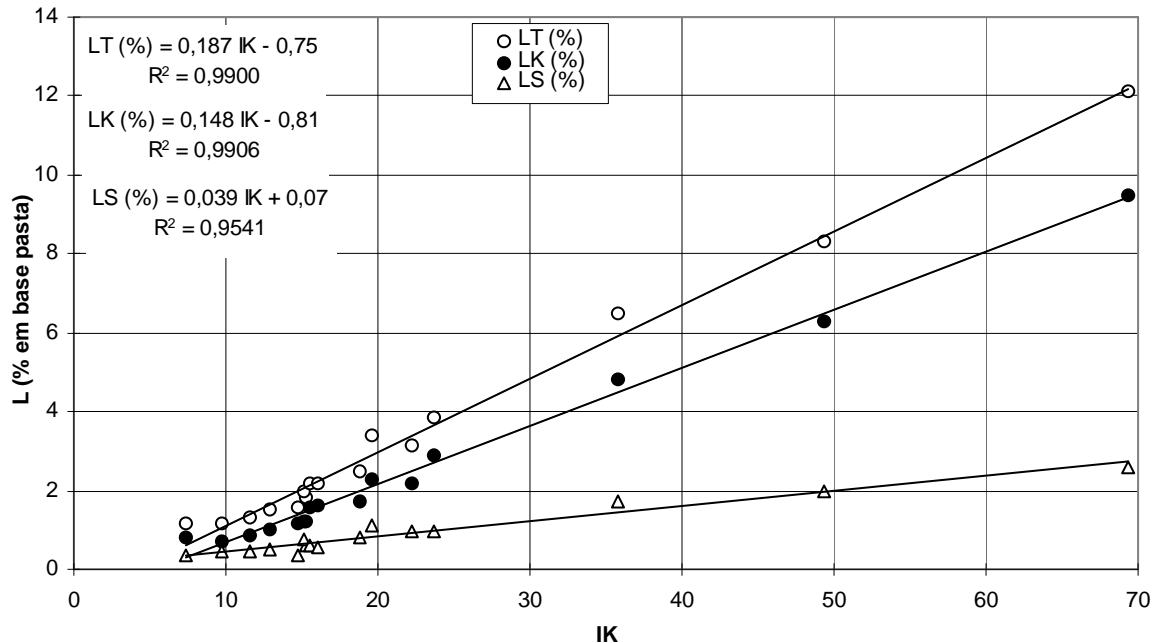
Resta ainda salientar que em consequência da gama alargada de variação dos parâmetros manipulados, a análise individual de cada um resultou num elevado número de ensaios, com todos os custos materiais e humanos daí decorrentes. O planeamento de experiências, adoptado por alguns investigadores em estudos semelhantes mas com intervalos de variação pequenos<sup>(29,180-181,196,335-336)</sup>, não se mostrou apropriado no presente caso, devido exactamente à grande variação dos valores dos parâmetros estudados – a sulfidez do licor, por exemplo, variou neste trabalho de 0 a 100%.

### 6.2.1 - Índice kappa

O objectivo fundamental de qualquer processo de cozimento é, como já se disse, a deslenhificação da madeira. Desde que se assegure que os polissacarídeos não são degradados em demasia, as propriedades de resistência da pasta resultante deste processo melhoram, em geral, com a diminuição do teor de lenhina residual<sup>(26)</sup>. Para obter uma estimativa deste teor recorre-se, conforme referido na secção 5.2.5, à quantificação da lenhina total na pasta (soma de lenhina Klason com a lenhina solúvel). No entanto, por rotina (dada a simplicidade do ensaio), determina-se o índice kappa da pasta, que está, em geral, directamente relacionado com o teor de lenhina total.

Neste trabalho, e conforme se apresenta na figura 6.4, e na tabela IV.5 do Apêndice IV, obtiveram-se relações lineares entre o índice kappa e as quantidades de lenhina total, de lenhina Klason e de lenhina solúvel nas pastas cruas – o valor não nulo das ordenadas na origem resulta muito provavelmente da contribuição dos hidratos de carbono, nomeadamente dos ácidos hexenurónicos, para o consumo de permanganato. No entanto, a elevada correlação

linear obtida em condições de cozimento tão distintas (IS: 0 – 80%, AA: 13 – 20% e T: 150 – 170°C) indicia que esta contribuição deverá ser praticamente constante em toda a gama analisada. De notar ainda que o valor do declive para o caso da lenhina total (~0,19) é um pouco superior ao vulgarmente citado na literatura no que respeita a coníferas (0,13 a 0,17<sup>(27,197,224,331)</sup>).

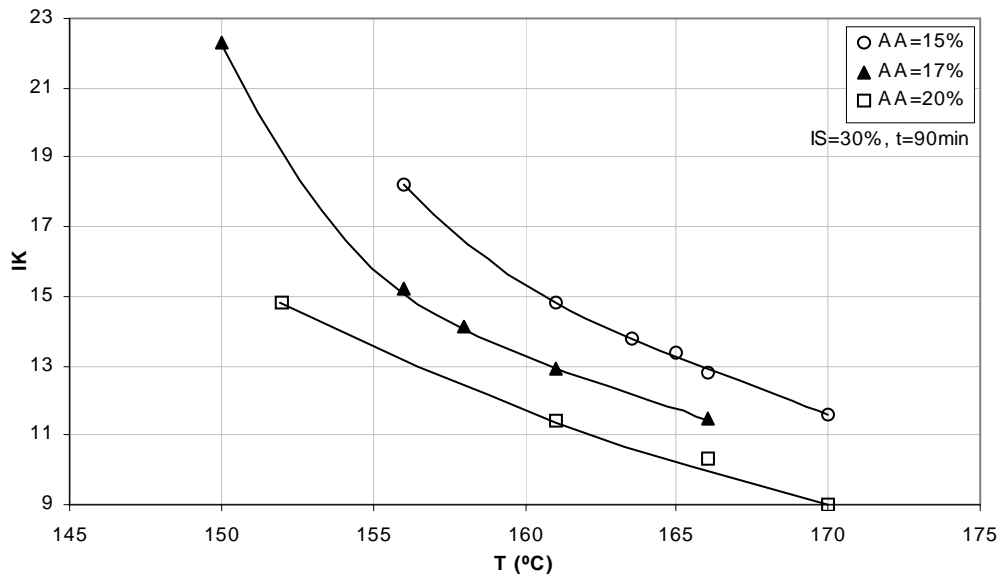


**Figura 6.4** - Relação entre o teor de lenhina total (LT), Klason (LK) e solúvel (LS) e o índice kappa (IK) de pastas cruas crivadas obtidas em diversas condições de cozimento (tabela IV.5, Apêndice IV).

A velocidade da reacção de deslenhificação e consequentemente o teor de lenhina na pasta ao fim de um determinado tempo de cozimento dependem, como se sabe, da temperatura a que se processa a reacção e da alcalinidade e sulfidez do licor. É exactamente o efeito destas variáveis na extensão da deslenhificação da *E. globulus* portuguesa que se discute de seguida.

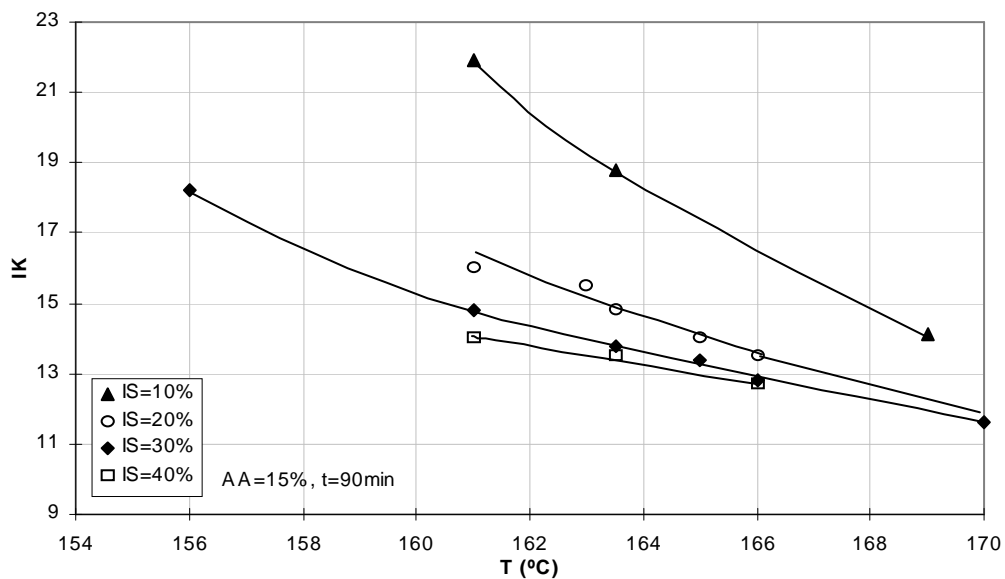
## EFEITO DA TEMPERATURA

Nas figuras 6.5 e 6.6 apresentam-se os resultados do estudo do efeito da temperatura de cozimento no IK das pastas *kraft* produzidas. Em ambos os casos se manteve o tempo de cozimento em 90 minutos, no entanto, enquanto na figura 6.5 se fixou o índice de sulfureto (30%) e se variou a carga alcalina activa (15, 17 e 20%), na figura 6.6, ao invés, fixou-se a carga alcalina activa (15%), obtendo-se uma família de curvas correspondentes a índices de sulfureto distintos (20, 30 e 40%).



**Figura 6.5** - Evolução do índice kappa (IK) com a temperatura de cozimento (T) para diferentes níveis de carga alcalina activa (AA).

Como é evidente, em qualquer dos casos, o grau de deslenhificação aumenta com o aumento da temperatura, o que está em concordância com a equação da cinética de deslenhificação (Eq. 4.3). Além disso, pode ainda observar-se que o declive das curvas é mais acentuado na gama de menores temperaturas correspondendo, portanto, a maiores reduções de IK.



**Figura 6.6** - Evolução do índice kappa (IK) com a temperatura de cozimento (T) para diferentes níveis de índice de sulfureto (IS).

Por outro lado, na figura 6.6, é também patente que os declives são maiores para valores de índices de sulfureto mais baixos. Aliás, para valores de IS a partir de 20%, as curvas parecem convergir quando a temperatura aumenta (linhas a tracejado) indiciando, nestas condições, uma quase independência de IK em relação ao índice de sulfureto. Em contrapartida, o efeito da carga alcalina é visível mesmo para temperaturas elevadas (Fig. 6.5), sugerindo, portanto, que esta variável tem maior influência no processo de deslenhificação do que o índice de sulfureto.

**Tabela 6.5** - Evolução, com a temperatura, do consumo relativo dos reagentes AE e Na<sub>2</sub>S, para dois níveis de carga alcalina (AA=15 e 17%), IS = 30% e t = 90minutos.

Temperatura (°C)	AA=15% (AE=12,8%)		AA=17% (AE=14,5%)	
	Consumo de AE (%)	Consumo de Na <sub>2</sub> S (%)	Consumo de AE (%)	Consumo de Na <sub>2</sub> S (%)
150	---	---	76	64
156	83	64	79	64
158	---	---	81	61
161	87	64	83	63
163,5	87	62	---	---
165	88	62	---	---
166	89	63	84	62
170	90	61	---	---

Apesar da contínua diminuição de IK com o aumento de temperatura, o consumo de OH<sup>-</sup> (ou de AE), como se pode ver na tabela 6.5, apresenta um aumento consistente, embora pequeno, enquanto o consumo de HS<sup>-</sup> (ou de Na<sub>2</sub>S) é aproximadamente constante (para qualquer dos níveis de AA) o que parece indicar que a actuação do sulfureto é independente da temperatura para a gama estudada.

## EFEITO DO TEMPO

Conforme referido na secção 4.2, desde que a alcalinidade do licor o permita, o aumento do tempo de cozimento resulta numa diminuição do teor de lenhina residual (logo de IK), como se pode comprovar pelos resultados sumariados na tabela 6.6 para vários pares de ensaios, onde apenas variou a duração do cozimento.

É, no entanto, de salientar que neste trabalho o tempo de cozimento se manteve constante (90 minutos) na maior parte dos ensaios – na verdade, evitou-se a sua manipulação já que este parâmetro não é passível de grandes variações a nível industrial. Todavia, fizeram-se algumas experiências com diferentes tempos cuja finalidade foi, essencialmente, analisar a

**Tabela 6.6** - Evolução do índice kappa (IK) com o tempo de cozimento para pastas obtidas em diferentes condições processuais.

t (min)	Condições de cozimento - IS (%), AA(%Na <sub>2</sub> O) e T (°C)				
	0, 15, 165	10, 15, 165	15, 15, 165	30, 15, 170	30, 17, 166
40				14,9	
90			15,9	11,6	11,5
100			14,9		
110		15,7			
120		14,7			
150	23,7				
165					10,0
195	21,7				

aplicabilidade do conceito de factor H. Como se descreve na secção 4.2, o factor H (Eq. 4.1) engloba simultaneamente o tempo e a temperatura, e, segundo alguns autores<sup>(20,194,197)</sup>, igual factor H implica igual nível de deslenhificação (mantendo as outras variáveis). De facto, é o que se verifica nos resultados da tabela 6.7, para dois pares de cozimentos a dois níveis distintos de IS. Como se pode ver, para se atingir um mesmo nível de IK (~15), temperaturas maiores foram compensadas com menores tempos de cozimento, resultando em valores semelhantes do factor H. De salientar também que no par de cozimentos E22 e E78, um aumento de 5% na temperatura (de 161 para 170°C) se reverteu num tempo de cozimento inferior a metade do tempo requerido à temperatura mais baixa, o que confirma que a velocidade da reacção de deslenhificação é bastante dependente da temperatura.

**Tabela 6.7** -Estudo da aplicabilidade do factor H\*.

Ref <sup>a</sup>	IS (%)	AA(%Na <sub>2</sub> O)	T(°C)	t(min)	factor H	IK
E22	30,0	15,0	161	90	696	14,8
E78	29,8	15,0	170	40	711	14,9
E6	15,0	15,0	166	90	1058	15,1
E12	15,0	15,0	165	100	1078	14,9
E77	30,1	17,0	170	150	2413	9,8
E79	29,8	17,1	166	165	1884	10,0

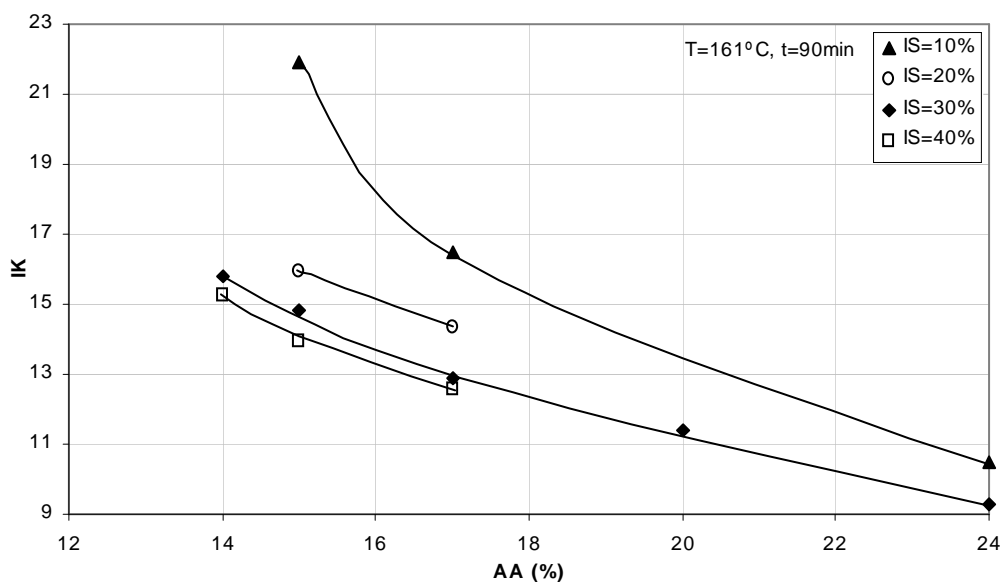
\* Eq. 4.2, secção 4.2.

De referir ainda que, por exemplo, o tempo de cozimento calculado com base no factor H para o ensaio E78 é, como se descreve em detalhe no Apêndice IV, de 39 minutos, ou seja, praticamente coincidente com o tempo experimental (40 minutos). Esta coincidência indica que a expressão utilizada neste trabalho para o cálculo do factor H (Eq. 4.2, secção

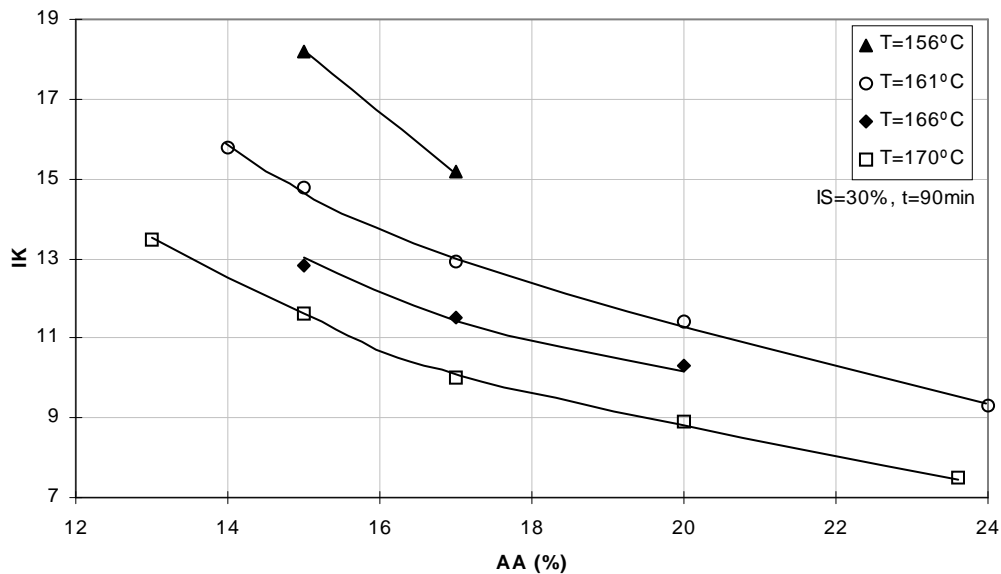
4.2), a qual é correntemente aplicada para o caso de coníferas, não deve diferir muito da real. No entanto, seriam necessários mais pares de cozimentos com idênticos valores de factor H, noutras gamas de valores de IS, AA e IK, para poder retirar conclusões definitivas sobre a aplicabilidade deste conceito no cozimento da madeira de *E. globulus* nacional. Com efeito, é interessante notar que os cozimentos E77 e E79 da tabela 6.7, apesar de darem origem a pastas com IK muito semelhante, correspondem a factores H bem distintos. Esta aparente disparidade, também verificada noutros trabalhos<sup>(182,196)</sup>, poderá ser resultante de diversos factores, tais como: (i) elevados tempos de cozimento<sup>(177,196)</sup>, (ii) teores demasiado baixos de lenhina remanescente, (iii) contribuições de outros componentes da pasta para o valor de IK. Este resultado vem demonstrar a necessidade de um estudo mais exaustivo sobre este assunto.

### EFEITO DA CARGA ALCALINA

O efeito da carga alcalina activa no IK pode ser visualizado nas figuras 6.7 e 6.8, onde cada curva corresponde respectivamente a um dado nível de sulfidez ou de temperatura. Para o mesmo tempo de cozimento, o aumento da carga alcalina, qualquer que seja o valor do índice de sulfureto, ou da temperatura, faz diminuir continuamente o teor de lenhina na pasta, tal como previsto pela equação da cinética de deslenhificação proposta na literatura (expoente positivo da concentração de  $\text{OH}^-$  da Eq. 4.3).



**Figura 6.7** - Variação do índice kappa (IK) com a carga alcalina activa (AA), para diferentes níveis de índice de sulfureto (IS).



**Figura 6.8** - Variação do índice kappa (IK) com a carga alcalina activa (AA), para diferentes níveis de temperatura de cozimento (T).

Os diferentes declives de cada curva indicam também que o efeito da carga alcalina é mais acentuado para valores baixos deste parâmetro, sendo tanto maior quanto menores forem os valores do índice de sulfureto (Fig.6.7) e da temperatura (Fig.6.8). (É curioso notar que ao valor de  $AA \approx 17\%$  corresponde, em ambas as figuras, uma mudança de declive das curvas que poderá eventualmente estar relacionado com uma mudança na cinética de reacção). Na figura 6.8 pode ainda observar-se que se o aumento da carga alcalina for efectuado em simultâneo com o aumento da temperatura, a diminuição de IK é substancial. Como se vê, nas condições ensaiadas, o valor mínimo de IK foi cerca de 8 (correspondente a um teor de lenhina de 0,7%, base pasta), sem que as curvas denotem ainda qualquer tendência para o aparecimento de um patamar, sugerindo que, caso exista ‘lenhina não-reactiva’<sup>(180-231)</sup>, o seu teor será necessariamente inferior a este valor – para folhosas o teor de lenhina não-reactiva proposto na literatura é  $\approx 0,6\%$ , base pasta<sup>(231)</sup>.

Idênticas variações com a temperatura e a sulfidez têm sido reportadas por alguns autores<sup>(182-183)</sup>, embora outros<sup>(180)</sup> refiram que o IK é independente de IS (para IS entre 15 a 45% a 170°C e  $AA > 17\%$ ). Estas contradições podem, no entanto, ser apenas aparentes, pois, como se vê na figura 6.7 para a carga alcalina, e na figura 6.6 para a temperatura, a influência do índice de sulfureto no IK tende a atenuar-se com o aumento destas variáveis, para valores de IS entre 20 e 40%. Assim, a influência do sulfureto, conforme se discutirá de novo na secção seguinte, será mais ou menos acentuada consoante as condições de cozimento vigentes.

Os valores apresentados nos últimos gráficos vêm confirmar também que uma das vantagens da *E. globulus* nacional, comparativamente a outras espécies de eucalipto<sup>(9,180-182)</sup> reside no facto de, com baixas cargas alcalinas, atingir níveis de deslenhificação adequados ao



subsequente branqueamento das pastas ( $IK \leq 15$ ) com baixo factor H. Efectivamente, como se pode ver, por exemplo, na figura 6.7, um licor com 14% de carga alcalina activa e 40% de sulfidez (AE de 11,2%) é suficiente para produzir uma pasta com IK próximo de 15, com uma temperatura e um tempo de cozimento, respectivamente, de 161°C e 90 minutos (factor H de 700). Note-se que, para o mesmo índice kappa ( $\approx 15$ ), eucaliptos australianos, por exemplo, requerem licores com AE de 18% para  $IS \sim 35\%$ ,  $T = 170^\circ\text{C}$  e  $t = 105 \text{ min}^{(180)}$ , enquanto o *E. grandis* e o *E. saligna* brasileiros necessitam de  $AA = 16\%$  para  $IS \sim 40\%$  e factor H superior a 700<sup>(181-182)</sup>.

Por outro lado, conclui-se ainda das figuras 6.8 e 6.5 que, como era esperado, para um mesmo grau de deslenhificação, o aumento da carga alcalina, mantendo o índice de sulfureto e o tempo de cozimento, permite diminuir a temperatura (basta traçar linhas horizontais). Como se pode verificar pelos dados da tabela 6.8, onde estão especificadas as condições de cozimento de alguns ensaios, um acréscimo de 1% na carga alcalina activa implica, em média, um decréscimo de cerca de 2°C – com efeito, as diferenças nas temperaturas são aproximadamente duplas das diferenças em AA para pares de cozimentos correspondentes a um mesmo IK. Curiosamente, esta relação é mantida para os cozimentos à soda (E64 e E2).

**Tabela 6.8** - Condições processuais de alguns cozimentos quando o tempo se manteve em 90 minutos.

Ref <sup>a</sup>	IS (%)	AA(%Na <sub>2</sub> O)	T(°C)	IK
E86	30,0	15,0	170	11,6
E48	30,0	20,0	161	11,4
E22	30,0	15,0	161	14,8
E54	30,0	20,0	152	14,8
E31	20,0	15,0	165	14,0
E68	17,9	17,0	161	14,4
E64	0	15,0	181	14,5
E2	0	20,0	170	15,1

No tocante ao consumo absoluto de reagentes, um aumento da carga alcalina corresponde também a um aumento, quer de  $\text{OH}^-$  (ou AE) quer de  $\text{HS}^-$  (ou  $\text{Na}_2\text{S}$ ) consumidos, mantendo as restantes condições de cozimento, decorrente da maior quantidade de material dissolvido no licor negro (por neutralização de ácidos carboxílicos resultantes da degradação dos polissacarídeos e na reacção com a lenhina). Contudo, a percentagem desse consumo, relativamente ao valor de partida, vai diminuindo para ambos, como se pode constatar dos

resultados da tabela 6.9, o que leva a supor que a abundância de reagentes não é eficazmente aproveitada.

**Tabela 6.9** - Evolução do consumo relativo de AE e de Na<sub>2</sub>S, com a carga alcalina activa, para: IS = 30%, T=161°C e t = 90min.

Ref <sup>o</sup> do cozimento	AA (%)	Consumo de AE (%)	Consumo de Na <sub>2</sub> S (%)
E81	14	90	70
E22	15	87	64
E46	17	83	63
E48	20	77	54
E98	24	68	51

Este facto estará, provavelmente, relacionado com o decréscimo cada vez menor de IK com o aumento da carga alcalina, expresso pela diminuição do declive das curvas no gráfico da figura 6.6.

## EFEITO DO ÍNDICE DE SULFURETO

Apesar da acção do sulfureto ser decisiva num cozimento *kraft*, o seu conhecimento detalhado continua a ser tema de investigação. Este sal converte-se, por hidrólise, em OH<sup>-</sup> e HS<sup>-</sup>, sendo a extensão desta reacção dependente do pH, da temperatura e da composição do licor, conforme descrito no Apêndice I. Assim, a primeira questão que se coloca é a do cálculo do grau de hidrólise, o qual permite estimar a concentração de OH<sup>-</sup>, de HS<sup>-</sup> e de S<sup>2-</sup> no licor. De igual modo, também não está esclarecida a identificação do agente deslenhificante, para além do OH<sup>-</sup>. Embora não haja pleno consenso sobre esta matéria<sup>(20,200,209,231,337)</sup>, não há dúvidas quanto à fragmentação da lenhina ser promovida pelos iões sulfureto (na forma HS<sup>-</sup> ou S<sup>2-</sup>). Como tem sido sugerido<sup>(24,183,188,200)</sup>, a presença destes iões (fortemente nucleófilos) facilita a deslenhificação, uma vez que estes reagem muito mais rapidamente com os compostos intermediários formados (derivados da quinona) do que os iões OH<sup>-</sup>. Adicionalmente, a presença destes iões poderá baixar a frequência das reacções de condensação dos fragmentos de lenhina, minorando a dificuldade em remover a lenhina na etapa da deslenhificação residual.

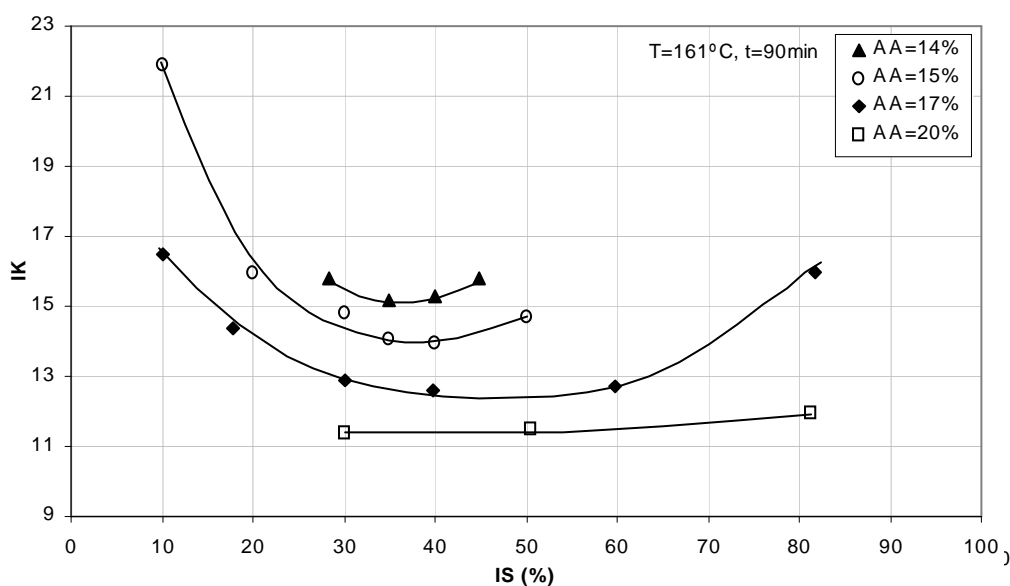
Os resultados apresentados na tabela 6.10 confirmam o efeito benéfico do sulfureto no tempo da reacção de deslenhificação. Compare-se, por exemplo, os valores dos cozimentos E7 e E11 onde a temperatura e a carga alcalina se mantiveram constantes e o índice de sulfureto passou de 0 para 10%. Como se constata, apesar do tempo do cozimento a 10% de sulfureto ser cerca de metade do cozimento a 0%, o valor de IK consegue ser ainda 30%

inferior ao da pasta à soda. Por outro lado, se o tempo de cozimento for também mantido constante, o aumento de IS, por exemplo de 20 para 30% (cozimentos E31 e E39, respectivamente), origina um decréscimo no valor do índice kappa. Comprova-se portanto o aumento da velocidade de deslenhificação com o aumento da sulfidez do licor, o que, naturalmente, permite a redução de qualquer dos outros parâmetros de cozimento (AA, T ou t) para obter pastas com igual IK.

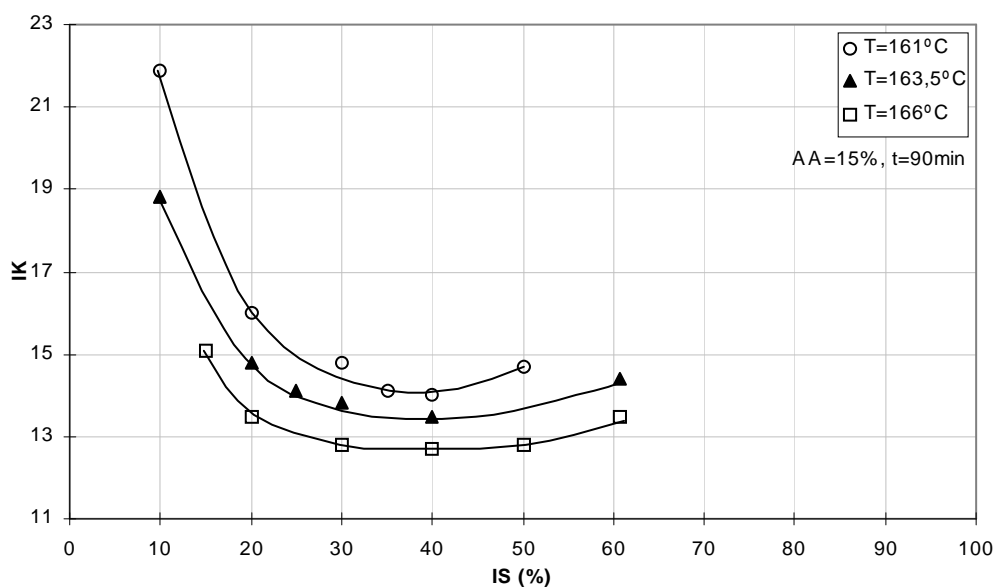
**Tabela 6.10** - Condições processuais de alguns dos cozimentos efectuados.

Ref <sup>a</sup>	IS (%)	AA(%Na <sub>2</sub> O)	T(°C)	t(min)	IK
E7	0,0	15,0	165	195	21,7
E11	10,0	15,0	165	110	15,7
E31	20,0	15,0	165	90	14,0
E39	30,0	15,0	165	90	13,4

A evolução do índice kappa em função do índice de sulfureto está ilustrada no gráfico da figura 6.9, onde se pode ver uma família de curvas cujo parâmetro é a carga alcalina activa. Estas curvas apresentam, para as cargas alcalinas mais baixas (14 e 15%) mínimos nítidos na região de 35–45% de sulfureto, os quais vão gradualmente dando lugar a patamares para as cargas alcalinas mais elevadas (17 e 20%). Tendência semelhante é



**Figura 6.9** - Variação do índice kappa (IK) com o índice de sulfureto (IS), para diferentes níveis de carga alcalina activa (AA).



**Figura 6.10** - Variação do índice kappa (IK) com o índice de sulfureto (IS), para diferentes níveis de temperaturas (T).

igualmente observada quando o parâmetro das curvas é a temperatura em vez da carga alcalina (Fig. 6.10). O aparecimento de mínimos com o aumento da sulfidez foi também detectado noutros estudos<sup>(20,156)</sup>.

Como se vê na figura 6.9 para a zona descendente das curvas, isto é, à esquerda dos pontos de inflexão, o aumento de IS facilita a deslenhificação (tal como acontecia com o aumento de AA, anteriormente avaliado – Fig. 6.7 e 6.8). Adicionalmente, o declive acentuado das curvas nesta zona deixa antever que na gama de valores vulgarmente utilizada na indústria (25–30%), pequenas alterações na sulfidez podem originar desvios significativos no IK final da pasta, em particular para baixas cargas alcalinas e/ou temperaturas; quando estas são elevadas observa-se, contudo, uma menor dependência da sulfidez.

Na tentativa de explicar o aparecimento dos pontos de inflexão nas curvas de IK *versus* IS, construiu-se a tabela 6.11, na qual se apresentam algumas características relevantes para esta análise, quer do licor branco, quer das correspondentes pastas. Como se pode concluir dos resultados desta tabela, quando o aumento de IS é efectuado em condições de carga alcalina activa constante (por exemplo, primeiros quatro cozimentos), verifica-se que: (i) IK diminui quando IS aumenta; (ii) o acréscimo de Na<sub>2</sub>S (em massa equivalente de Na<sub>2</sub>O) implica a diminuição de uma quantidade igual de NaOH; e (iii) os decréscimos de NaOH são duplos dos correspondentes acréscimos em AE.

**Tabela 6.11** - Condições processuais de cozimento (cargas de reagentes e sulfidez), e respectivos IK das pastas produzidas, correspondentes a alguns dos pontos representados na figura 6.9.

Ref <sup>a</sup>	IS (%)	AA (%Na <sub>2</sub> O)	AE (%Na <sub>2</sub> O)	Na <sub>2</sub> S (%Na <sub>2</sub> O)	NaOH (%Na <sub>2</sub> O)	$\frac{AE}{AA - AE}$	IK
E41	20,0	15,0	13,5	3,0	12,0	9,0	16,0
E22	30,0	15,0	12,8	4,5	10,5	5,8	14,8
E38	40,0	15,0	12,0	6,1	8,9	4,0	14,0
E44	50,0	15,0	11,3	7,5	7,5	3,1	14,7
E62	45,2	16,6	12,8	7,5	9,1	3,3	12,9
E68	17,9	17,0	15,5	3,1	14,0	10,3	14,4
E46	30,0	17,0	14,5	5,1	11,9	5,8	12,9
E72	39,8	17,0	13,6	6,7	10,2	4,0	12,6
E67	59,7	17,0	11,9	10,2	6,9	2,3	12,7
E82	81,7	17,1	10,1	14,0	3,1	1,4	16,0

Supondo, como alguns autores referem, que o 1º passo da hidrólise do ião  $S^{2-}$  é total (Apêndice I), a quantidade de  $OH^-$  no licor coincidirá com o valor de AE, que, como se vê, diminui quando IS aumenta. Assim sendo, a diminuição observada em IK para valores de IS sucessivamente crescentes, mas inferiores a 40%, só pode ser explicada pela presença, em quantidades cada vez maiores, do ião  $HS^-$ , cujo efeito não só compensa como ultrapassa a diminuição de  $OH^-$  (ou de AE). Considerando, em alternativa, que apenas uma fracção do ião  $S^{2-}$  se converte em  $HS^-$  (e  $OH^-$ ), a diminuição de IK será devida: (i) ao efeito ainda mais marcante do ião  $HS^-$ , dado que a sua quantidade (bem como a de  $OH^-$ ) será ainda menor do que no caso da hidrólise total, ou (ii) do efeito conjunto do ião  $HS^-$  e do ião  $S^{2-}$  não hidrolisado, caso sejam ambos activos.

Estas hipóteses não parecem todavia explicar os resultados dos cozimentos E38 e E44 da tabela 6.11 onde, apesar da quantidade de  $Na_2S$  ter sido aumentada (IS passou de 40 para 50%) se registou uma subida de IK. Por outro lado, comparando os cozimentos E44 e E62, que correspondem ao mesmo valor de  $Na_2S$  (7,5%) mas em que o E62 apresenta um maior valor de NaOH, verifica-se, de novo, um decréscimo de IK. Isto parece indicar que o sulfureto não é um agente de deslenhificação eficaz na ausência de um valor mínimo de  $OH^-$  (ou de AE). Por outras palavras, para que o sulfureto seja eficiente, parece ser necessário que a razão entre  $OH^-$  e  $HS^-$ , igual a  $AE/(AA-AE)$ , seja superior a um dado limite. Dos dados da tabela 6.11, pode inferir-se que esse valor limite é cerca de 4, independentemente da carga alcalina do cozimento. (Não deixa de ser curiosa a proximidade deste valor à relação existente no esquema redox proposto por Fleming (secção 4.3, Fig. 4.16) no qual cada mole de ião sulfureto necessita de 3 moles de  $OH^-$  na sua reacção com a lenhina.) Todavia, é de salientar

que os resultados obtidos para AA igual a 17% não permitem identificar inequivocamente essa razão mínima – na verdade, quando IS varia entre 30 e 60%, que corresponde a  $AE/(AA-AE)$  entre 5,8 e 2,3, os valores de IK são praticamente coincidentes. Este facto leva a questionar, pelo menos parcialmente, a aplicabilidade deste conceito de valor mínimo para a razão entre  $OH^-$  e  $HS^-$ .

Uma outra explicação (adicional ou alternativa) para o aparecimento dos mínimos das curvas de IK *versus* IS prende-se com a possibilidade do valor da alcalinidade efectiva no licor se tornar inferior ao valor mínimo necessário para manter o pH acima de 12 (isto é, 3g/l como  $Na_2O^{(20)}$ ). Quando isso acontece, pode ocorrer precipitação de fragmentos de lenhina nas fibras e/ou a diminuição da sua degradação, com o conseqüente aumento do IK<sup>(20)</sup>. Da análise da tabela 6.12, onde estão especificados os valores das alcalinidades residuais e do pH dos licores negros correspondentes aos cozimentos da tabela 6.11, pode ver-se que, de facto, no caso do ensaio E44, a análise do licor negro no fim do cozimento revelou um teor de  $OH^-$  (ou  $AE_R$ ) deficitário (2,6g/l, correspondente a um pH de 11,8), isto é, abaixo do mínimo indicado para manter a lenhina dissolvida, o mesmo se verificando para o cozimento E82 (onde  $AE_R$  é 2,2g/l, pH=11,1). (De notar que, em qualquer dos casos, a carga alcalina activa residual toma valores relativamente elevados, 6,5g/l para o ensaio E44 e 10,4g/l para o E82, o que demonstra a necessidade de explicitar convenientemente o tipo de ‘alcalinidade’ em questão.)

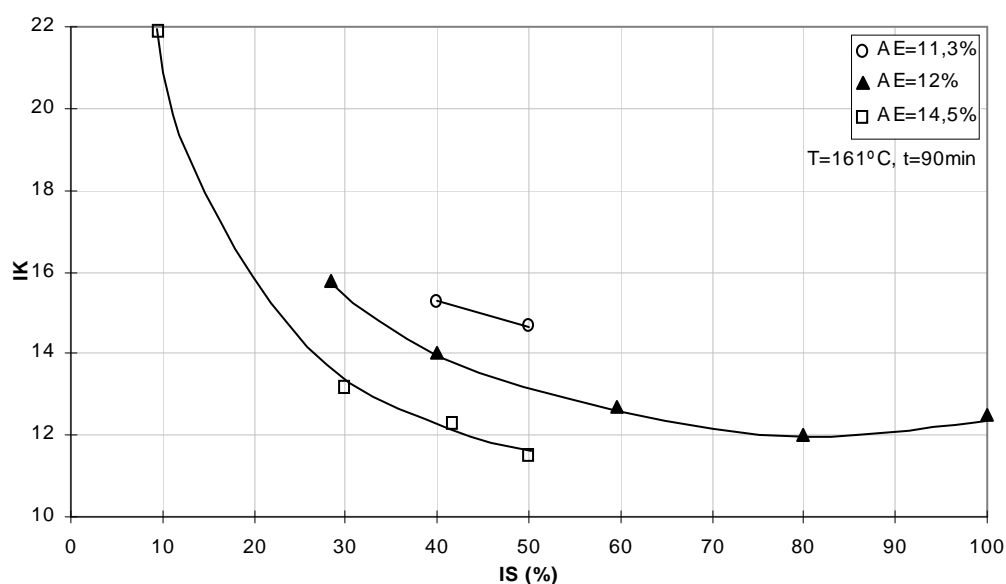
**Tabela 6.12** - Alcalinidades residuais (efectiva e activa) e pH do licor negro correspondentes aos cozimentos da tabela 6.11.

Ref <sup>a</sup>	IS (%)	$AE_R$ (g $Na_2O$ /l)	$AA_R$ (g $Na_2O$ /l)	pH do licor negro	IK
E41	20,0	5,3	6,6	12,9	16,0
E22	30,0	3,9	5,9	12,6	14,8
E38	40,0	2,9	5,5	12,5	14,0
E44	50,0	2,5	6,1	11,8	14,7
E62	45,2	4,3	8,2	12,4	12,9
E68	17,9	8,3	9,3	13,0	14,4
E46	30,0	6,1	8,4	13,0	12,9
E72	39,8	5,3	8,0	12,6	12,6
E67	59,7	3,4	8,6	12,1	12,7
E82	81,7	2,2	10,4	11,1	16,0

Deste modo, pode inferir-se, quer da tabela 6.11, quer da tabela 6.12, que em condições de carga alcalina activa constante o aumento da sulfidez do licor só é eficaz se as

quantidades relativas de hidróxido e de sulfureto no licor e/ou a carga alcalina efectiva forem adequadas, isto é, superiores a determinados valores críticos.

Na verdade, alguns autores<sup>(27)</sup> defendem que a alcalinidade efectiva, representando o teor de  $\text{OH}^-$  realmente disponível no pressuposto que o ião  $\text{S}^{2-}$  se converte totalmente em  $\text{OH}^-$  e  $\text{HS}^-$  (Apêndice I), é mais adequada para exprimir a alcalinidade do licor do que a alcalinidade activa. Além disso, estes investigadores preconizam que, ao variar a sulfidez (na gama de IS entre 20 a 35%) AE deve ser mantido constante por forma a que IK não seja significativamente alterado. Em contraste com esta afirmação e conforme se pode visualizar no gráfico da figura 6.11, o aumento de IS (pelo menos para valores inferiores a 80%) faz diminuir continuamente o teor de lenhina na pasta quando se mantém constante a carga alcalina efectiva. Recorrendo novamente à tabela 6.11 (ensaios E22 e E62, por exemplo), verifica-se que o decréscimo de NaOH é compensado pelo acréscimo de igual quantidade de  $\text{OH}^-$  ( $\frac{1}{2}$  do acréscimo da massa equivalente de  $\text{Na}_2\text{S}$ ) proveniente do sulfureto. Adicionalmente, os iões  $\text{HS}^-$  resultantes do 1º passo da hidrólise de  $\text{S}^{2-}$  (também  $\frac{1}{2}$  do acréscimo da massa equivalente de  $\text{Na}_2\text{S}$ ) são contabilizados na carga alcalina activa que por isso aumenta, favorecendo a deslenhificação. Deste modo, a variação de IK com IS, mantendo AE, traduz exclusivamente o efeito de  $\text{HS}^-$ . Conclui-se, portanto, que para obter IK uniforme, não é adequado manter a alcalinidade efectiva quando se verificam pequenas flutuações de IS nem tão pouco manter a alcalinidade activa, como preconizado por alguns autores<sup>(27,156)</sup>. De salientar, contudo, que a variação de IK com IS (particularmente na gama de maior interesse industrial) é também dependente da espécie de madeira que estiver a ser processada.



**Figura 6.11** - Variação do índice kappa (IK) com o índice de sulfureto (IS), para diferentes níveis de carga alcalinidade efectiva (AE).

Observa-se também na figura 6.11 que o declive das curvas, para um dado AE, vai diminuindo com o aumento de IS apesar do acréscimo na quantidade de Na<sub>2</sub>S ser sempre duplo do correspondente decréscimo de NaOH (tabela 6.11).

Por último, e ainda relativamente à figura 6.11, é interessante verificar que mesmo na ausência de hidróxido de sódio (IS=100%, ensaio E71), o ião sulfureto (S<sup>2-</sup>) forneceu as quantidades de OH<sup>-</sup> e HS<sup>-</sup> necessárias para deslenhificar a madeira. O pequeno aumento verificado no IK, relativamente ao ensaio a 80% (de 12 para 12,5), deve-se, provavelmente, a uma deficiência de OH<sup>-</sup>, visto que o pH observado no licor negro foi de 11,7 e/ou ao valor de AE, que à partida foi ligeiramente inferior ao daquele ensaio (11,7 em vez de 12%).

Quanto ao consumo de reagentes, é de registar que o decréscimo no IK, quando se mantém a carga alcalina efectiva e se aumenta a sulfidez (compare-se, por exemplo, os cozimentos E22 e E62 ou E38 e E67 da tabela 6.11) não provoca, contudo, alterações significativas na carga alcalina efectiva residual dos respectivos licores negros (ver cozimentos correspondentes na tabela 6.12). Estes resultados indicam que os consumos de OH<sup>-</sup> (ou AE) não dependem do índice de sulfureto, o que é também confirmado pelos resultados da tabela 6.13, onde estão expressos os consumos relativos. Nesta tabela, e no

**Tabela 6.13** - Evolução, com o índice de sulfureto (IS), do consumo relativo dos reagentes AE e Na<sub>2</sub>S, para dois níveis diferentes de carga alcalina efectiva (AE), T=161°C e t = 90min.

IS (%)	AE=12,0%			AE=14,5%		
	Consumo de AE (%)	Consumo de Na <sub>2</sub> S (%)	IK	Consumo de AE (%)	Consumo de Na <sub>2</sub> S (%)	IK
10	---	---	---	81	63	21,9
30	90	70	15,8	83	63	12,9
40	90	66	14,0	83	61	12,2
50	---	---	---	80	52	11,5
60	89	59	12,7	---	---	---
80	87	49	12,0	---	---	---
100	89	60	12,5	---	---	---

que diz respeito aos consumos de sulfureto, nota-se, em contrapartida, uma diminuição progressiva com o aumento de IS (apesar dos valores absolutos aumentarem continuamente), o que significa que, para valores de IS mais baixos, há um melhor aproveitamento deste reagente.



## 6.2.2 - Viscosidade Intrínseca

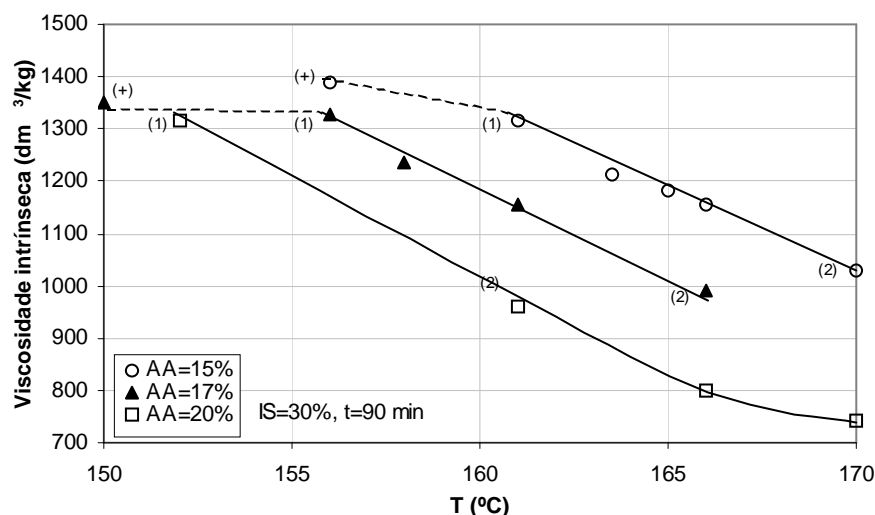
A par da deslenhificação que tem lugar no processo de cozimento, pretende-se, também, minimizar os efeitos nefastos que os reagentes utilizados têm, mormente na solubilização e/ou degradação dos polissacarídeos. Conforme se discutiu na secção 4.3, nas condições de cozimento alcalino esta degradação ocorre quer por degradação terminal (*peeling*), quer por despolimerização (hidrólise das ligações glicosídicas não terminais), resultando no enfraquecimento local ou global das fibras e na diminuição da resistência da pasta a forças externas (tangenciais ou normais). Uma característica frequentemente usada para traduzir o grau de degradação da pasta após o cozimento é a viscosidade intrínseca, parâmetro que por esta razão assume particular importância em qualquer estudo de deslenhificação da madeira com vista ao fabrico de papel.

As viscosidades das pastas produzidas neste trabalho foram determinadas, tal como se descreve na secção 5.2.5, por dissolução da pasta em cupri-etilenodiamina seguida da medição do tempo de escoamento num viscosímetro capilar. No entanto, é de realçar que este procedimento foi seguido apenas para pastas com índices kappa inferiores a 25, pois para valores superiores não foi possível a sua dissolução total naquele solvente – aliás, para pastas com IK superior a 18 eram já visíveis partículas em suspensão, pelo que os resultados obtidos para esta gama são, de algum modo, questionáveis.

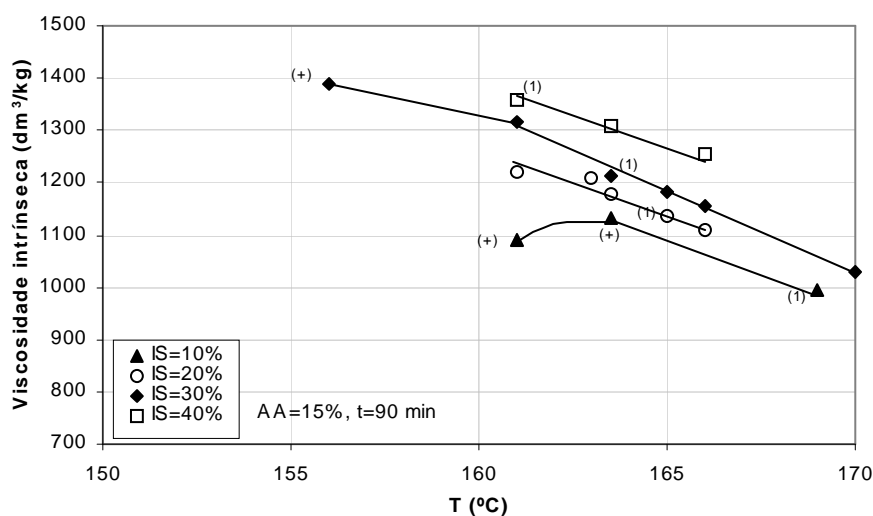
À semelhança do que foi feito na secção anterior, também aqui se pretendeu estudar separadamente o efeito da temperatura e do tempo de cozimento, bem como da composição do licor (alcalinidade e sulfidez) na viscosidade da pasta.

### EFEITO DA TEMPERATURA

Nas figuras 6.12 e 6.13 apresentam-se os resultados do estudo do efeito da temperatura de cozimento na viscosidade intrínseca das pastas produzidas, respectivamente quando a carga alcalina (AA), ou o índice de sulfureto (IS) são mantidos constantes. Como era esperado, o aumento da temperatura provoca, em qualquer dos casos, a diminuição da viscosidade, visto intensificar a hidrólise alcalina das ligações glicosídicas. No entanto, como se pode ver nos gráficos destas figuras, para temperaturas de cozimento mais baixas nota-se o aparecimento de declives bastante menores, ou mesmo patamares. Isto é, provavelmente, o resultado de uma deficiente deslenhificação das fibras, a qual não permite a solubilização completa da pasta no solvente – os pontos correspondentes a estas situações (IK>18) estão devidamente assinalados. Por outro lado, para valores de temperatura e carga



**Figura 6.12** - Evolução da viscosidade intrínseca com a temperatura de cozimento ( $T$ ) para diferentes níveis de carga alcalina activa (AA) – os pontos assinalados correspondem a pastas com : (1)  $\text{IK}\sim 15$ ; (2)  $\text{IK}\sim 11,5$ ; (+)  $\text{IK}>18$ .



**Figura 6.13** - Evolução da viscosidade intrínseca com a temperatura de cozimento ( $T$ ) para diferentes níveis de sulfidez (IS) – os pontos assinalados correspondem a pastas com : (1)  $\text{IK}\sim 14$ ; (+)  $\text{IK}>18$ .

alcalina simultaneamente elevados também se verifica uma atenuação da dependência da temperatura, o que está em concordância com os resultados de Kubes *et al.*<sup>(335)</sup> para condições idênticas. Estas figuras mostram também que a viscosidade da pasta diminui com o aumento da carga alcalina (tal como acontecia para o  $\text{IK}$ ) e aumenta com o aumento da sulfidez (ao contrário do que se detectou para o  $\text{IK}$ ).

Os pontos assinalados na figura 6.12 com os números (1) e (2) correspondem, conforme explicitado, a conjuntos de pastas com idênticos valores de IK (obtidos compensando as diferenças na carga alcalina com temperaturas distintas). Como se constata, estas pastas exibem idênticas viscosidades, independentemente do valor de AA e de T. Já no gráfico da figura 6.13, pastas com igual IK (obtidas compensando os decréscimos na sulfidez com temperaturas mais elevadas) correspondem a viscosidades diferentes, dependentes do IS do licor de cozimento. Isto deixa desde já antever que as características viscosidade e índice kappa irão responder de forma semelhante a alterações no binómio temperatura/carga alcalina, para um dado IS, o mesmo não acontecendo para o binómio temperatura/índice de sulfureto, quando AA é fixo. Destas relações se falará mais adiante em pormenor.

## EFEITO DO TEMPO

O aumento do tempo de cozimento, mantendo constantes as restantes variáveis, reverte-se numa diminuição da viscosidade intrínseca, tal como era expectável e se pode confirmar nos resultados da tabela 6.14.

**Tabela 6.14** - Evolução da viscosidade intrínseca com o tempo de cozimento para pastas obtidas em diferentes condições processuais.

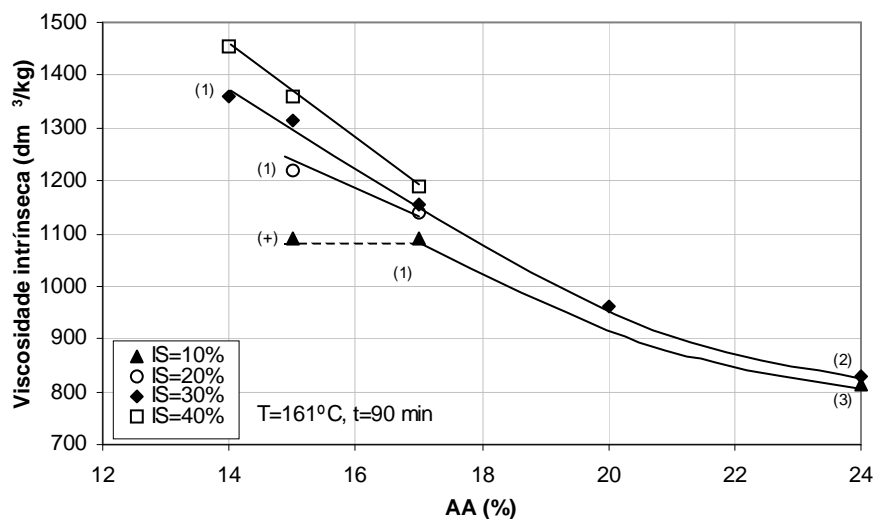
t (min)	Condições de cozimento - IS (%), AA(%Na <sub>2</sub> O) e T (°C)			
	10, 15, 165	15, 15, 165	30, 15, 170	30, 17, 166
40			1208	
90		1151	1031	991
100		1090		
110	1047			
120	1004			
165				826

Como já foi indicado, os ensaios efectuados visaram essencialmente o estudo da aplicabilidade do factor H na previsão de IK e não propriamente o estudo da variável tempo. É no entanto interessante realçar que, por exemplo, as pastas E22 e E78, utilizadas anteriormente no estudo do IK (tabela 6.5), embora estejam igualmente deslenhificadas, apresentam uma diferença de 100 unidades na viscosidade (1316 para a pasta E22 e 1208 dm<sup>3</sup>/kg para a pasta E78). Significa isto que o efeito da temperatura é mais pronunciado na viscosidade do que no índice kappa. De facto, alguns autores recomendam para estudos

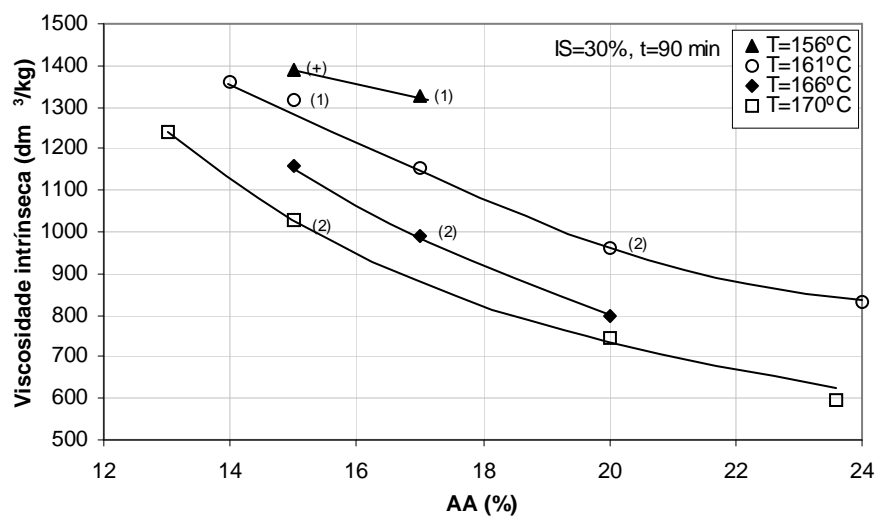
relacionados com viscosidades, a utilização do ‘factor G’<sup>(20)</sup>, que relaciona, tal como o factor H, as variáveis tempo e temperatura, mas engloba um valor exponencial da Eq. 4.1 diferente que decorre do facto das energias de activação para a ruptura das ligações glicosídicas e para a reacção de deslenhificação serem distintas<sup>(20)</sup>. Embora neste trabalho, não tenham sido efectuados ensaios com o objectivo de validar este conceito para a *E. globulus* nacional, foi possível confirmar, através de alguns cálculos baseados em dados da literatura<sup>(20)</sup>, que a viscosidade diminui com o aumento do factor G.

## EFEITO DA CARGA ALCALINA

O efeito da carga alcalina activa na viscosidade intrínseca pode ser visualizado nas figuras 6.14 e 6.15, respectivamente para diferentes níveis de sulfidez e temperatura. Como é evidente, em qualquer dos casos, a viscosidade diminui continuamente com o aumento da carga alcalina, desde que IK seja inferior a 18. A figura 6.14 mostra também que para cargas alcalinas superiores a 17%, as diferentes curvas convergem, indicando uma eventual independência da viscosidade em relação ao índice de sulfureto – esta tendência foi igualmente detectada aquando do estudo do IK (figura 6.7). Pelo contrário, o efeito da temperatura continua a ser acentuado mesmo para cargas alcalinas elevadas (figura 6.15), o que indicia uma forte dependência da viscosidade relativamente a esta variável.

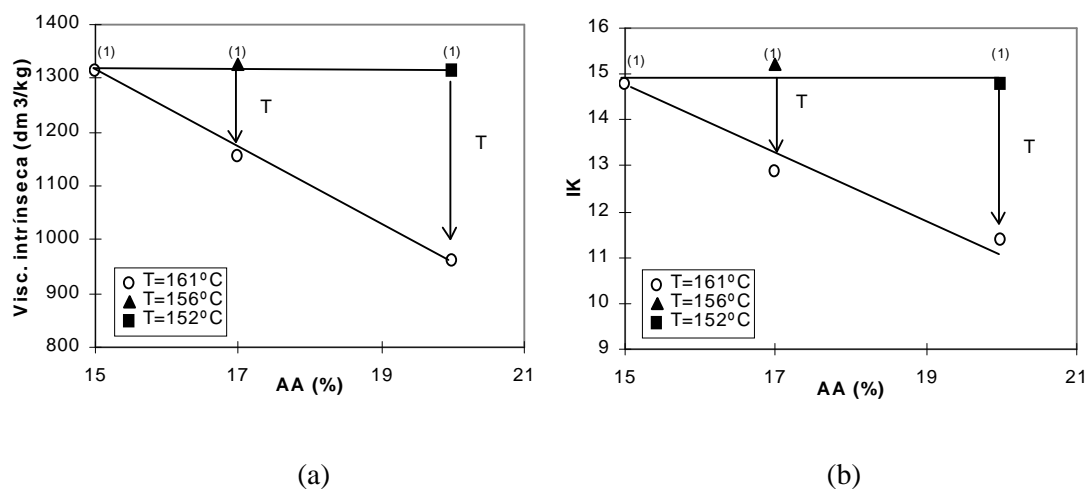


**Figura 6.14** - Evolução da viscosidade intrínseca com a carga alcalina activa (AA) para diferentes níveis de sulfidez (IS) – os pontos assinalados correspondem a pastas com : (1) IK~16; (2) IK=9,3; (3) IK=10,5; (+) IK>18.



**Figura 6.15** - Evolução da viscosidade intrínseca com a carga alcalina activa (AA) para diferentes níveis de temperatura de cozimento (T) – os pontos assinalados correspondem a pastas com : (1) IK~15; (2) IK~11,5; (+) IK>18.

É igualmente notável o paralelismo de comportamento da viscosidade e do índice kappa, quando em função quer da carga alcalina, quer da temperatura (comparem-se as Figs. 6.15 e 6.8, e 6.12 e 6.5). Este comportamento está ilustrado em mais detalhe na figura 6.16 para as pastas de igual IK e igual viscosidade, assinaladas com (1) nos gráficos das figuras 6.12 e 6.15. Comparando os gráficos (a) e (b) da figura 6.16 constata-se que a iguais acréscimos de AA correspondem iguais decréscimos de temperatura para que ambas as características das pastas (viscosidade e IK) se mantenham constantes.



**Figura 6.16** - Comparação entre a resposta da viscosidade (a) e do IK (b) a alterações na carga alcalina e na temperatura para IS=30% e t=90 min.

## EFEITO DO ÍNDICE DE SULFURETO

Como se anteviu nas figuras anteriormente apresentadas, o aumento da sulfidez, especialmente para cargas alcalinas activas baixas (<17%), resulta num aumento da viscosidade intrínseca das pastas mantendo fixas as restantes variáveis. Assim é possível obter pastas com igual grau de deslenhificação mas de viscosidades crescentes compensando o aumento de sulfidez com um decréscimo de temperatura (pontos (1) da figura 6.13) ou com um decréscimo de AA (pontos (1) da figura 6.14).

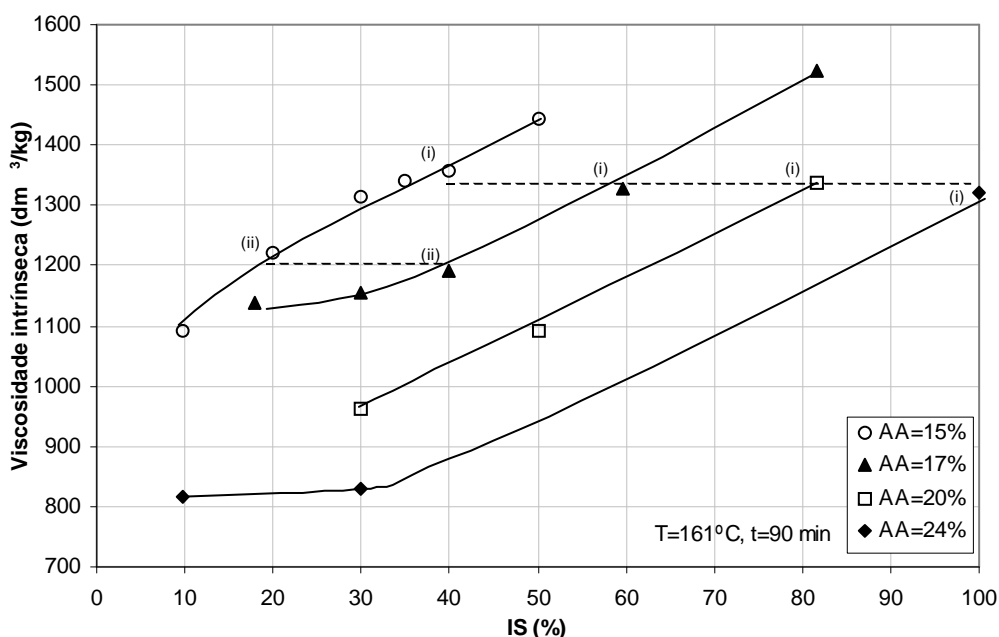
Também ficou patente na figura 6.14 que, para cargas alcalinas activas elevadas (acima de 17%), o efeito da sulfidez, embora continue a ser benéfico em termos de velocidade de deslenhificação ( $IK(2) < IK(3)$ , ensaios E98 e E101, tabela IV.9 do Apêndice IV), é praticamente desprezável no que respeita à viscosidade das pastas resultantes ( $VISC(2) \approx VISC(3)$ ). Deve-se isto, presumivelmente, às condições drásticas de alcalinidade dos respectivos licores de cozimento. Na verdade, como se pode observar na tabela 6.15, em condições de temperatura e de carga alcalina elevadas (ensaios E2 e E95), o facto de se efectuar um cozimento *kraft* com 30% de sulfidez, comparativamente ao cozimento à soda, não evita a elevada degradação da pasta, traduzida pelos baixos valores da viscosidade intrínseca. Por outro lado, mesmo no caso de temperaturas e cargas alcalinas relativamente baixas, como as dos ensaios E40 e E29 da tabela 6.15, a passagem do índice de sulfureto de 10 para 30% resultou num acréscimo na viscosidade de apenas 7%, enquanto no IK se obteve um decréscimo de 27%. Esta análise permite concluir que o papel do sulfureto é relevante na velocidade de deslenhificação, sendo pequeno, senão praticamente nulo, como agente ‘protector’ dos polissacarídeos.

**Tabela 6.15** - Características (viscosidade intrínseca e IK) de algumas pastas obtidas em diversas condições de sulfidez (IS), de temperatura (T) e de carga alcalina activa (AA) e efectiva (AE), mantendo  $t = 90$  minutos.

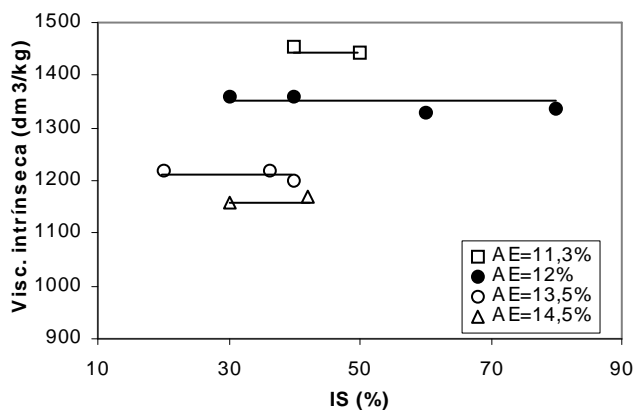
Ref <sup>a</sup>	IS (%)	T (°C)	AA (%)	IK	VISC (dm <sup>3</sup> /kg)
E2	0,0	170	20,0	15,1	790
E95	29,9	170	20,0	8,9	744
E40	10,0	163,5	15,0	18,8	1134
E29	30,0	163,5	15,0	13,8	1230

A evolução da viscosidade intrínseca com o índice de sulfureto está representada no gráfico da figura 6.17, onde se vê claramente que a viscosidade aumenta com IS, para igual carga alcalina activa, desde que as condições de cozimento permitam obter pastas bem deslenhificadas ( $IK < 18$ ). No

entanto, mesmo para estas condições, o aumento da sulfidez não implica necessariamente um aumento significativo da viscosidade, nomeadamente para baixos valores de IS (<30%) e altos valores de carga alcalina. Por outro lado, a análise mais detalhada dos pontos assinalados com (i) ou (ii), correspondentes a pastas produzidas com licores de igual alcalinidade efectiva (AE), mostra que apesar do aumento de IS, a viscosidade mantém-se constante. Ou seja, a viscosidade é independente de IS em condições de AE constante, como bem demonstra a figura 6.18 para um conjunto maior de pontos. Isto permite de facto afirmar que o efeito benéfico do índice de sulfureto na viscosidade é apenas fictício.



**Figura 6.17** - Evolução da viscosidade intrínseca com o índice de sulfureto (IS) para diferentes níveis de carga alcalina activa (AA). As linhas a tracejado unem pontos com idêntica alcalinidade efectiva (i) AE~12; (ii) AE~13,5.



**Figura 6.18** - Resposta da viscosidade a alterações do índice de sulfureto (IS) quando se mantém a carga alcalina efectiva (AE), para T=161°C e t=90 min.

Uma vez que se observou um comportamento semelhante entre a resposta da viscosidade e do IK a alterações em algumas das variáveis de cozimento, julgou-se pertinente investigar as repercussões ao nível do grau de degradação das pastas que originaram o aparecimento dos pontos de inflexão aquando da representação de IK *versus* IS (Fig. 6.9 e tabela 6.11). Estes resultados são, de novo, apresentados na tabela 6.16, acrescidos dos respectivos valores da viscosidade intrínseca. Comparando as colunas referentes ao IK e à viscosidade, constata-se que os valores desta última crescem continuamente com o aumento de IS, não exibindo qualquer ponto de inflexão como se verifica para o IK. Este aumento contínuo poderia, em princípio, ser uma consequência do acréscimo de sulfureto e/ou do decréscimo de AE (ou de OH<sup>-</sup>). A circunstância de se verificar que a viscosidade diminui mesmo quando o sulfureto aumenta – compare-se, por exemplo, os ensaios E41 e E46 que correspondem a igual teor de NaOH mas em que o último tem maior AE – leva, no entanto, a excluir a hipótese do efeito benéfico sobre a viscosidade ser, pelo menos exclusivamente, devido ao aumento da sulfidez. Por outro lado, vê-se que a viscosidade aumenta quando se diminui a quantidade de NaOH e se mantém o sulfureto – pastas E68 e E41. Além disso, na generalidade dos casos, só se verifica semelhança\* entre as viscosidades de pastas distintas quando AE é constante – compare-se as pastas E41 e E72 ou E22 e E62 ou ainda E38 e E67 – o que suporta a segunda hipótese, ou seja, de que as variações de viscosidade são fundamentalmente devidas a variações em AE (ou OH<sup>-</sup>). Efectivamente, em condições de AE constante, a diminuição de NaOH resultante de um aumento na sulfidez é compensada com o

**Tabela 6.16** - Viscosidade intrínseca (VISC) das pastas apresentadas na tabela 6.11.

Ref <sup>a</sup>	IS (%)	AA (%Na <sub>2</sub> O)	AE (%Na <sub>2</sub> O)	Na <sub>2</sub> S (%Na <sub>2</sub> O)	NaOH (%Na <sub>2</sub> O)	IK	VISC (dm <sup>3</sup> /kg)
E41	20,0	15,0	13,5	3,0	12,0	16,0	1220
E22	30,0	15,0	12,8	4,5	10,5	14,8	1316
E38	40,0	15,0	12,0	6,1	8,9	14,0	1359
E44	50,0	15,0	11,3	7,5	7,5	14,7	1443
E62	45,2	16,6	12,8	7,5	9,1	12,9	1293
E68	17,9	17,0	15,5	3,1	14,0	14,4	1138
E46	30,0	17,0	14,5	5,1	11,9	12,9	1155
E72	39,8	17,0	13,6	6,7	10,2	12,6	1190
E67	59,7	17,0	11,9	10,2	6,9	12,7	1329
E82	81,7	17,1	10,1	14,0	3,1	16,0	1525

\* De salientar que as viscosidades das pastas se consideram semelhantes se a sua diferença não exceder 3%, correspondente ao majorante do erro experimental.



acréscimo de idêntica quantidade de  $\text{OH}^-$  proveniente do 1º passo de hidrólise do ião sulfureto (supondo que esta é total), ficando ainda em solução igual porção de  $\text{HS}^-$ . Como a viscosidade se mantém praticamente invariável pode concluir-se que este último ião não tem, aparentemente, qualquer efeito sobre esta característica da pasta.

Depreende-se portanto que a diminuição na viscosidade da pasta, e consequentemente a sua maior degradação, é essencialmente devida a acréscimos em AE.

Uma vez que todos os polímeros constituintes da pasta contribuem para o valor da viscosidade, não seria possível, em princípio, distinguir o impacto da degradação em cada tipo de polímero somente pela análise desse valor. Todavia, como o principal polímero da pasta (celulose) tem um peso molecular bastante elevado comparativamente ao dos restantes (hemiceluloses), a despolimerização da celulose será a principal responsável pela perda de viscosidade da pasta<sup>(96,210)</sup>. De facto, Sjöholm *et al.*<sup>(211)</sup> encontraram uma relação directa entre a diminuição de viscosidade e a diminuição do peso molecular médio da fracção de polímeros com maior peso molecular (figura 4.26).

Em resumo, estes resultados indicam que a degradação das cadeias de celulose é, para além da temperatura, fundamentalmente afectada pela concentração do ião  $\text{OH}^-$ , isto é, pela alcalinidade efectiva do licor, e ainda que as maiores viscosidades exibidas pelas pastas obtidas com índices de sulfureto mais elevados não se devem, aparentemente, ao efeito protector do sulfureto (isto é, à actuação directa do sulfureto na diminuição do ataque alcalino à celulose), mas sim às condições mais suaves (menores AE) utilizadas nesses cozimentos.

### 6.2.3 - Teor de Pentosanas

Embora menos abundantes que a celulose, as hemiceluloses contribuem, como já foi referido, de forma significativa para a melhoria das propriedades mecânicas das fibras, uma vez que promovem a sua capacidade de absorção de água, tornando-as mais flexíveis e conformáveis. É no entanto de salientar que, apesar da reconhecida importância das hemiceluloses no desempenho papeleiro das pastas, são poucos os estudos que analisam este efeito de uma forma integrada, particularmente para o caso de pastas de eucalipto.

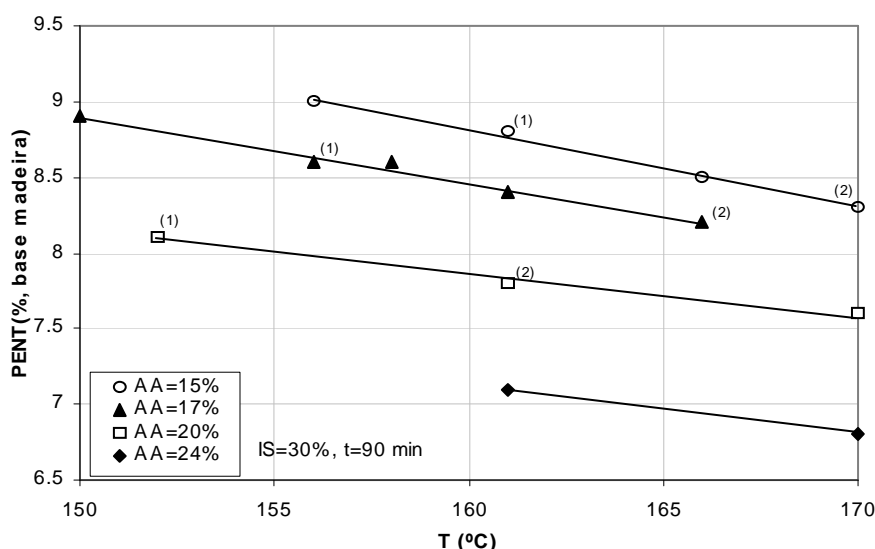
A composição química da madeira de *E. globulus* utilizada neste trabalho revelou, tal como acontece nas restantes folhosas, que a xilana é a hemicelulose predominante, correspondendo a 75% do total dos polissacarídeos não celulósicos (tabela II.8, do Apêndice II). Ensaio preliminares levados a cabo em pastas cruas de eucalipto, obtidas por cozimentos laboratoriais de aparas industriais (Apêndice III), indicaram que as hemiceluloses remanescentes na pasta são quase exclusivamente xilanas, mais precisamente representam 97% dos polissacarídeos não celulósicos (tabela III.4 do referido apêndice). Comparando estes

dois valores, isto é, a percentagem de xilanas na madeira e na pasta, pode concluir-se, como era esperado<sup>(20,24-25,96,213)</sup>, que as xilanas são mais resistentes às reacções de degradação alcalina do que as restantes hemiceluloses. Todavia, tal como referido na secção 4.3, num cozimento *kraft* ocorrem alterações na estrutura das xilanas, nomeadamente devido à remoção parcial das suas unidades laterais (ácido glucurónico) a qual pode ascender a 75% do número total dessas unidades. Isto corresponde nas pastas com IK~15 a um teor residual de ácidos urónicos que não deve exceder 2% (base pasta)<sup>(68)</sup> pelo que o teor de hemiceluloses pode assim ser quantificado, com grande aproximação, através da determinação do seu teor em pentosanas.

O estudo do efeito das diferentes variáveis de cozimento no teor de pentosanas remanescentes e na consequente composição relativa das pastas em polissacarídeos constitui o objectivo principal desta secção.

## EFEITO DA TEMPERATURA

Quando se aumenta a temperatura de cozimento regista-se, conforme ilustrado na figura 6.19, uma maior perda de pentosanas decorrente da maior degradação alcalina – a elevação da temperatura acelera, quer a clivagem das ligações glicosídicas, quer a hidrólise das unidades terminais, levando à maior solubilização das pentosanas (secção 4.3). (De referir que se decidiu expressar o teor de pentosanas na pasta em base madeira (PENT), igual ao

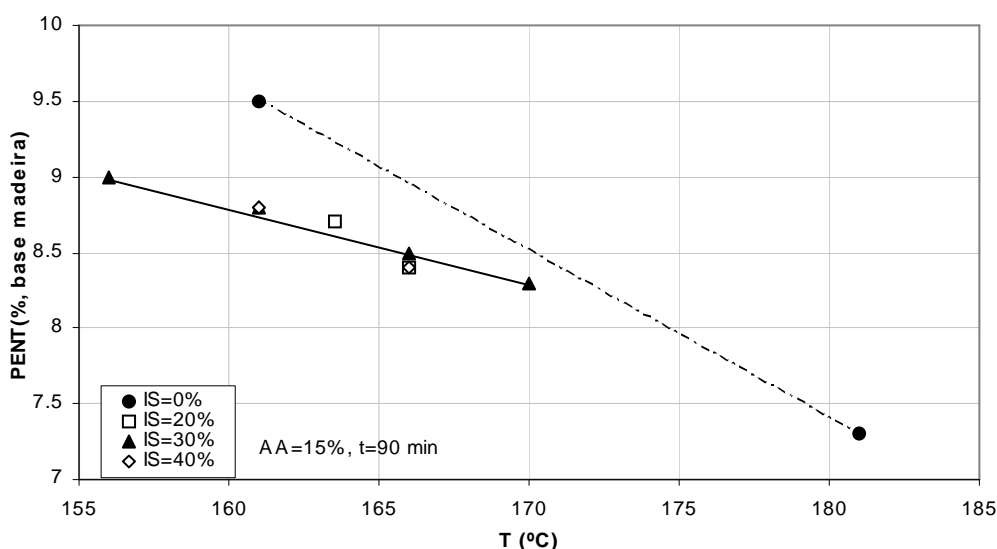


**Figura 6.19** - Evolução do teor de pentosanas em base madeira (PENT) com a temperatura de cozimento (T) para diferentes níveis de carga alcalina activa (AA) – os pontos assinalados correspondem a pastas com idênticos IK e viscosidades: (1) IK~15 e VISC~1300; (2) IK~11,5 e VISC~1000.

produto da percentagem em base pasta (PENTP) pelo respectivo rendimento total (RT), uma vez que, deste modo, é possível inferir directamente a perda de pentosanas que ocorre durante o processo de cozimento.) Como é patente nesta figura, a variação do teor de pentosanas com a temperatura é linear, qualquer que seja o nível de AA, embora o declive das rectas não seja exactamente o mesmo. Este gráfico mostra também que os pontos assinalados com (1) ou (2), apesar de corresponderem a pastas com iguais IK e iguais viscosidades, apresentam diferentes teores de pentosanas. Quer isto dizer que estas hemiceluloses são mais sensíveis à carga alcalina, ou à temperatura, que os restantes componentes da pasta.

Por outro lado, como revela a figura 6.20, onde a sulfidez é o parâmetro das curvas, a diminuição do teor de pentosanas com o aumento da temperatura não parece, para os cozimentos *kraft*, ser muito influenciada por aquela variável. De assinalar ainda que, de entre todos os cozimentos, aquele que originou uma pasta com o maior teor de pentosanas foi um cozimento à soda, para  $T=161^{\circ}\text{C}$ . Este teor elevado deve-se, provavelmente, a uma deficiente deslenhificação desta pasta, uma vez que o seu IK é cerca de 49, enquanto o IK de uma pasta obtida com a mesma temperatura, para  $\text{IS}=30\%$ , é próximo de 15 (tabela 6.17, ensaios E92 e E22). Com efeito, quando presente em quantidades elevadas, a lenhina poderá funcionar como uma barreira protectora à acção dos reagentes sobre os polissacarídeos<sup>(19,177)</sup> (Fig. 4.8).

Complementarmente, ou em alternativa, parte das xilanas que eventualmente se encontram ligadas à lenhina (Fig. 3.6 e 4.21) podem ser removidas juntamente com esta à medida que a deslenhificação prossegue.



**Figura 6.20** - Evolução do teor de pentosanas (PENT) com a temperatura de cozimento (T) para diferentes níveis de sulfidez (IS).

**Tabela 6.17** - Condições de cozimento e caracterização de algumas das pastas (T=161°C, t=90minutos).

Ref <sup>a</sup>	IS (%)	AA (%Na <sub>2</sub> O)	AE (%Na <sub>2</sub> O)	IK	PENT (%mad.)
E92	0	15,1	15,1	49,4	9,5
E91	0	17,0	17	35,8	8,1
E93	9,7	15,1	14,4	21,9	8,8
E22	30,0	15,0	12,8	14,8	8,8
E46	30,0	17,0	14,5	12,9	8,4
E48	30,0	20,0	17,0	11,4	7,8

Nesta ordem de ideias, pastas com menores índices kappa devem apresentar teores de pentosanas mais baixos, o que globalmente se observa na tabela 6.17 – as exceções a esta suposição podem ser facilmente explicadas pelos maiores valores de AE; com efeito, os valores observados, por exemplo, nos ensaios E91 e E22, aparentemente contraditórios em relação a esta hipótese, podem ser resultantes do efeito de AE, que se discutirá mais adiante.

## EFEITO DO TEMPO

Não sendo o tempo de cozimento uma variável prioritária deste estudo, como já se disse, o seu efeito não foi testado em pastas com graus de deslenhificação consideravelmente diferentes, o que, em princípio, originaria diferenças mais relevantes no teor de pentosanas. De facto, as variações detectadas no teor de pentosanas quando se alterou o tempo de cozimento em pastas já bastante deslenhificadas (comparem-se os ensaios E78 e E86 da tabela 6.18, não devem ser consideradas significativas, visto serem da ordem de grandeza do erro absoluto experimental (~0,2%). Contudo, tanto nestes como noutros ensaios, observou-se sistematicamente um decréscimo no teor de pentosanas com o aumento do tempo de cozimento a par do incremento do grau de deslenhificação.

**Tabela 6.18** - Evolução do teor de pentosanas (% em base madeira) com o tempo de cozimento (IS= 30 %, AA = 15 %).

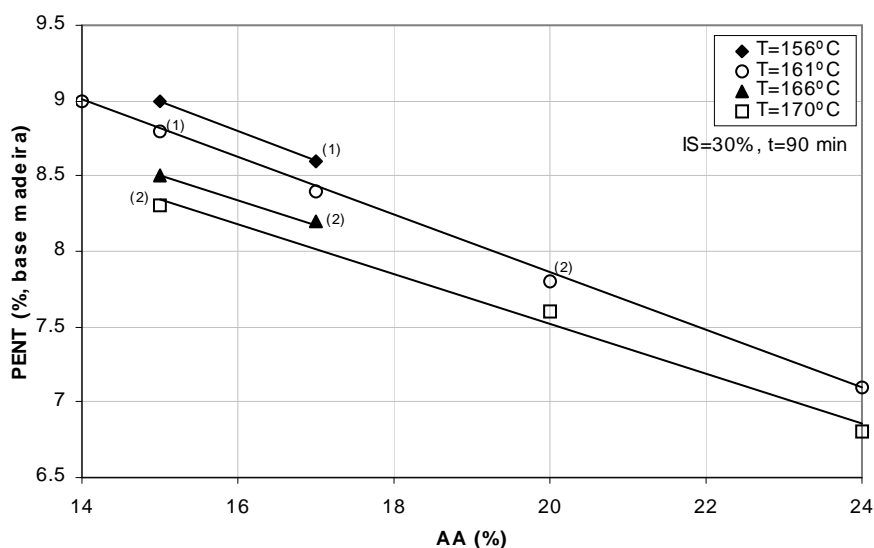
Ref <sup>a</sup>	T (°C)	t (min)	Factor H	IK	PENT (% madeira)
E78	170	40	711	14,9	8,5
E86	170	90	1486	11,6	8,3
E22	161	90	696	14,8	8,8

Quando se aumenta o tempo de cozimento e simultaneamente se diminui a temperatura, de forma a manter o factor H, obtendo-se o mesmo IK (ensaios E22 e E78 da tabela 6.31), o teor de pentosanas sofre uma ligeira subida (de 8,5 para 8,8%). Isto sugere que o efeito da temperatura é mais pronunciado sobre as pentosanas do que sobre a lenhina.

De relembra, a propósito, que a taxa de remoção de pentosanas durante um cozimento não é uniforme no tempo. Com efeito, a maior taxa de variação do teor de pentosanas ocorre no arranque do processo (aquando da subida de temperatura), em consequência da solubilização das cadeias de menor peso molecular, da reacção degradativa terminal e/ou do início da reacção de deslenhificação<sup>(60,87)</sup>. Como se mostra no Apêndice IV (tabela IV.8 e figura IV.6), num ensaio padrão (30% IS, 15% AA, T=161°C, t=90min), durante o aquecimento até 115°C perde-se cerca de metade da perda total de pentosanas verificada no cozimento.

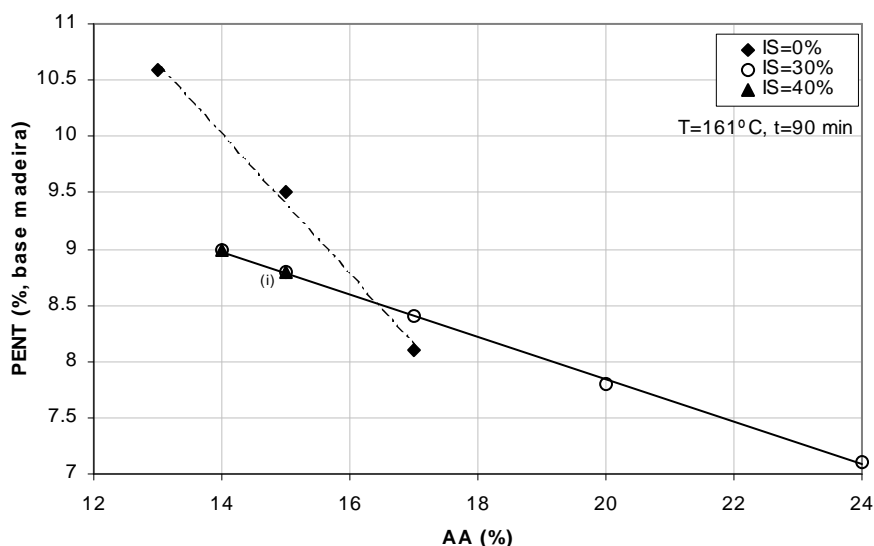
### EFEITO DA CARGA ALCALINA

Como ilustra o gráfico da figura 6.21, o teor de pentosanas diminui continuamente, e de forma linear, com o aumento da carga alcalina activa. Como já se antevia da figura 6.19, as pastas assinaladas com os pontos (1) ou (2), correspondentes a pastas com IK e viscosidade semelhantes, exibiram teores de pentosanas decrescentes com o aumento de AA.



**Figura 6.21** - Percentagem de pentosanas (em base madeira) em função da carga alcalina (AA) para diferentes níveis de temperatura (T) – os pontos assinalados correspondem a pastas com idênticos IK e viscosidades: (1) IK~15 e VISC~1300; (2) IK~11,5 e VISC~1000.

Por sua vez, na figura 6.22 pode ver-se que a variação do teor de pentosanas com a carga alcalina activa é independente da sulfidez do licor, quando esta oscila entre 10 e 40% (de notar que, como se indica na legenda da Fig 6.22, o ponto (i) corresponde a 4 pastas com IS nesta gama), ao contrário do que sucedia para a viscosidade (Fig. 6.14) e para o IK (Fig. 6.7).



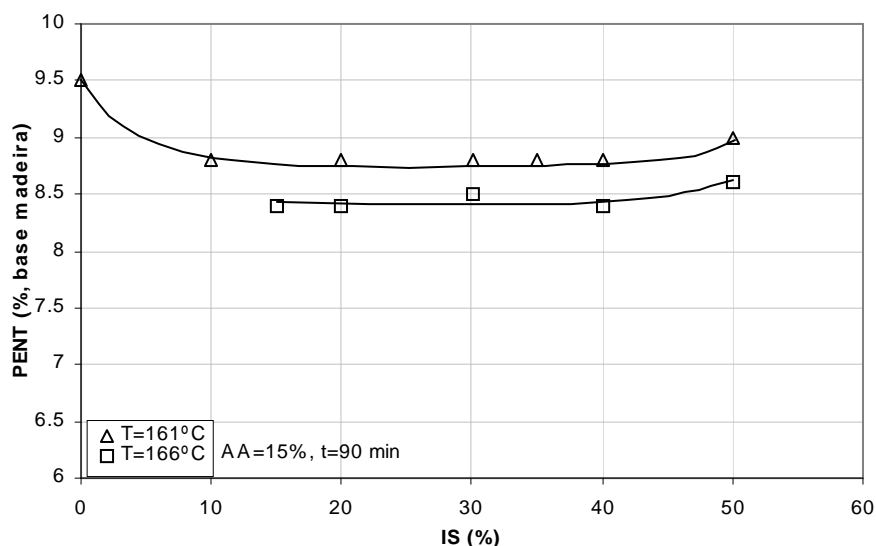
**Figura 6.22** - Percentagem de pentosanas (em base madeira) em função da carga alcalina (AA) para diferentes níveis de sulfidez (IS); o ponto assinalado com (i) corresponde a 4 pastas obtidas com índices de sulfureto de 10, 20, 30 e 40%.

Esta figura mostra ainda que nos cozimentos à soda a variação do teor de pentosanas com a carga alcalina activa é bem mais acentuada do que nos cozimentos *kraft*, tal como acontecia na figura 6.20 em relação à temperatura. Como nas pastas *kraft* se atingiu um maior grau de deslenhificação do que nas pastas à soda, para as mesmas condições de carga alcalina activa, temperatura e tempo (tabela 6.17), pode deduzir-se que os cozimentos das pastas à soda foram concluídos ainda na etapa principal da deslenhificação, onde pequenas variações das condições de cozimento provocam grandes alterações ao nível do IK enquanto os das pastas *kraft* devem corresponder à etapa residual, na qual o IK é menos sensível. Por outro lado, a aparente contradição verificada para os pontos correspondentes a AA=17% da figura 6.22 (ensaios E46 e E91, da tabela 6.17), nos quais se nota um menor teor de pentosanas na pasta à soda apesar do seu IK ser muito superior, poderá ser explicada pela associação entre a lenhina e parte das pentosanas, resultando na maior solubilização destas. Com efeito, na literatura<sup>(203-204)</sup> é referido que as lenhinas sódicas dissolvidas no licor exibem maior peso molecular e maior teor de polissacarídeos do que as lenhinas *kraft*.

## EFEITO DO ÍNDICE DE SULFURETO

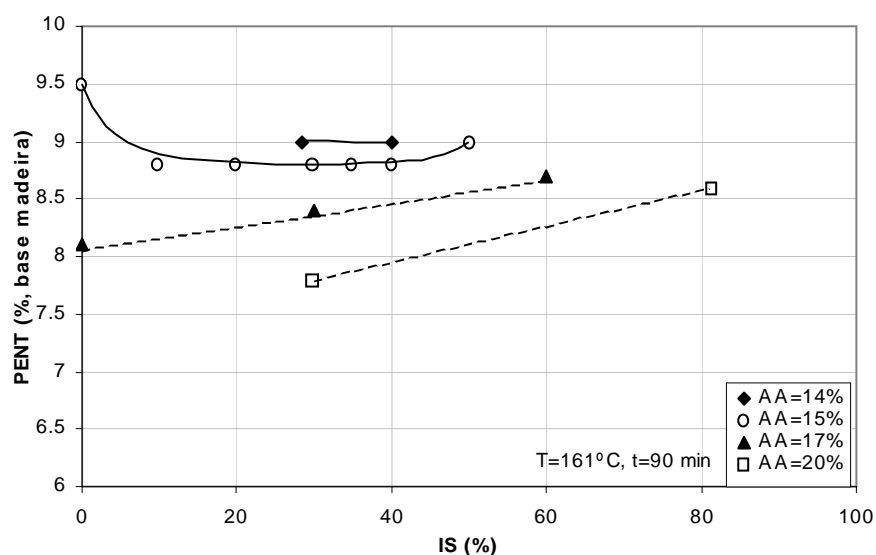
A influência do índice de sulfureto no teor de pentosanas é traduzida pelos gráficos das figuras 6.23 e 6.24, respectivamente a temperatura e a carga alcalina constante tendo sido na tabela 6.17 especificadas as condições de cozimento e características das pastas correspondentes a alguns destes pontos.

Excluindo os pontos correspondentes a  $IS=0\%$ , verifica-se, nestas figuras, que o teor de pentosanas se mantém inalterado quando o índice de sulfureto varia até 40%. No entanto, para cargas alcalinas mais elevadas (pontos correspondentes a 17 e 20% de AA da figura 6.24), o número de ensaios efectuados é insuficiente para tirar quaisquer conclusões nesta gama de sulfidez.

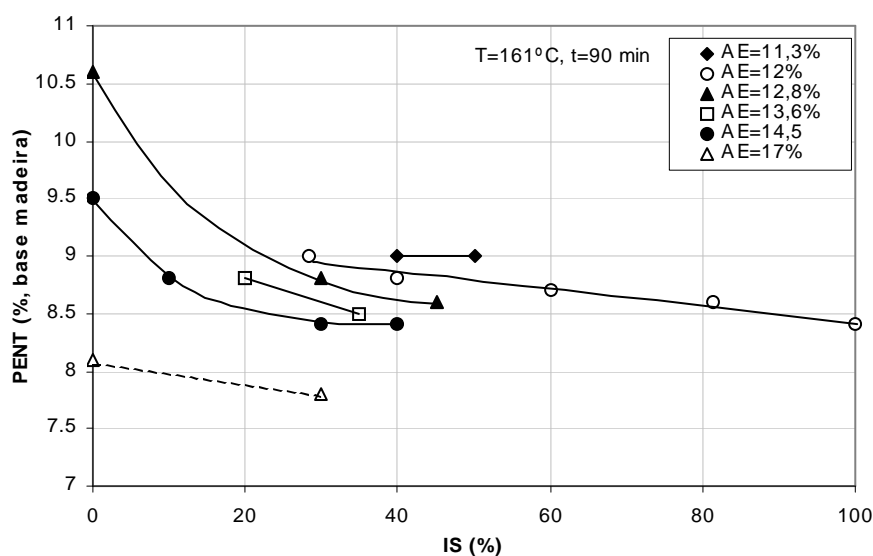


**Figura 6.23** - Percentagem de pentosanas (em base madeira) em função do índice de sulfureto (IS) para dois níveis de temperatura (T).

Para valores de IS superiores a 40% regista-se uma tendência para um aumento do teor de pentosanas em base madeira. Para verificar se este comportamento é devido a uma diminuição da carga alcalina efectiva com o aumento de IS, tal como sucedia para a inversão do comportamento do IK (Fig. 6.9), representou-se, na figura 6.25, a percentagem de pentosanas *versus* AE. Omitindo, uma vez mais, os ensaios à soda, pode ver-se, de um modo geral, uma diminuição do teor de pentosanas com o aumento da sulfidez, em condições de AE constante (à semelhança do que sucedia para o IK, que também diminuía, e em discordância com o comportamento da viscosidade, que se mantinha). Assim sendo, o aumento de IS para uma dada carga alcalina, que equivale a uma diminuição de AE, não deveria originar



**Figura 6.24** - Percentagem de pentosanas (em base madeira) em função do índice de sulfureto (IS) para diferentes níveis de carga alcalina activa (AA).



**Figura 6.25** - Percentagem de pentosanas (em base madeira) em função do índice de sulfureto (IS) para diferentes níveis de carga alcalina efectiva (AE).

uma constância do teor de pentosanas, como se constata das figuras 6.23 e 6.24, mas sim um contínuo aumento, que apenas se detecta nestas figuras para valores de IS elevados (>40%). Uma possível explicação para este facto consiste na hipótese já atrás formulada de que parte das pentosanas são solubilizadas juntamente com a lenhina. Assim, o patamar verificado na representação do teor de pentosanas *versus* IS na gama 10-40% (Figs. 6.23 e 6.24) poderá ser uma consequência de um balanço entre a quantidade que é solubilizada com a lenhina, por um



lado, e aquela que deixa de ser degradada pelo decréscimo de AE, por outro. Seguindo idêntico raciocínio, o aumento do teor de pentosanas observado para IS>40% poderá ser justificado pela acção conjunta de dois factores (que agora actuam no mesmo sentido): o aumento do teor de lenhina na pasta, e conseqüentemente das pentosanas que lhe estão associadas, em virtude de AE ser inferior a um determinado valor mínimo (secção 6.2.1), e a menor degradação das restantes pentosanas devido à diminuição progressiva da alcalinidade efectiva.

## RELAÇÃO CELULOSE/PENTOSANAS

A evolução do teor de pentosanas em base madeira nem sempre tem correspondência directa com a que se verifica em base pasta. De facto, o teor de pentosanas na pasta depende também do grau de solubilização sofrido pela celulose, sendo ambos condicionados pelas condições de cozimento. Estas devem, pois, ser cuidadosamente controladas para reter tanto a celulose como as hemiceluloses, bem como evitar a sua degradação excessiva dado que ambas são determinantes para conferir certas propriedades ao papel<sup>(91,96,183,289)</sup>. Assim, o conhecimento da composição relativa das pastas nestes polissacarídeos é importante já que esta constitui um dos factores que determinam a sua qualidade papeleira.

Supondo que as pastas são exclusivamente constituídas por celulose, pentosanas e lenhina (o que equivale a dizer que houve dissolução total dos extractáveis e das glucomanas no licor de cozimento) é possível calcular a percentagem de celulose, em base pasta, CELP, como sendo :

$$CELP = 100 - LT - PENTP \quad (6.1)$$

onde LT é a percentagem de lenhina total em base pasta ( $LT=0,187*IK-0,75$ , Fig. 6.4) e PENTP a percentagem de pentosanas, também em base pasta. Adicionalmente, pode converter-se o teor de celulose de base pasta (CELP) para base madeira (CEL), multiplicando a primeira pelo rendimento total (RT) – a celulose em base madeira traduz melhor as variações ocorridas durante o cozimento.

Conhecidas as quantidades de celulose e de pentosanas, poder-se-á determinar a respectiva razão, CELP/PENTP (igual a CEL/PENT) e, conseqüentemente, avaliar em que medida as condições de cozimento afectam a composição relativa das pastas nestes dois polissacarídeos.

Na tabela 6.19 apresentam-se os teores absolutos de celulose (base madeira) para determinadas condições de cozimento e na tabela 6.20 os correspondentes valores da razão CELP/PENTP. Estes resultados servirão de base à discussão que se apresenta, nos parágrafos

seguintes, sobre a influência da temperatura, tempo, alcalinidade e sulfidez na dissolução destes polissacarídeos.

**Tabela 6.19** - Teores de celulose, percentagem em base madeira, CEL<sup>(\*)</sup>, para algumas pastas obtidas em diferentes condições de cozimento (t=90minutos).

T (°C)	IS=30%				IS=0%		
	AA=15%	AA=17%	AA=20%	AA=24%	AA=15%	AA=17%	AA=20%
150		43,8					
152			42,9 <sup>(1)</sup>				
156	44,2	43,3 <sup>(1)</sup>					
158		43,2					
161	43,7 <sup>(1)</sup>	42,8	42,5 <sup>(2)</sup>	41,9	43,8	42,7	
166	43,3	42,2 <sup>(2)</sup>					
170	42,6 <sup>(2)</sup>		41,6	40,9			41,8
181					40,6		

(\*) - calculada por multiplicação da percentagem em base pasta (CELP) com o rendimento total (RT). Os pontos assinalados correspondem a pastas com idênticos IK e viscosidade: (1) IK~15 e VISC~1300; (2) IK~11,5 e VISC~1000.

**Tabela 6.20** - Razão entre os teores de celulose e de pentosanas, CELP/PENTP<sup>(\*)</sup>, para as pastas indicadas na tabela 6.305.

T (°C)	IS=30%				IS=0%		
	AA=15%	AA=17%	AA=20%	AA=24%	AA=15%	AA=17%	AA=20%
150		4,9					
152			5,3 <sup>(1)</sup>				
156	4,9	5,0 <sup>(1)</sup>					
158		5,0					
161	5,0 <sup>(1)</sup>	5,1	5,5 <sup>(2)</sup>	5,9	4,6	5,3	
166	5,1	5,1 <sup>(2)</sup>					
170	5,1 <sup>(2)</sup>		5,5	6,0			6,4
181					5,5		

(\*) - CELP = 100 - LT - PENTP, em que LT é a percentagem de lenhina total, base pasta, (LT=0,187\*IK-0,75, Fig. 6.41) e PENTP é a percentagem de pentosanas, base pasta. Os pontos assinalados correspondem a pastas com idênticos IK e viscosidade: (1) IK~15 e VISC~1300; (2) IK~11,5 e VISC~1000.

Como se viu já nos gráficos das figuras 6.19 e 6.20, o teor de pentosanas diminui com o aumento da temperatura. Igual tendência se observa na tabela 6.19 para o teor de celulose independentemente do valor de AA. Esta maior solubilização da celulose no licor é também acompanhada por um decréscimo do grau de polimerização médio da celulose retida (expresso pela diminuição da viscosidade da pasta com a temperatura, figuras 6.12 e 6.13). Todavia, a tabela 6.20 mostra que a razão CELP/PENTP aumenta sistematicamente (embora de modo

ligeiro) com a temperatura, podendo portanto deduzir-se que, nas condições ensaiadas, a quantidade relativa de pentosanas solubilizada é superior à de celulose.

No que diz respeito à carga alcalina (comparar, por exemplo, os resultados em ambas as tabelas referentes a  $T=161^{\circ}\text{C}$  e a  $IS=30\%$ ), nota-se que, apesar do teor de celulose diminuir com o aumento desta variável, as equivalentes razões CELP/PENTP são crescentes, concluindo-se que o aumento da carga alcalina, tal como a temperatura, também provoca maior solubilização das pentosanas do que da celulose, alterando assim a proporção dos dois polissacarídeos na pasta.

Comparando os valores da primeira coluna ( $T$  a variar entre  $156$  e  $170^{\circ}\text{C}$ ) e da linha correspondente a  $161^{\circ}\text{C}$  ( $AA$  a variar entre  $15$  e  $24\%$ ) das tabelas 6.19 e 6.20, constata-se que a variação no teor de celulose com a temperatura e com a carga alcalina são praticamente as mesmas, enquanto a variação da razão CELP/PENTP é nitidamente maior com a carga alcalina do que com a temperatura. Estes resultados sugerem que as pentosanas são mais sensíveis a variações de carga alcalina do que aos efeitos térmicos.

Adicionalmente, se o aumento da carga alcalina for acompanhado pela diminuição de temperatura, por forma a obter o mesmo IK (pontos <sup>(1)</sup> ou <sup>(2)</sup> assinalados nas tabelas), observa-se que a relação entre os polissacarídeos é alterada devido à maior solubilização das pentosanas relativamente à celulose, como consequência de serem, como se viu, mais susceptíveis à carga alcalina do que à temperatura.

É também curioso referir que o teor de celulose é surpreendentemente o mesmo, quer o cozimento seja feito na presença ou na ausência de sulfureto (comparem-se os pares de resultados para  $IS=30\%$  e  $0\%$  quando  $T=161^{\circ}\text{C}$ ,  $AA=15\%$  e  $17\%$  ou quando  $T=170^{\circ}\text{C}$  e  $AA=20\%$ ). Como as pastas *kraft* estão mais deslenhificadas do que as pastas à soda, aparentemente a solubilização da celulose não depende do grau de deslenhificação, ao invés do que se verifica para as pentosanas.

O aumento do tempo de cozimento leva à diminuição do teor de celulose, e aparentemente de pentosanas, como se vê na tabela 6.21 (ensaios E78 e E86), bem como à diminuição do grau de polimerização médio da celulose (menor viscosidade) e, como era previsto, a um aumento do grau de deslenhificação.

**Tabela 6.21** - Condições de cozimento e características de algumas pastas ( $IS= 30\%$ ,  $AA = 15\%$ ).

Ref <sup>a</sup>	t (min)	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	factor H	IK	PENT (% madeira)	CEL (% madeira)	CEL/PENT	VISC ( $\text{dm}^3/\text{kg}$ )
E78	40	170	711	14,9	8,5	43,7	5,1	1208
E86	90	170	1486	11,6	8,3	42,6	5,1	1031
E22	90	161	696	14,8	8,8	43,7	5,0	1316

É interessante no entanto verificar que quando se mantém o factor H e se aumenta a temperatura (ensaios E22 e E78), obtém-se o mesmo IK e o mesmo teor de celulose, mas menor teor de pentosanas e menor viscosidade da pasta. Significa isto que, enquanto as pentosanas se solubilizam mais no licor, a celulose é mais despolimerizada, sem que, contudo, isto leve à sua maior solubilização. Assim, o aumento de temperatura, para igual factor H, altera, quer a composição relativa da pasta, quer o grau de polimerização médio.

Quanto ao efeito do índice de sulfureto no teor absoluto de celulose e na composição relativa das pastas em polissacarídeos este pode ser analisado através dos resultados da tabela 6.22 para níveis diferentes de AA. Como se vê, o valor da razão CEL/PENT mantém-se quando a sulfidez aumenta de 10 a 40%, em virtude dos teores de pentosanas e de celulose não sofrerem alterações significativas (apesar de um muito ligeiro, mas sistemático, acréscimo da celulose na pasta, decorrente, em princípio, da menor alcalinidade efectiva). Pode portanto dizer-se que a variação de IS nesta gama não tem praticamente consequências na composição relativa das pastas.

No entanto, acima de 40% de sulfidez, e para todos os níveis de AA, o teor de pentosanas aumenta, o mesmo acontecendo com a celulose e, principalmente, com o seu grau de polimerização (maior viscosidade). Porém, e como os decréscimos da razão CEL/PENT denunciam (em especial os ensaios E48 e E84), o aumento da sulfidez nesta gama tem proporcionalmente efeitos mais benéficos no teor de pentosanas do que no da celulose.

**Tabela 6.22** - Condições de cozimento e características (índice kappa , IK, viscosidade, VISC, teores de celulose, CEL, e de pentosanas, PENT, em base madeira, e respectiva razão CEL/PENT<sup>(\*)</sup>) de algumas pastas (T=161°C, t=90minutos).

Ref <sup>a</sup>	AA (%Na <sub>2</sub> O)	IS (%)	AE (%Na <sub>2</sub> O)	IK	VISC (dm <sup>3</sup> /kg)	CEL (%mad.)	PENT (%mad.)	CEL / PENT
E92	15,1	0	15,1	49,4	---	43,8	9,5	4,6
E93	15,1	9,7	14,4	21,9	---	43,3	8,8	4,9
E41	15,0	20,0	13,5	16,0	1220	43,6	8,8	5,0
E22	15,0	30,0	12,8	14,8	1316	43,7	8,8	5,0
E38	15,0	40,0	12,0	14,0	1359	43,9	8,8	5,0
E44	15,0	50,0	11,3	14,7	1443	44,0	9,0	4,9
E46	17,0	30,0	14,5	12,9	1155	42,8	8,4	5,1
E67	17,0	59,7	11,9	12,7	1329	43,7	8,7	5,0
E48	20,0	30,0	17,0	11,4	962	42,7	7,8	5,5
E84	20,0	81,4	11,9	12,0	1336	43,2	8,6	5,0

<sup>(\*)</sup> - ou CELP/PENTP

Em resumo, os resultados analisados nesta secção mostraram que os teores de pentosanas e de celulose, e conseqüentemente a composição relativa das pastas nestes polissacarídeos, são condicionados de forma diferente pelas condições de cozimento. A existência de uma forte interacção entre as pentosanas e a lenhina parece explicar, em larga medida, os comportamentos observados.

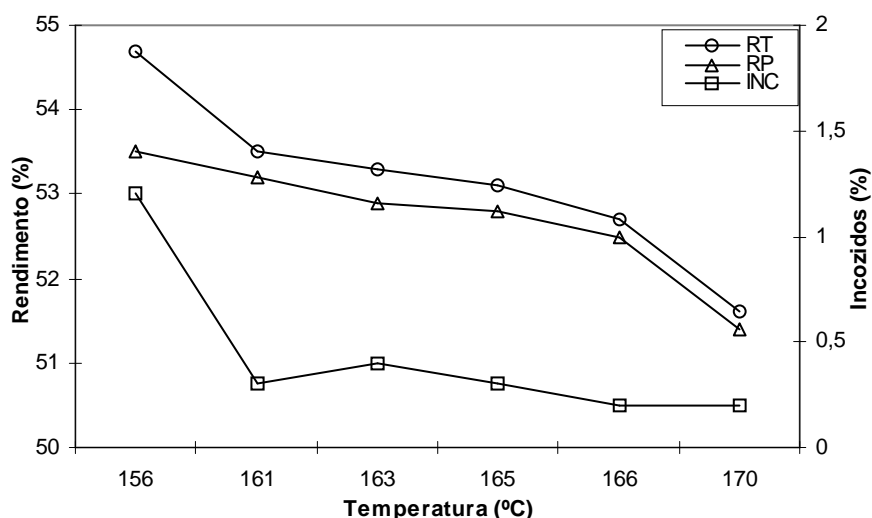
### 6.2.4 - Rendimento

Para além das características analisadas nas secções anteriores, importantes para avaliar o potencial papelero das pastas, é ainda imprescindível, do ponto de vista económico, o controlo, quer do rendimento total do processo de cozimento, quer da percentagem de incozidos. Por rendimento total entende-se a quantidade de pasta (seca) produzida relativamente à quantidade de madeira (seca) utilizada na sua produção, sendo o teor de incozidos igual à massa (seca) destes também referente à quantidade de madeira de partida; o rendimento em pasta crivada (ou rendimento depurado) será a diferença entre os dois.

Como facilmente se deduz de tudo o que ficou dito atrás, também os rendimentos são influenciados pelas condições operatórias vigentes no cozimento já que estas vão afectar quer o grau de deslenhificação quer a degradação e solubilização da celulose e das hemiceluloses.

### EFEITO DA TEMPERATURA

A figura 6.26 representa a evolução do rendimento (total e em pasta) e da percentagem de incozidos com a temperatura, os quais diminuem continuamente quando



**Figura 6.26** - Rendimento total (RT) e de pasta crivada (RP) e percentagem de incozidos (INC), em base madeira, em função da temperatura (T) para IS=30%, AA=15% e t=90min.

esta variável aumenta; no entanto, o efeito no rendimento total e nos incozidos é, como se vê, mais acentuado até 161°C, possivelmente em consequência da deslenhificação incompleta a temperaturas mais baixas. Acima de 166°C, e no caso dos rendimentos, observa-se de novo um maior declive que poderá ser atribuído a uma maior solubilização da celulose (conforme se pode constatar dos resultados da tabela 6.19).

## EFEITO DO TEMPO

Os rendimentos e a percentagem de incozidos diminuem obviamente com o tempo de cozimento, em conformidade com o que sucede para todos os componentes da pasta (tabelas 6.6 e 6.18). É contudo interessante analisar os resultados respeitantes a alguns ensaios específicos, como o E22 e E78, referentes a um mesmo factor H, que se encontram resumidos na tabela 6.23.

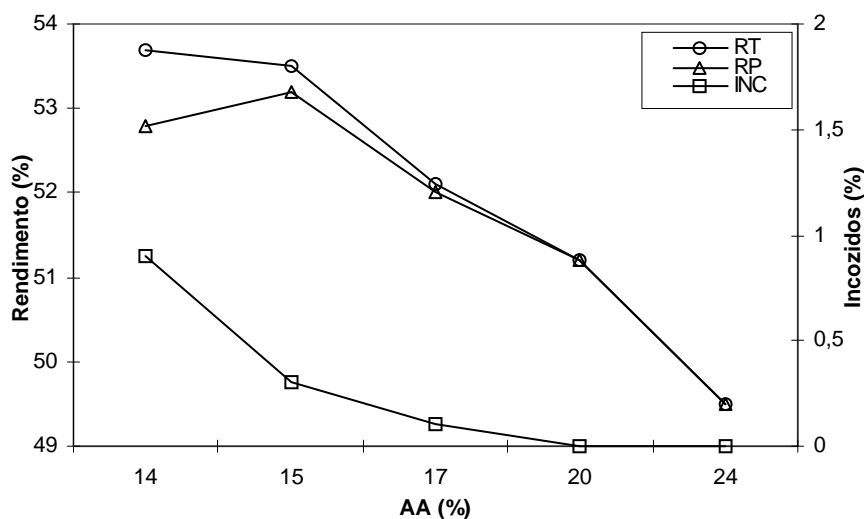
**Tabela 6.23** - Características das pastas (índice kappa, IK, viscosidade intrínseca, VISC, pentosanas, PENT, celulose, CEL, rendimento total, RT, rendimento depurado, RP, e incozidos, INC) correspondentes aos ensaios E22 (T=161°C, t=90min) e E78 (T=170°C, t=40 min) – AA=15%, IS=30% e factor H = 700.

Ref <sup>a</sup>	IK	VISC (dm <sup>3</sup> /kg)	PENT (% mad.)	CEL (% mad.)	RT (% mad.)	RP (% mad.)	INC (% mad.)
E22	14,8	1316	8,8	43,7	53,5	53,2	0,3
E78	14,9	1208	8,5	43,7	53,2	51,7	1,5

Como se pode observar nesta tabela, a diminuição do tempo, que implicou um aumento de temperatura de forma a manter o factor H, traduziu-se numa descida significativa do rendimento em pasta crivada, ao contrário do teor de incozidos que aumentou acentuadamente. Resultados semelhantes foram também obtidos com o *E. saligna*<sup>(182)</sup>. Estes valores são seguramente uma consequência do cozimento E78 ter sido efectuado a temperatura elevada durante um curto espaço de tempo; como a temperatura afecta mais a velocidade da reacção de deslenhificação do que a velocidade de difusão dos iões reagentes (secção 4.2), não terá havido provavelmente uma deslenhificação completamente uniforme das aparas, especialmente das de maiores espessuras. Estes resultados mostram a necessidade de se adaptar a distribuição de espessuras das aparas às condições de cozimento.

## EFEITO DA CARGA ALCALINA

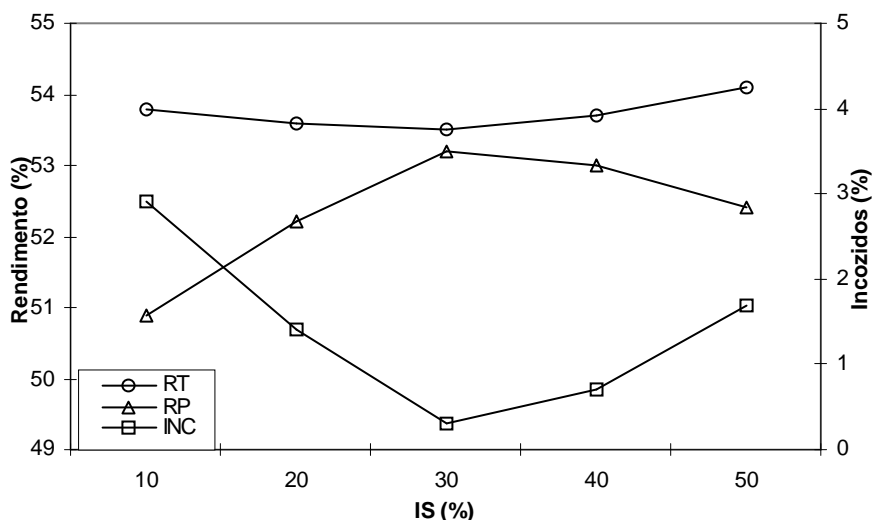
A evolução do rendimento (total e em pasta) e da percentagem de incozidos com a carga alcalina pode visualizar-se na figura 6.27, cuja representação revela uma forte dependência destes parâmetros em relação a esta variável. Enquanto o rendimento total e os incozidos diminuem continuamente em resultado do crescente grau de deslenhificação e da progressiva solubilização da celulose e principalmente das pentosanas, quando AA aumenta, o rendimento depurado apresenta um máximo para AA=15% (também observado para IS=40% e AA=15%) provavelmente relacionado com a acentuada diminuição do teor de incozidos quando se aumenta AA de 14 para 15%.



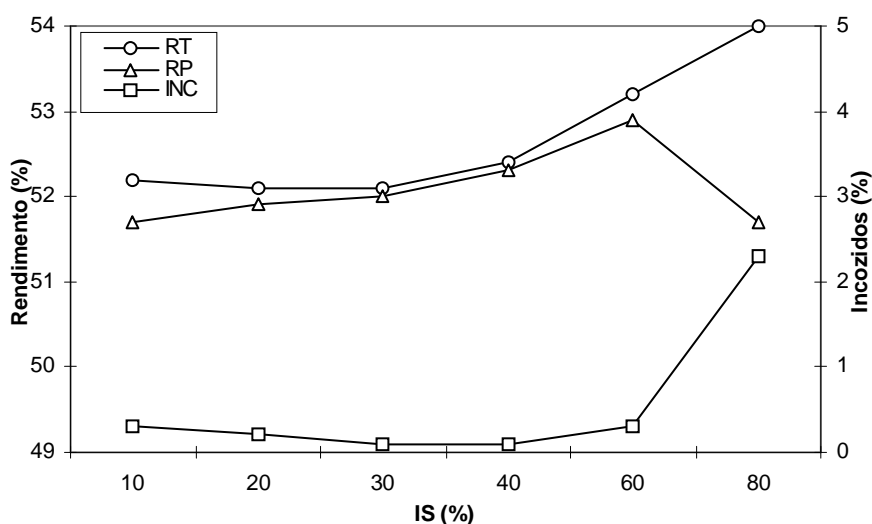
**Figura 6.27** - Rendimento total (RT) e de pasta crivada (RP) e percentagem de incozidos (INC), em base madeira, em função da carga alcalina (AA). IS=30%, T=161°C e t=90min.

## EFEITO DO ÍNDICE DE SULFURETO

A influência do índice de sulfureto, entre 10% e 40%, no rendimento total é praticamente nula como se pode confirmar na figura 6.28 para AA=15% e na figura 6.29 para AA=17%, em concordância com o observado para *E. saligna*<sup>(182)</sup>. Os valores superiores do rendimento total acima de 40% de sulfidez, devem-se ao aumento quer do teor de lenhina, quer dos teores de pentosanas e de celulose (tabela 6.22).



**Figura 6.28** - Rendimento total (RT) e de pasta crivada (RP) e porcentagem de incozidos (INC), em base madeira, em função do índice de sulfureto (IS). AA=15%, T=161°C e t=90min.



**Figura 6.29** - Rendimento total (RT) e de pasta crivada (RP) e porcentagem de incozidos (INC), em base madeira, em função do índice de sulfureto (IS). AA=17%, T=161°C e t=90min.

Por sua vez, o teor de incozidos diminui com o aumento da sulfidez até atingir um mínimo entre 30 e 40% de IS, aumentando em seguida, quando AE toma valores iguais ou inferiores a 12 (tabela 6.22 ou 6.11), correspondente a um pH residual inferior ao crítico. Estes resultados indiciam que o aumento do teor de lenhina observado para estes valores de AE se devem não à precipitação de lenhina no final do cozimento, mas provavelmente à diminuição da velocidade de deslenhificação, e daí o aparecimento de maior quantidade de incozidos.



Por outro lado, o rendimento em pasta crivada apresenta máximos a 30 e a 60% de IS, respectivamente quando AA é igual a 15 e 17%. Comparando as duas figuras 6.28 e 6.29 torna-se evidente que alterações na sulfidez na gama vulgarmente usada na indústria (25-30%) têm grande repercussão tanto no rendimento depurado como no teor de incozidos, para alcalinidades da ordem dos 15%, ao contrário do que acontece para alcalinidades superiores.

### 6.2.5 - Tratamento estatístico dos resultados

As secções anteriores evidenciaram, em muitos casos, fortes relações entre as características das pastas e as condições em que estas foram produzidas. Nesta secção tentou-se quantificar essa dependência através de modelos matemáticos.

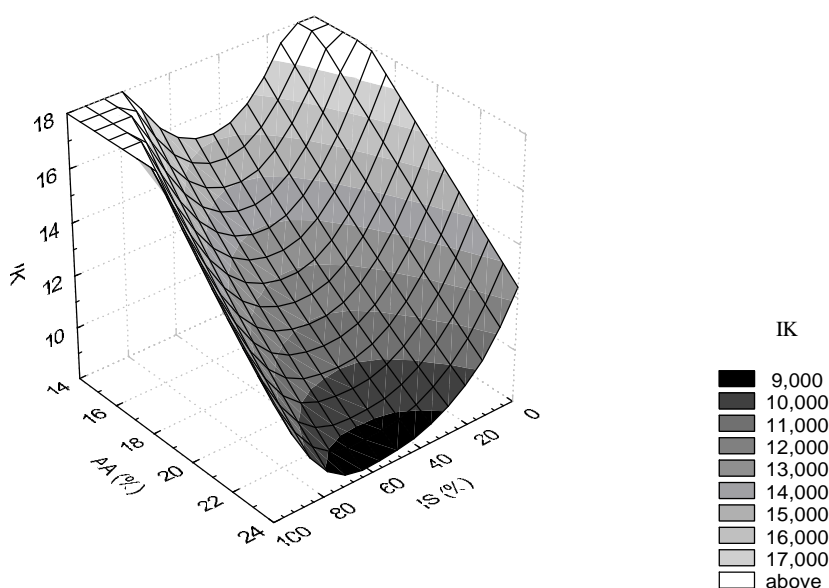
No estabelecimento destes modelos foram tidos em conta não só o valor do coeficiente de determinação, mas também a análise estatística (através de testes de Fisher e t de Student) e a análise dos resíduos. De salientar que, hoje em dia, existe *software* específico para o tratamento de dados estatísticos, como, por exemplo, o programa STATISTICA aqui utilizado, que em muito facilita este tipo de estudo. É no entanto de sublinhar que, embora a análise de regressão possa dar algumas indicações valiosas sobre a inclusão de determinadas variáveis nos modelos, a selecção destas baseou-se, quer em relações já detectadas nos gráficos dos resultados experimentais, quer em considerações teóricas e/ou empíricas propostas na literatura.

O tratamento detalhado dos resultados, desde a obtenção da matriz de correlação univariável até à proposta final do modelo e respectiva análise de regressão e qualidade do ajuste, é apresentado no Apêndice V. Aqui apenas serão citadas as principais regressões, procurando, sempre que possível, dar uma perspectiva da evolução do modelo.

Importa, ainda, referir que esta análise se limitou apenas às duas características da pasta mais relevantes a nível industrial – o índice kappa e a viscosidade intrínseca. Para cada uma delas foi examinada a dependência da composição do licor (carga alcalina activa, AA, e efectiva, AE, índice de sulfureto, IS, e carga de hidróxido de sódio, NA, e de sulfureto de sódio, SU) e das condições operatórias do digestor (temperatura, T, tempo, t, e factor H), separadamente, sendo, por último, propostos alguns modelos que traduzem o efeito simultâneo destes dois conjuntos de variáveis.

### 6.2.5.1 – Índice kappa

Na tentativa de visualizar num só gráfico o efeito simultâneo das variáveis que descrevem a composição do licor (AA e IS, por exemplo), recorreu-se a um método de ajuste existente no programa STATISTICA (*bicubic spline smoothing procedure*) apresentando-se, na figura 6.30, a superfície resposta de IK, em função de AA e IS, para os 25 cozimentos *kraft* efectuados a 161°C, durante 90 minutos.

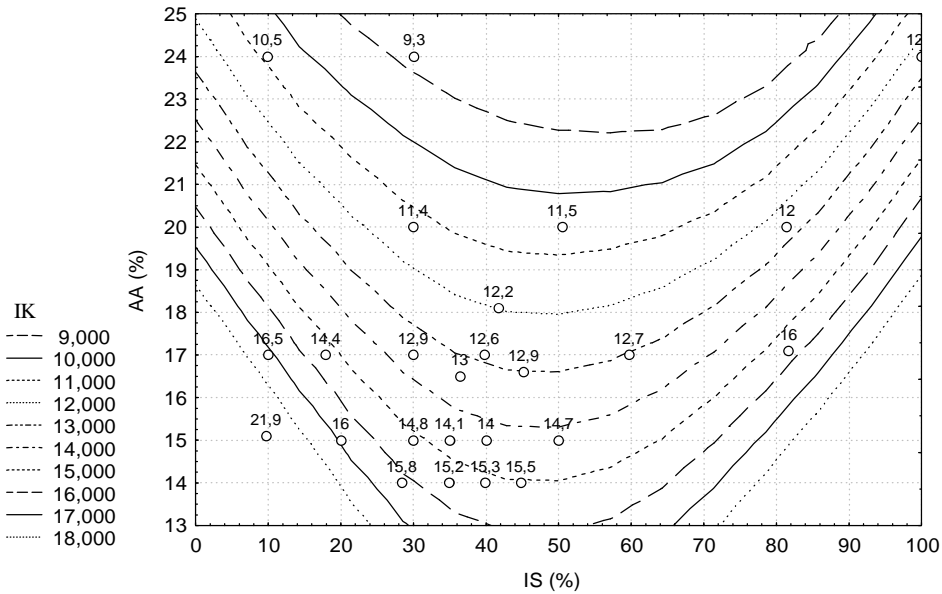


**Figura 6.30** - Efeito da carga alcalina activa (AA) e do índice de sulfureto (IS) no IK de pastas *kraft* (T=161°C, t=90min).

Nesta representação é patente a existência de mínimos cuja localização é mais óbvia na figura 6.31, na qual se apresentam curvas de IK constante (iso-IK) em função de AA e IS.

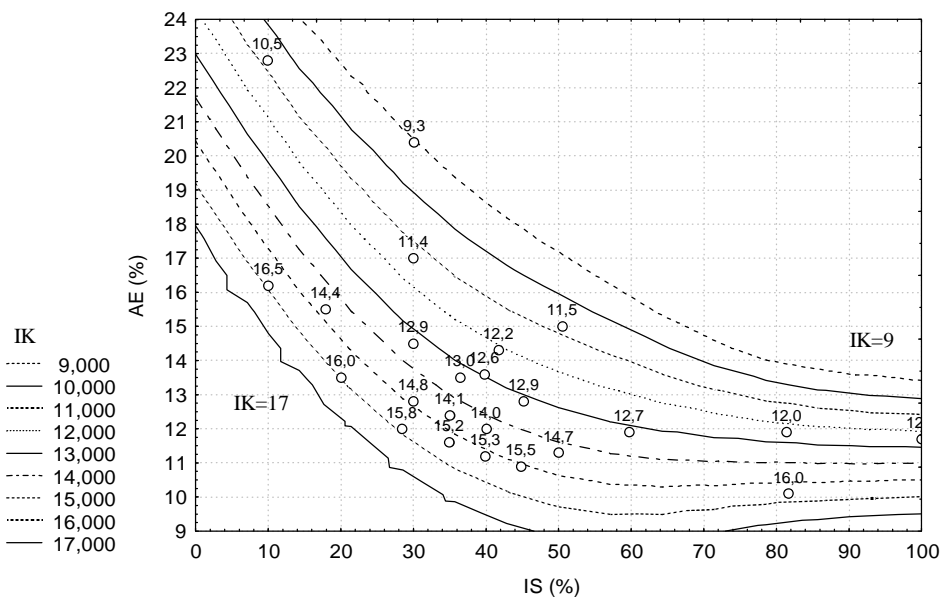
Nestas figuras confirma-se que a quantidade de AA necessária para se atingir um dado IK depende do nível de sulfureto. Além disso, a cada valor de carga alcalina activa corresponde um valor mínimo de IK, o qual se pode obter em determinadas condições de sulfidez. Esta característica da pasta varia, como se vê, acentuadamente de ambos os lados do ponto de inflexão das curvas, em especial para valores de IK elevados – de facto, nas curvas correspondentes a IK baixos o efeito da sulfidez não é tão notório.

Sendo, como se discutiu anteriormente, o valor da carga alcalina efectiva a responsável pelo aparecimento dos mínimos das curvas quando se representa IK em função de IS (Fig. 6.9), julgou-se pertinente analisar também aqui o efeito conjunto da carga alcalina



**Figura 6.31** - Curvas de iso-IK de pastas *kraft* em função da carga alcalina activa (AA) e do índice de sulfureto (IS); T=161°C, t=90min.

efectiva (AE) e de IS no IK, através das curvas de iso-IK para uma determinada temperatura e tempo de cozimento – figura 6.32. Nesta figura constata-se uma diminuição de IK com o aumento de AE e/ou de IS, sendo contudo visível que as curvas tendem a ser paralelas ao eixo das abcissas para elevados IS, ou seja, o IK é pouco afectado por esta variável nesta zona. É também de assinalar a necessidade de utilizar licores de elevada alcalinidade para obter pastas com IK baixo, quando IS é pequeno.

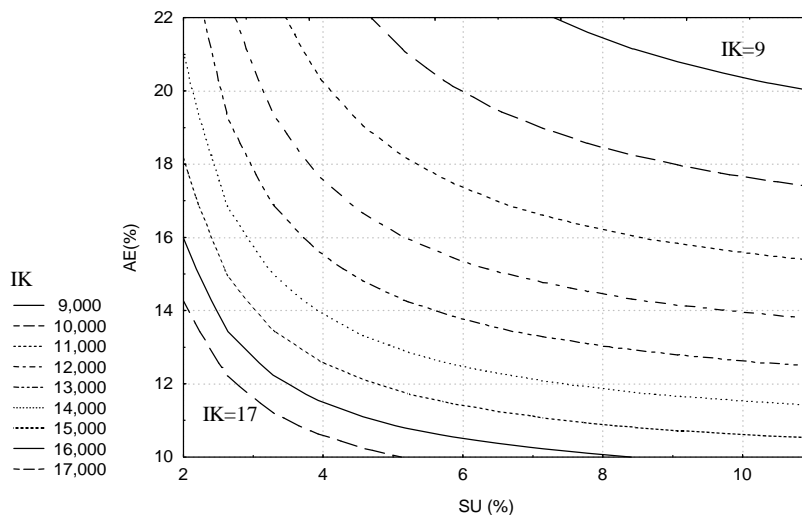


**Figura 6.32** - Curvas de iso-IK de pastas *kraft* em função da carga alcalina efectiva (AE) e do índice de sulfureto (IS); T=161°C, t=90min.

Apesar das linhas de iso-IK representarem com bastante aproximação os pontos experimentais, tanto as curvas da figura 6.31 como as da figura 6.32 são difíceis de traduzir por equações matemáticas simples. Contudo, se a análise de regressão for restringida apenas aos cozimentos com índices de sulfureto entre 20 e 50% (gama de maior interesse industrial), é possível obter bons ajustes utilizando modelos com apenas duas variáveis: AE e IS, AA e IS, ou ainda AE e SU. Por exemplo, para  $T=161^{\circ}\text{C}$  e  $t=90$  min propõe-se o seguinte modelo:

$$\text{IK} = 1,18 + 13,03/\text{SU} + 132,7/\text{AE} \quad (\text{R}^2 = 0,9724) \quad (6.2)$$

A igualdade dos valores dos coeficientes normalizados (tabela V.2 do Apêndice V) indicam que as variáveis  $1/\text{SU}$  e  $1/\text{AE}$  são igualmente importantes no que se refere à deslenhificação. A representação desta equação sob a forma linhas de iso-IK encontra-se na figura 6.33.

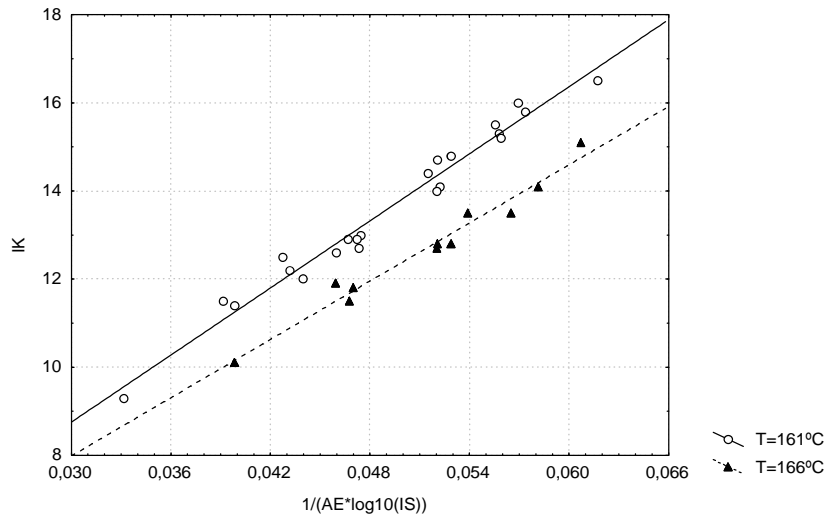


**Figura 6.33** - Curvas de iso-IK em função da carga alcalina efectiva (AE) e da carga de sulfureto (SU), Eq. 6.2 –  $T=161^{\circ}\text{C}$ ,  $t=90\text{min}$ ,  $20\% < \text{IS} < 50\%$ .

Tasman<sup>(338-339)</sup> sugeriu, no entanto, a utilização do factor  $\text{AE} \cdot \log_{10} \text{IS}$  para combinar o efeito de AE e IS numa só variável. De facto, como se pode verificar no gráfico da figura 6.34, este factor parece preencher os requisitos de uma variável ideal para traduzir a carga alcalina de um licor kraft. Excluindo os pontos correspondentes a IS inferior a 10%, a equação da recta representada naquela figura para  $T=161^{\circ}\text{C}$  é:

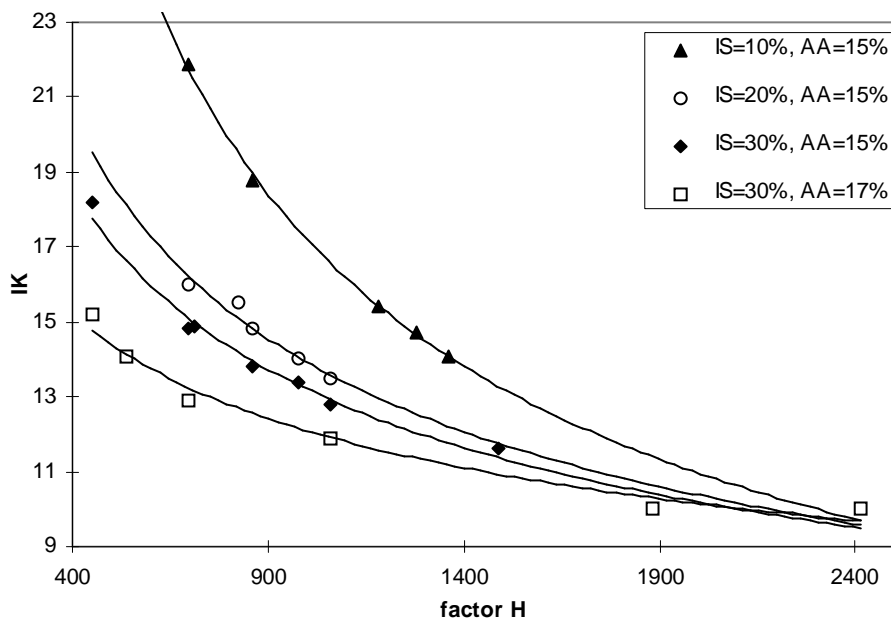
$$\text{IK} = 1,14 + 253,8/(\text{AE} \cdot \log_{10} \text{IS}) \quad (\text{R}^2 = 0,9746) \quad (6.3)$$

Pode portanto concluir-se que alterações em AE e/ou IS tais que o factor  $\text{AE} \cdot \log_{10} \text{IS}$  seja constante, originam o mesmo IK, para igual tempo e temperatura de cozimento. A análise deste ajuste, utilizando 22 ensaios, na gama de IS de 10 a 100%, encontra-se no Apêndice V.



**Figura 6.34** - Evolução do índice kappa (IK) com o inverso do factor  $AE \cdot \log_{10}(IS)$  para  $t=90$  min e duas temperaturas de cozimento.

Para além da composição do licor, o índice kappa de uma pasta depende ainda, como se constatou, das variáveis inerentes às condições operatórias do digestor, designadamente temperatura e tempo. A utilização do factor H permite porém englobar estas duas variáveis numa só, pelo que a representação de IK em função deste factor dá origem a uma família de curvas, ilustradas na figura 6.35, cujo parâmetro é apenas a composição do licor.



**Figura 6.35** - Evolução do índice kappa com o factor H ( $156^{\circ}\text{C} < T < 170^{\circ}\text{C}$  e  $40\text{min} < t < 165\text{min}$ ) para diferentes níveis de sulfidez e de carga alcalina.

Relativamente à dependência de IK do factor H, vários têm sido os modelos propostos, contendo nomeadamente equações quadráticas e logarítmicas<sup>(190,196,229,335,338)</sup>. De facto, as curvas da Figura 6.35 podem ser descritas por equações do tipo:

$$IK = a \log_{10}(H) + b \quad (6.4)$$

conhecida como equação de Hatton<sup>(20)</sup>, na qual as constantes **a** e **b** são dependentes da sulfidez e da alcalinidade do licor de cozimento. Isto contrasta com o referido por Allen *et al.*<sup>(190)</sup>, para madeira de abeto, que obtiveram para **a** um valor independente de IS, quando este variou entre 0 e 30% (possivelmente por terem sido usadas temperaturas de cozimento, logo valores de H, bastante elevados, para os quais, como se confirma no presente trabalho, a influência de IS é muito pequena).

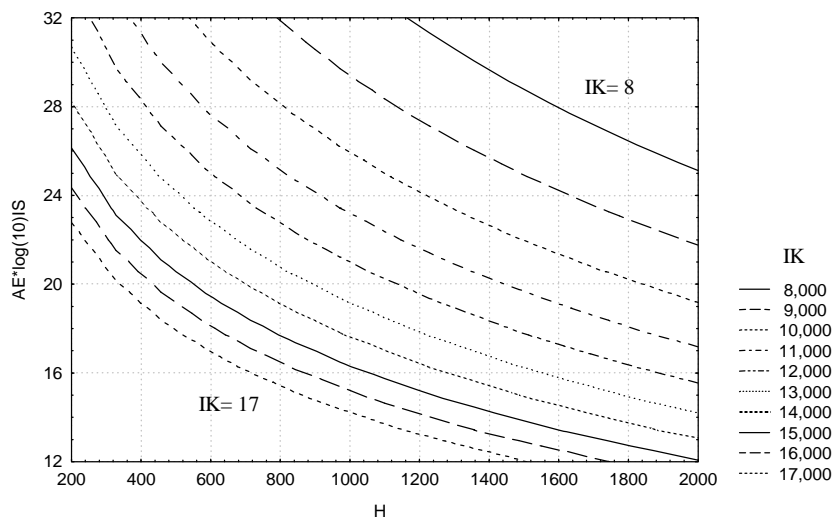
Adoptando este modelo, a curva representada no gráfico da figura 6.35, por exemplo, para IS=30% e AA=15% ( $AE \cdot \log_{10} IS = 19$ ), é traduzida pela equação:

$$IK = 50,95 - 12,56 \cdot \log_{10} H \quad (R^2=0,9646) \quad (6.5)$$

No sentido de englobar as variáveis associadas, quer às condições operatórias do digestor, representadas pelo factor H, quer às variáveis associadas à composição do licor, descritas pelo factor  $AE \cdot \log_{10} IS$ , efectuou-se o tratamento estatístico de 59 ensaios do qual resultou uma equação que é uma combinação das equações anteriormente apresentadas, referentes a cada conjunto de variáveis estudado, igual a:

$$IK = 1,53 + 788 / (AE \cdot \log_{10} IS) - 189,5 \log_{10} H / (AE \cdot \log_{10} IS) \quad (R^2=0,9483) \quad (6.6)$$

A representação desta equação, sob a forma de curvas de iso-IK, encontra-se na figura 6.36.

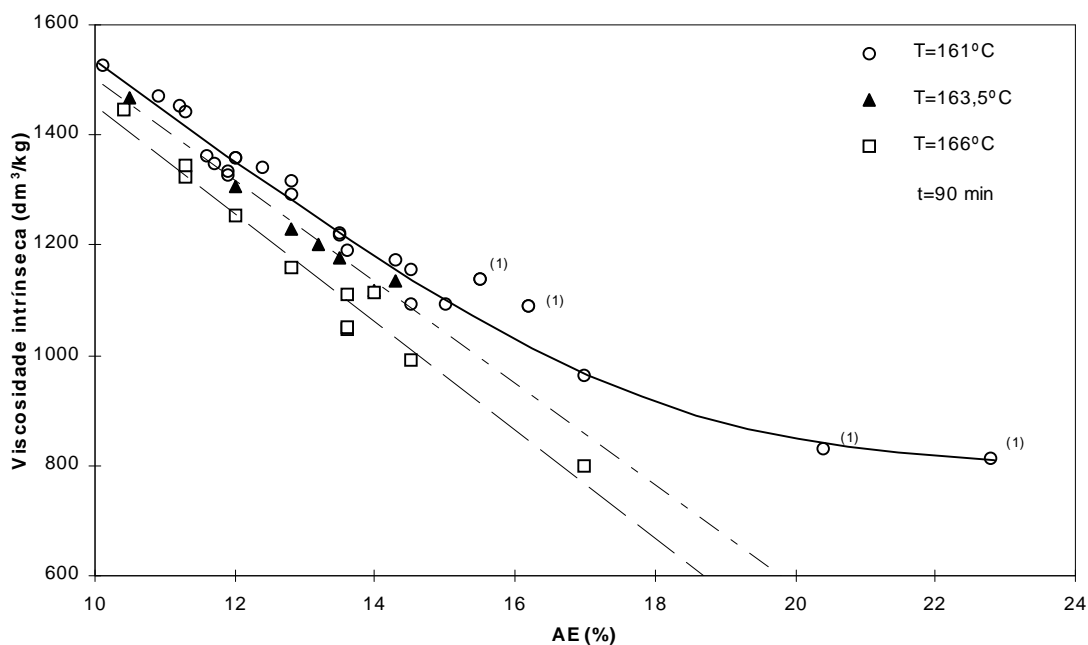


**Figura 6.36** - Curvas de iso-IK em função da alcalinidade do licor (factor  $AE \cdot \log_{10} IS$ ) e das condições operatórias do digestor (factor H), Eq. 6.6.

Como se vê nesta figura, para um dado factor H, o aumento do factor  $AE \cdot \log_{10} IS$  (por aumento de AE e/ou IS) dá origem, como se previa, a pastas com IK mais baixos, sendo todavia este efeito cada vez menor à medida que o grau de deslenhificação aumenta.

### 6.2.5.2 – Viscosidade intrínseca

Da matriz de correlação univariável (tabela V.8 do Apêndice V) foi possível confirmar o que já se tinha antecipado na secção 6.2.2, ou seja, que da composição do licor, a carga alcalina efectiva (AE) é a variável que melhor se correlaciona com a viscosidade ( $R=0,97$ , com um grau de confiança próximo de 100%). De facto, como ilustra a figura 6.37, existe uma relação linear entre a viscosidade e AE, que é dependente da temperatura e independente de IS (de notar que os pontos apresentados no gráfico incluem pastas correspondentes a IS desde 10 a 100%). Irvine *et al.*<sup>(180)</sup> observaram, de igual modo, um decréscimo da viscosidade de pastas de eucalipto australiano com a carga alcalina efectiva, não sendo tão pouco evidente qualquer associação entre esta característica e a sulfidez.



**Figura 6.37** - Evolução da viscosidade intrínseca com a carga alcalina efectiva (AE) para diferentes níveis de temperatura (T),  $10 < IS < 100\%$  e  $13,5 < AA < 24\%$ . (1) - pontos excluídos da regressão descrita pela Eq. 6.8.

A primeira tentativa de ajuste a uma recta, para a temperatura de  $161^{\circ}\text{C}$ , deu origem à seguinte equação:

$$\text{VISC} = 2070 - 60,3 \cdot \text{AE} \quad (R^2 = 0,9362) \quad (6.7)$$

Apesar do elevado coeficiente de correlação, a análise dos resíduos mostrou todavia que estes não se distribuem aleatoriamente em torno da linha central (Fig V.7) – de facto, na curva correspondente a esta temperatura (Fig. 6.37) é visível uma tendência para a estabilização dos valores da viscosidade para AE superior a 17%. Assim, se a análise de regressão for limitada apenas aos cozimentos equivalentes a  $\text{AE} \leq 17\%$  (gama de maior interesse industrial), é possível obter bons ajustes a partir da recta

$$\text{VISC} = 2366 - 84,0 \cdot \text{AE} \quad (R^2 = 0,9768) \quad (6.8)$$

válida para  $T=161^\circ\text{C}$ , embora idênticas correlações se possam obter para outras temperaturas (ver Apêndice V). No entanto, se se pretender englobar todos os pontos da gama de AE ensaiada, ter-se-á de incluir um termo não linear. Por exemplo, para a temperatura de  $161^\circ\text{C}$  (e  $t=90$  min), para a qual se explorou uma gama mais alargada de AE, a melhor equação de regressão encontrada foi:

$$\text{VISC} = 201 + 13,75 \cdot 10^3 / \text{AE} \quad (R^2 = 0,9756) \quad (6.9)$$

A análise dos resíduos e dos valores dos testes estatísticos comprovaram a qualidade do ajuste (Apêndice V).

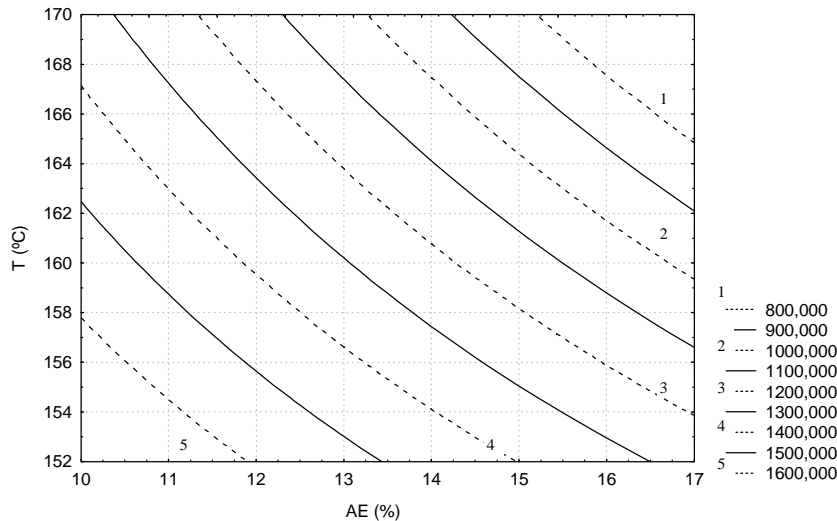
Como é aparente do gráfico da figura 6.37, o declive das rectas depende da temperatura, logo a construção de um modelo que pretenda descrever também o efeito da temperatura deverá conter um termo cruzado entre AE e T. Com efeito, o melhor ajuste obtido entre os valores da viscosidade e os de AE e T, determinado a partir dos resultados de 42 cozimentos (cujas condições abrangem valores de 10,1 a 17% para AE, 152 a  $166^\circ\text{C}$ , 20 a 80% para IS e 90 minutos), é o expresso por:

$$\text{VISC} = 2377 + 260 \cdot \text{AE} - 2,14 \cdot \text{AE} \cdot \text{T} \quad (R^2 = 0,9729) \quad (6.10)$$

em que tanto a constante como os coeficientes parciais da regressão apresentam níveis de confiança próximos de 100%, sendo a distribuição dos resíduos aleatória. Os gráficos e tabelas referentes à análise dos resíduos e da regressão constam, como já foi dito, do Apêndice V.

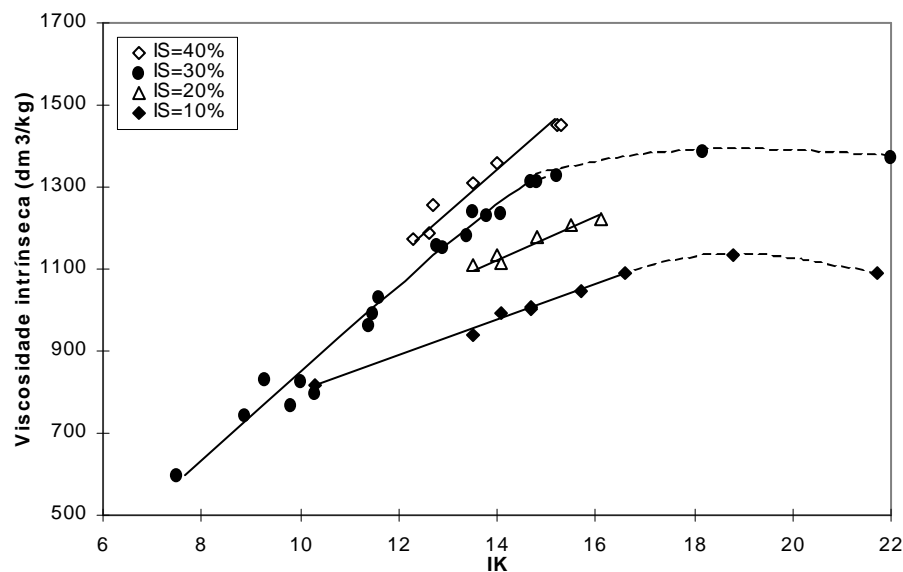
Para melhor visualização do efeito conjunto da temperatura e da carga alcalina efectiva apresentam-se, na figura 6.38, as curvas correspondentes a pontos de iso-viscosidade. Esta representação vem confirmar a ideia pré-estabelecida de que os efeitos das variáveis AE e T são complementares, isto é, têm de variar em sentidos opostos para manter a viscosidade, e ainda que pequenas alterações em qualquer delas afectam significativamente o valor da viscosidade da pasta (*e.g.* variações de 0,5% em AE ou  $2^\circ\text{C}$  são suficientes para originar diferenças de 50 unidades na viscosidade).





**Figura 6.38** - Representação das curvas de iso-viscosidade intrínseca (VISC), quando simultaneamente se varia a carga alcalina efectiva (AE) e a temperatura (T), Eq. 6.10.

Adicionalmente, tentou relacionar-se a viscosidade com IK, já que ambas as características revelaram comportamentos semelhantes no que se refere à resposta às variáveis AE e T (Fig. 6.24). A figura 6.39 comprova que, de facto, estas características das pastas estão directamente relacionadas. Como se vê, cada conjunto de pontos relativos a um valor de IS fixo segue aproximadamente uma recta cujo declive e ordenada na origem dependem de IS, o que demonstra que não se pode prever uma característica a partir da outra sem recorrer à 'história' da pasta.



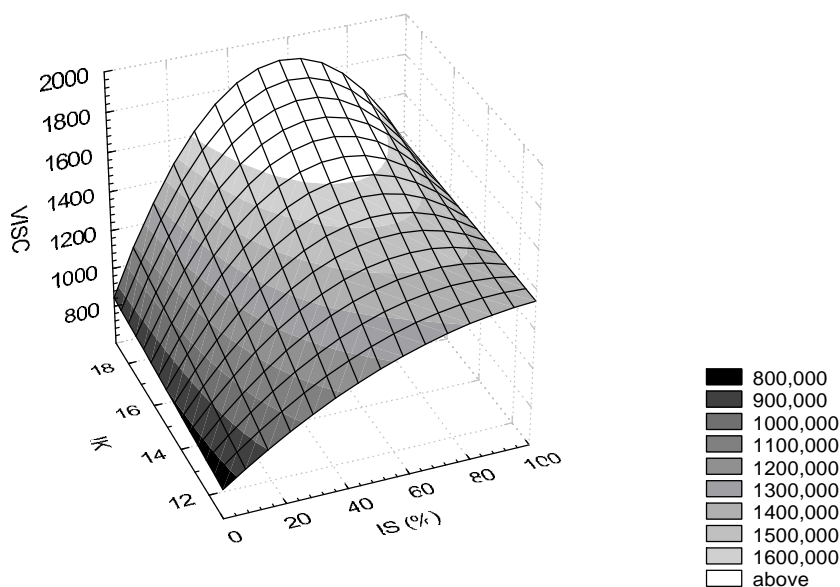
**Figura 6.39** - Representação da viscosidade intrínseca em função do índice kappa (IK) para diferentes níveis de sulfureto.

A melhor equação de regressão encontrada foi:

$$\text{VISC} = 787 - 45,6 \cdot \text{IS} + 0,55 \cdot \text{IS}^2 + 4,7 \cdot \text{IS} \cdot \text{IK} - 0,05 \cdot \text{IS}^2 \cdot \text{IK} \quad (R^2 = 0,9749) \quad (6.11)$$

Contudo, na literatura<sup>(180-181)</sup>, encontram-se frequentemente relações lineares entre estas características para diferentes níveis de sulfidez quando IK é inferior a cerca de 20. Porém, para valores superiores, verifica-se uma estabilização<sup>(180)</sup> ou, pelo contrário, um decréscimo<sup>(181)</sup> de viscosidade, provavelmente em virtude de uma deficiente solubilização da celulose no solvente utilizado. Na verdade, no presente trabalho, quando IK era superior a 18, também se observou uma tendência para um patamar de valores – visível na figura 6.39. Todavia, conforme referido, para valores de IK superiores a 18 os resultados obtidos são, de alguma forma, questionáveis.

A equação 6.11, que corresponde a 59 ensaios na gama de IS de 10 a 100% (tabela V.18 do Apêndice V), está representada na figura 6.40 na forma de superfície resposta. Como é evidente desta figura, o aumento de IS, para um dado IK, dá origem, na maior parte dos casos (IS < 80%), a pastas com viscosidades crescentes, melhorando a selectividade do cozimento.



**Figura 6.40** - Superfície resposta representada pela Eq. 6.11.

Considerando que o erro experimental na determinação da viscosidade é cerca de 3% (30 a 45 unidades), e face à análise da regressão (desvio padrão de 20 dm<sup>3</sup>/kg, tabela V.17) pode concluir-se que o modelo proposto prevê com bastante sucesso a viscosidade das pastas a partir dos seus valores de IK e de IS.

Da análise do gráfico da Fig. 6.40 pode deduzir-se que a complexidade da Eq. 6.11 advém essencialmente das variações abruptas observadas nos valores extremos de IS. Assim, se apenas se utilizarem os pontos correspondentes a condições de sulfidez entre 20 e 50%, aquela correlação pode simplificar-se para :

$$\text{VISC} = 896 - 32 \cdot \text{IS} + 3,08 \cdot \text{IS} \cdot \text{IK} \quad (R^2 = 0,9753) \quad (6.12)$$

sem prejuízo do grau de confiança (tabela V.19 do Apêndice V).

Este exercício, aqui aplicado apenas a duas características da pasta (índice kappa e viscosidade), cujo objectivo fundamental foi quantificar a relação existente entre estas características e as condições de cozimento ou, mesmo, entre estas características entre si, mostra que foi sempre possível obter bons ajustes à custa de expressões mais ou menos complexas. Todavia, à medida que se limitou o conjunto de pontos experimentais, isto é, a gama de valores das variáveis, as equações tornaram-se progressivamente mais simples (chegando, em muitos casos a ser lineares), o que, por um lado, é uma vantagem mas, por outro, restringe a aplicabilidade do modelo. Além disso, verificou-se, por diversas vezes, que mais do que uma equação poderia ajustar-se adequadamente aos resultados. Estes factos levantam dois tipos de questões: primeiro, se é legítimo estabelecer comparações com outros modelos encontrados na literatura, e, segundo, que estes modelos devem ser usados com precaução. Finalmente, considera-se de maior importância que o modelo proposto seja sempre acompanhado de um tratamento estatístico exaustivo que comprove a qualidade do ajuste.

### 6.3 - Pastas com Idêntico IK

Um método alternativo de estudar o efeito das variáveis de cozimento, talvez de maior interesse a nível industrial, consiste em produzir pastas com o mesmo índice kappa, embora em condições distintas. Esta metodologia tem o inconveniente de implicar a alteração simultânea de mais do que um parâmetro de cozimento mas, em contrapartida, elimina, de certo modo, a variável ‘teor de lenhina’ na pasta, o que permite, por exemplo, avaliar melhor a degradação dos polissacarídeos. Além disso, é possível estudar o efeito das variáveis de cozimento na branqueabilidade das pastas, já que pastas com o mesmo IK podem ser sujeitas a branqueamento em idênticas condições processuais. Uma outra vantagem de produzir pastas com o mesmo grau de deslenhificação reside na possibilidade destas serem submetidas a testes físico-mecânicos, antes e após refinação, permitindo assim identificar melhor os efeitos das restantes características das pastas (que não o teor de lenhina) no seu potencial papeleiro – estes estudos foram realizados no âmbito de um outro trabalho que decorreu em paralelo a este<sup>(14,340)</sup>.

Não obstante a maior parte das pastas produzidas terem  $IK=15$ , por este ser o valor mais comum das pastas comerciais (com todas as vantagens daí decorrentes em termos da mais valia dos resultados), foi também feita uma série de cozimentos a  $IK$  ligeiramente mais baixo ( $IK\sim 13$ ) essencialmente para avaliar as consequências de prolongar o cozimento nas características das pastas, em especial na sua branqueabilidade. Como se sabe, a produção industrial de pastas com baixo teor de lenhina residual tem a vantagem de diminuir o consumo de reagentes na etapa do branqueamento e, conseqüentemente, reduzir a carga poluente dos efluentes daí resultantes<sup>(168,222,239,258,272,341)</sup>. Contudo, a remoção selectiva da lenhina na etapa final do processo de cozimento, sem degradação excessiva dos polissacarídeos, é difícil designadamente devido ao aparecimento de alterações estruturais dos diferentes constituintes da madeira (secção 4.3). Com efeito, é frequentemente referido<sup>(81,154,205-206,222,244,257)</sup> que factores como a relação entre as unidades fenólicas e não fenólicas, a predominância de estruturas condensadas de lenhina e a existência de ligações entre a lenhina e os polissacarídeos retardam a dissolução desta. Adicionalmente sabe-se também que a extensão com que ocorrem estas alterações e a formação de unidades não saturadas nas xilanas (ácido hexenurónico) para além de depender das condições de cozimento, afecta a branqueabilidade das pastas obtidas, mesmo que estas exibam idênticos teores de lenhina<sup>(222)</sup>.

Assim, entendeu-se mais conveniente analisar os resultados em dois grupos: um, que estuda o efeito das variáveis de cozimento nas características das pastas cruas (secção 6.3.1), e o outro, em que se analisa a brancura atingida após branqueamento de todas as pastas em idênticas condições, bem como as alterações mais relevantes decorrentes deste tratamento (secção 6.3.2).

### 6.3.1. Efeito das variáveis de cozimento

Nas pastas de idêntico  $IK$ , cujas condições de cozimento e rendimento total estão explicitados na tabela 6.24, foram determinados, para além da viscosidade e do teor de pentosanas, o teor em grupos carboxilo (para avaliar o grau de oxidação da pasta) e o teor de alfa-celulose (para clarificar eventuais modificações químico-estruturais dos polissacarídeos) – a grande quantidade de informação aqui condensada faz com que esta tabela venha a ser várias vezes referida ao longo desta secção.

De sublinhar que nas condições de cozimento especificadas na tabela 6.24, para atingir  $IK\sim 15$  (correspondente a cerca de 96% de deslenhificação), a degradação alcalina do licor provocou a dissolução de 41 a 58% das pentosanas e de 10 a 17% da celulose originalmente presentes na madeira (ver tabela 6.3, para a Mix III) – os valores majorantes resultam dos cozimentos à soda.

**Tabela 6.24** – Condições de cozimento, rendimento total e características das pastas obtidas com IK~15 e IK~13. As pastas assinaladas ((1) a (6)) estão representadas nos gráficos das figuras 6.50 e 6.51 e identificadas com o mesmo número.

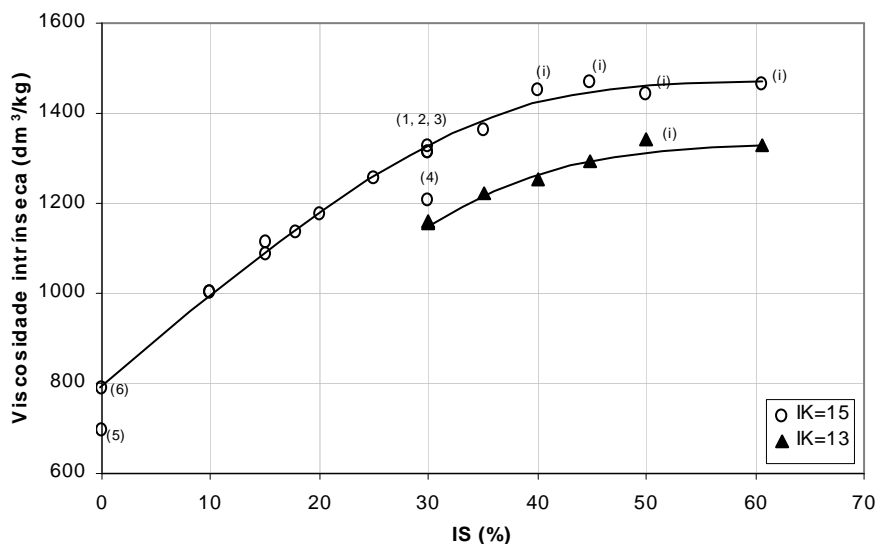
Ref <sup>a</sup>	Condições processuais					RT (%)	Características das pastas cruas			
	AA (%)	IS (%)	AE (%)	T (°C)	t (min)		IK	VISC (dm <sup>3</sup> /kg)	PENTP (% base pasta)	Carboxilos (meq/100g pasta)
E87	14,0	34,9	11,6	161	90	53,8	15,2	1363	16,5	---
E88	14,0	39,9	11,2	161	90	53,9	15,3	1453	16,7	---
E85	14,0	44,8	10,9	161	90	54,2	15,5	1472	---	---
E64 <sup>(5)</sup>	15,1	0,0	15,1	181	90	48,9	14,5	696	15,0	5,7
E8	15,0	10,0	14,4	165	120	51,6	14,7	1004	16,2	7,3
E12	15,0	15,0	14,0	165	100	52,3	14,9	1090	16,1	---
E6	15,0	15,0	14,0	166	90	52,7	15,1	1115	16,0	8,7
E18	15,0	20,0	13,5	163,5	90	53,3	14,8	1178	16,3	10,2
E14	15,0	25,0	13,2	162	90	53,2	14,9	1259	16,3	---
E22 <sup>(1)</sup>	15,0	30,0	12,8	161	90	53,5	14,8	1316	16,4	11,4
E78 <sup>(4)</sup>	15,0	29,8	12,8	170	40	53,2	14,9	1208	15,9	11,1
E44	15,0	50,0	11,3	161	90	53,9	14,7	1443	16,7	12,6
E1	17,0	10,0	16,2	165,5	90	51,7	14,7	1005	15,7	---
E68	17,0	17,9	15,5	161	90	52,1	14,4	1138	---	---
E53 <sup>(2)</sup>	17,0	30,0	14,5	156	90	52,8	15,2	1328	16,2	10,4
E2 <sup>(6)</sup>	20,0	0,0	20,0	170	90	49,3	15,1	790	13,2	4,4
E54 <sup>(3)</sup>	20,0	30,0	17,0	152	90	52,0	14,8	1317	15,5	10,1
E43	15,0	30,0	12,8	166	90	52,7	12,8	1158	16,2	10,6
E55	15,0	40,0	12,0	166	90	52,7	12,7	1255	15,9	11,4
E59	15,0	50,0	11,3	166	90	53,7	12,8	1344	16,1	11,7
E57	16,5	36,4	13,5	161	90	52,7	13,0	1222	16,4	11,0
E62	16,6	45,2	12,8	161	90	52,8	12,9	1293	16,3	11,7
E46	17,0	30,0	14,5	161	90	52,1	12,9	1155	16,2	10,1
E67	17,0	59,7	11,9	161	90	53,2	12,7	1329	16,3	12,1

Como se vai ver nos gráficos que se seguem, os resultados vêm quase sempre representados em função da sulfidez, visto ser esta a variável de cozimento que mais afectou a selectividade da deslenhificação, sendo ainda, do ponto de vista industrial, a mais passível de sofrer flutuações.

## VISCOSIDADE INTRÍNSECA

A figura 6.41 ilustra a evolução da viscosidade intrínseca com o índice de sulfureto para as duas séries de pastas: IK~15 e IK~13. Como era expectável, a série de pastas de IK mais baixo exhibe valores de viscosidade inferiores aos das pastas de IK=15 (entre 100 a 200 unidades). Contudo, ambas apresentam um aumento sistemático da viscosidade com o índice de sulfureto até cerca de 40%-50%, resultante das condições progressivamente mais suaves utilizadas nos cozimentos (menores temperaturas, tempos ou cargas alcalinas); a partir daí, os valores de viscosidade tendem a manter-se aproximadamente constantes. Esta diminuição do declive pode ser consequência de dois factores: primeiro, do efeito de IS ser, acima de 50%,

pouco influente na deslenhificação quando se mantém AE, tal como se verificou na Fig. 6.11; e, segundo, da alcalinidade residual dos licores negros nos ensaios assinalados com (i) ser inferior ao mínimo recomendado para evitar a eventual reprecipitação da lenhina ( $3\text{g Na}_2\text{O/l}$ , secção 6.2.1), o que pode tornar estes resultados, de algum modo, questionáveis.



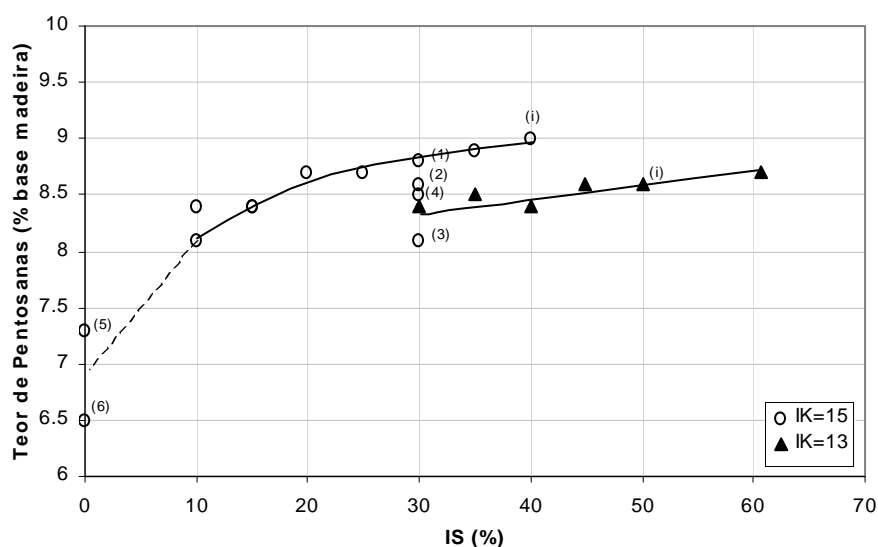
**Figura 6.41** - Evolução da viscosidade intrínseca em função do índice de sulfureto para pastas com idêntico IK (os pontos (1) a (6) correspondem às pastas referidas na tabela 6.24 assinaladas com o mesmo número; nos ensaios assinalados com (i) observou-se  $AE_R$  inferior a  $3\text{gNa}_2\text{O/l}$ ).

Referência especial merecem as pastas correspondentes aos pontos da Fig. 6.41 assinalados por (1), (2) e (3) para os quais acréscimos em AA (ou em T) são compensados por decréscimos em T (ou AA) de modo a obter igual IK, que, como se vê, exibem também iguais viscosidades. Nos cozimentos à soda, contudo, a pasta obtida com maior temperatura ( $T=181^\circ\text{C}$  e  $AA=15\%$ , ponto (5)) tem menor viscosidade do que a pasta obtida com maior carga alcalina ( $T=170^\circ\text{C}$  e  $AA=20\%$ , ponto (6)). É ainda interessante notar que os pontos (1) e (4), correspondentes a pastas com o mesmo factor H ( $H\sim 700$ ), apresentam distintos valores de viscosidade, o que mostra que a viscosidade e o IK não respondem do mesmo modo ao binómio tempo/temperatura – o efeito nefasto do aumento de temperatura sobrepõe-se ao efeito benéfico da redução do tempo, de acordo, aliás, com outros trabalhos<sup>(341)</sup>.

## PENTOSANAS

Tal como para a viscosidade, o teor de pentosanas também aumenta, embora menos acentuadamente, com o índice de sulfureto (figura 6.42), o que se justifica pelas mesmas

razões adiantadas para o caso da viscosidade (condições de cozimento menos drásticas). É, no entanto, de notar que apesar de possuírem idênticas viscosidades, as pastas (2) e (3), relativamente à pasta (1), apresentam menor teor de pentosanas. Este resultado, como já foi discutido na secção 6.2.3, traduz uma maior sensibilidade das pentosanas, comparativamente à celulose, no que se refere às condições de cozimento, em particular à carga alcalina.



**Figura 6.42** - Evolução da percentagem de pentosanas em função do índice de sulfureto para as pastas com IK aproximadamente constante (os pontos assinalados de (1) a (4) correspondem às pastas referidas na tabela 6.24 e na figura 6.41 com o mesmo número enquanto nos ensaios assinalados com (i) se observou  $AE_R$  inferior a  $3gNa_2O/l$ ).

Em concordância, também a pasta à soda cozida com 20% de carga alcalina (ensaio E2 da tabela 6.24, assinalado com (6) na Fig. 6.42) contém menos pentosanas do que a pasta à soda obtida com 15% de AA (ensaio E64, assinalado com (5) na Fig. 6.42), embora com maior temperatura – este comportamento é curiosamente inverso do detectado, nas mesmas pastas, para a viscosidade (Fig. 6.41).

## ALFA-CELULOSE

A alfa-celulose (aqui abreviadamente designada por ACEL) é considerada como o resíduo insolúvel em soluções de NaOH, nas condições definidas na secção 5.2.5. Dado que a lenhina afecta os resultados deste ensaio, este só foi efectuado nas pastas com idêntico IK. A extracção alcalina a que as pastas são sujeitas neste ensaio provoca a remoção parcial das hemiceluloses (devido ao seu baixo grau de polimerização e à presença de alguns grupos carboxilo que as torna mais solúveis) pelo que o resíduo assim obtido contém apenas os

polissacarídeos mais resistentes (celulose e algumas pentosanas). Deste modo, determinando o teor de pentosanas neste resíduo (APENT), é possível corrigir o teor inicial de alfa-celulose obtendo, em princípio, a quantidade de celulose existente na pasta (ACELC). O conhecimento destes valores (APENT e ACELC) permite, por um lado, inferir da resistência à extracção alcalina das pentosanas remanescentes na pasta, e, por outro, validar os cálculos do teor de celulose (CELP) efectuados na secção 6.2.3.

Na tabela 6.25 apresentam-se os resultados obtidos para as pastas cruas no que respeita ao teor em alfa-celulose e respectivas pentosanas residuais, alfa-celulose corrigida (ou seja, sem pentosanas), teor de pentosanas na pasta, e, por último, o valor calculado para a celulose na pasta (para efeitos comparativos). De entre as várias pastas submetidas a este ensaio, foram seleccionadas para figurar na tabela apenas aquelas que permitiam tirar ilações sobre o efeito das principais variáveis de cozimento.

**Tabela 6.25** - Composição em alfa-celulose (ACEL), pentosanas na alfa-celulose (APENT), alfa-celulose corrigida (ACELC\*), celulose calculada (CELP\*\*) e pentosanas (PENTP) de algumas pastas produzidas com IK~15.

Ref <sup>***</sup>	IS (%)	ACEL (% base pasta)	APENT (% base ACEL)	ACELC (% base pasta)	CELP (% base pasta)	PENTP (% base pasta)
E2	0	93,1	7,5	86,1	84,7	13,2
E8	10	89,3	6,8	83,2	81,8	16,2
E18	20	88,4	6,2	82,9	81,7	16,3
E22	30	87,1	5,6	82,2	81,6	16,4
E44	50	87,1	5,8	82,0	81,3	16,7
E78	30	87,0	4,9	82,7	82,1	15,9
E53	30	88,2	6,1	82,8	81,7	16,2
E54	30	89,6	7,1	83,2	82,5	15,5

\* -  $ACELC = ACEL(1 - APENT/100)$ ; \*\* -  $CELP = 100 - LT - PENTP$  (Eq. 6.1). \*\*\* - ver especificações das condições de cozimento na tabela 6.24.

Confrontando os valores da alfa-celulose corrigida (ACELC) e os da celulose calculada (CELP) constata-se que eles são bastante próximos, embora os últimos sejam sempre inferiores aos primeiros. Isto deve-se provavelmente ao facto da alfa-celulose conter alguma quantidade de lenhina residual que não é removida pela extracção alcalina – a lenhina residual nas pastas com IK~15 é cerca de 2%.

Face a estes resultados, podem considerar-se válidos os métodos analíticos empregues, o que permite avançar para uma análise mais detalhada dos valores apresentados na tabela 6.25. No que diz respeito ao teor de pentosanas na alfa-celulose, que variou entre 5,6 e 7,5%, pode verificar-se que os valores mais elevados (7,5 e 7,1%) correspondem às pastas dos ensaios E2 e E54, as quais, curiosamente, foram obtidas utilizando licores com 20% de carga alcalina (valor máximo de AA utilizado neste trabalho).



Comparando agora os resultados das pastas obtidas com igual IS e AA crescentes (por exemplo, E22, E53 e E54), observa-se um aumento do teor de pentosanas residuais na alfa-celulose. Significa isto que as pentosanas remanescentes após o cozimento nestas condições são mais resistentes à extracção alcalina, o que está em conformidade com os autores que postulam que cargas alcalinas mais elevadas aumentam a degradação das xilanas (através do encurtamento da cadeia principal e da saída de parte dos grupos laterais), com o consequente alinhamento das suas cadeias e posterior ligação entre si ou à celulose, formando estruturas mais ordenadas e mais resistentes a subseqüentes ataques alcalinos<sup>(65,96,214-215,342)</sup>.

Por seu turno, para valores crescentes do índice de sulfureto (0 a 50% e AA=15% – ensaios E2 a E44, tabela 6.25), APENT diminui progressivamente, isto é, as pentosanas remanescentes nas pastas são cada vez menos resistentes à extracção alcalina. Estes resultados indiciam que as condições de cozimento cada vez mais suaves (permitidas pelo aumento de IS) provocam menos alterações químico-estruturais das pentosanas, para além de uma menor solubilização das pentosanas no licor (PENTP sucessivamente crescentes).

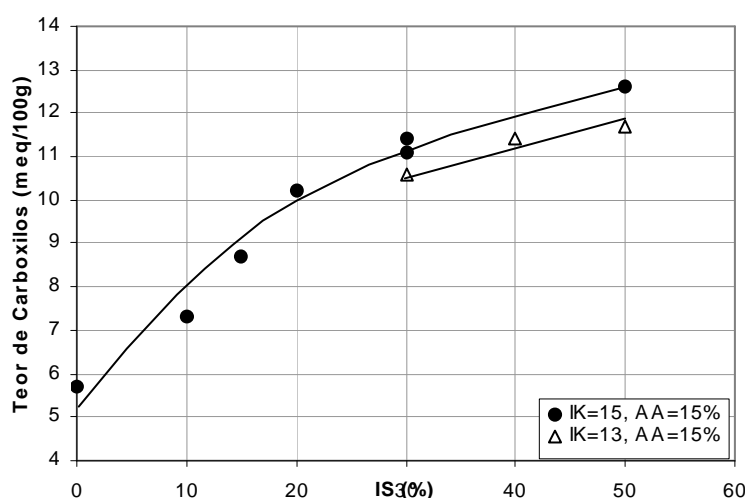
Por último, em pastas com o mesmo IS e AA mas onde se variou o tempo e a temperatura, como as pastas E22 e E78 (cujas condições de cozimento estão expressas na tabela 6.24: T=161°C e t=90 min para a E22 e T=170°C e t=40min para a E78), detecta-se a partir dos dados da tabela 6.25 que a que foi produzida com a maior temperatura não só tem menos pentosanas na pasta (15,9% da E78 contra 16,4% da E22) como estas são também mais facilmente extraídas (APENT menor). A temperatura elevada durante um tempo de cozimento reduzido fez, supostamente, aumentar a hidrólise alcalina e a posterior solubilização das pentosanas sem, contudo, provocar grandes alterações estruturais da parte não solubilizada.

## GRUPOS CARBOXILO

As pastas kraft contêm como se sabe, grupos carboxilo provenientes dos ácidos urónicos e hexenurónicos remanescentes nas xilanas, embora estes ácidos não constituam a única fonte daqueles grupos<sup>(65,201,215-216,225,297)</sup>. Com efeito, as reacções de estabilização subseqüentes à degradação alcalina dos polissacarídeos (secção 4.3), levam à formação de grupos carboxilo cuja quantidade depende também das condições do cozimento. Estas reacções são ainda favorecidas pela presença de polissulfuretos no licor, que se formam mesmo que seja em pequenas quantidades<sup>(27)</sup>. Uma outra fonte destes grupos é, possivelmente, os extractáveis; porém, a sua contribuição deve ser pequena dado o seu baixo teor na pasta (como adiante se verá). Por sua vez, a lenhina, embora originalmente com poucos grupos carboxilo, é progressivamente enriquecida nestes grupos no decorrer do cozimento<sup>(199,201,205-206,343-344)</sup>, se bem que, por outro lado, seja também continuamente removida da madeira. Assim, o teor de carboxilos nas pastas resulta de um balanço entre a introdução destes grupos

durante o processo de cozimento e a sua remoção devido à dissolução dos componentes da madeira. De facto, no caso de pasta crua de pinho Swerin e Wågberg<sup>(343)</sup> observaram um máximo no teor de carboxilos a um rendimento de 70%. Noutro trabalho, Laine e seus colaboradores<sup>(154,225)</sup> verificaram que a diminuição de IK nas pastas cruas de pinho era acompanhada pela diminuição do teor de grupos acídicos com  $pK_a \sim 5,5$ , associados à lenhina, e ainda pela diminuição do teor de grupos acídicos mais fortes (ácidos urónicos, com  $pK_a \sim 3,4$ ), provavelmente devida ao decréscimo do conteúdo de hemiceluloses. Deduz-se, portanto, que, para além da quantidade, as pastas podem também diferir quanto ao ‘tipo’ de grupos carboxilo, que dependem das alterações químico-estruturais ocorridas durante o cozimento.

O teor em grupos carboxilo foi determinado segundo o método de Wilson (secção 5.2.5) apenas no conjunto de pastas com idêntico IK, por forma a uniformizar melhor os efeitos do teor de lenhina na sua quantificação. Os resultados desta determinação estão apresentados na tabela 6.24 para pastas com  $IK \sim 15$  e  $IK \sim 13$ , e na figura 6.43 em função da sulfidez, para dois níveis de índice kappa. Como se pode observar, o teor em carboxilos variou entre 7,3 e 12,6 meq/100g para as pastas *kraft*, ou seja, dentro da gama apresentada por Buchert *et al.*<sup>(215,221)</sup> (8,5 a 12,5 meq/100g) para pastas *kraft* cruas de diferente proveniência, embora não tenham sido especificadas por estes autores as condições de cozimento. Os resultados obtidos nesta figura indicam que, quando se mantém a carga alcalina, o teor de carboxilos aumenta sistematicamente com o aumento da sulfidez do licor de cozimento – este teor mais que duplica quando IS varia de 0 a 50%, para  $AA=15\%$ . Este aumento acentuado pode ser atribuído a diversos factores de entre os quais se destacam: o aumento do teor de pentosanas e a menor degradação dos ácidos urónicos (ou hexenurónicos) decorrentes das condições de cozimento progressivamente mais suaves, e a oxidação cada vez maior da lenhina, apesar do seu teor ser o mesmo em todas as pastas.



**Figura 6.43** - Evolução do teor de carboxilos em função do índice de sulfureto (IS) para pastas com dois níveis de índice kappa (IK),  $AA=15\%$ ,  $t=90\text{min}$  e  $T$  variável (tabela 6.24).

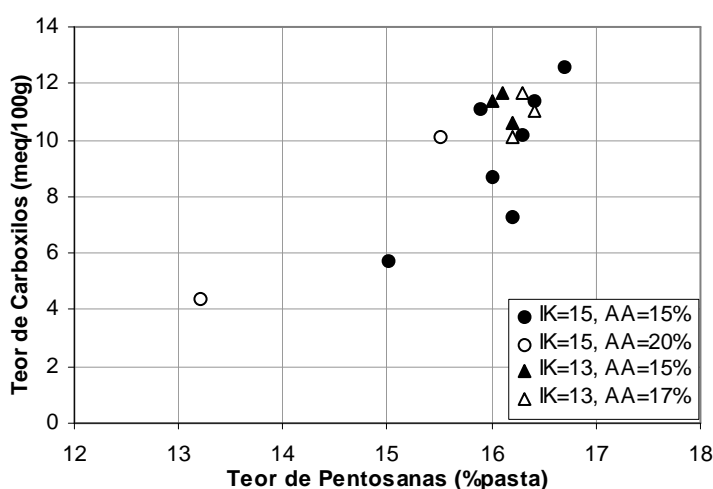
Comparando agora pastas com diferentes IK (15 ou 13), verifica-se um menor teor de carboxilos para as pastas mais deslenhificadas, apesar das diferenças no teor de pentosanas não terem sido significativas (tabela 6.24). Este resultado indica que a diminuição de carboxilos estará, quase exclusivamente associada à maior solubilização da lenhina.

Por outro lado, os resultados expressos na tabela 6.24 permitem ainda concluir o seguinte:

- mantendo a carga alcalina e a sulfidez (ensaios E22 e E78) constata-se que o aumento de temperatura (de 161 para 170°C) para igual factor H (~700) não provoca alterações significativas do teor de carboxilos;

- o aumento da carga alcalina para igual IS (ensaios E22 e E54) resulta numa redução significativa do teor de grupos carboxilo em paralelo com a diminuição do teor de pentosanas; iguais tendências se verificam nas pastas à soda (ensaios E64 e E2).

A fim de explorar esta aparente relação entre o teor de carboxilos e o teor de pentosanas nas pastas, construiu-se o gráfico da figura 6.44 que mostra que aos maiores teores de carboxilos correspondem igualmente maiores teores de pentosanas. No entanto, a dispersão dos valores é bastante elevada, em consequência da diferente susceptibilidade à degradação alcalina da cadeia de xilana, relativamente à das suas unidades laterais, nas distintas condições de cozimento. De facto, como a alfa-celulose das pastas cozidas com cargas alcalinas elevadas possui maior teor de pentosanas residuais (APENT, tabela 6.25), a diminuição da quantidade de carboxilos nestas pastas poderá estar relacionada com a diminuição do número de grupos laterais das xilanas que contêm ácidos urónicos (ou hexenurónicos).



**Figura 6.44** - Teor de carboxilos em função do teor de pentosanas para pastas com dois níveis de índice kappa (IK) e dois níveis de carga alcalina activa (AA).

Confirma-se, assim, que os grupos carboxilo podem ter diversas proveniências, e não só a sua quantidade global mas também as quantidades associadas aos diferentes componentes das pastas são alteradas com as condições de cozimento, parecendo ser a sulfidez do licor a variável mais influente.

## EXTRACTÁVEIS E CINZAS

A determinação do teor de extractáveis e de cinzas foi efectuada de acordo com o descrito na secção 5.2.5, não só para conhecimento do seu valor absoluto, como também para averiguar da eventual relação entre estes e as condições de cozimento. Como se pode inferir da tabela 6.26, o teor de extractáveis nas pastas é praticamente independente das condições em que se processam os cozimentos, sendo de referir que, em média, são removidos cerca de 90% dos extractáveis originalmente presentes na madeira.

**Tabela 6.26** – Teores de extractáveis e de cinzas de algumas das pastas ensaiadas que exibiram IK~15.

Pasta n°	Condições processuais				Extractáveis Et/tol (% pasta)	Teor de cinzas (% pasta)
	IS (%)	AA (%)	Temp. (°C)	Tempo (min)		
E2	0,0	20,0	170	90	0,4	0,30
E8	10,0	15,0	165	120	0,5	0,44
E12	15,0	15,0	165	100	0,5	0,49
E6	15,0	15,0	166	90	0,5	0,57
E18	20,0	15,0	163,5	90	0,4	0,57
E14	25,0	15,0	162	90	0,4	0,62
E22	30,0	15,0	161	90	0,4	0,69

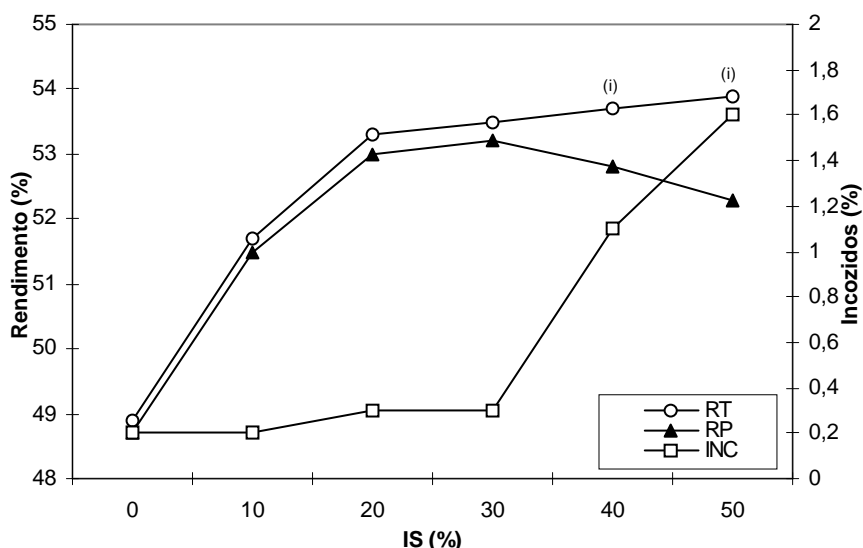
O teor de cinzas, ao invés, parece estar positivamente correlacionado com o índice de sulfureto. Este resultado indicia a presença crescente de iões metálicos, a qual poderá estar relacionada com o acréscimo nas fibras de grupos carboxilo (carregados negativamente) quando se aumenta a sulfidez<sup>(77,199)</sup>, o que de facto se verifica como se viu na secção precedente.

Esta tabela mostra ainda que os valores tanto de extractáveis como de cinzas na pasta são diminutos, pelo que os erros de cálculo que podem advir de estes serem desprezados não são significativos.

## RENDIMENTOS

Nas pastas igualmente deslenhificadas obtiveram-se, mantendo a carga alcalina activa, rendimentos totais crescentes com a sulfidez do licor, como mostra a tabela 6.24 e a

figura 6.55 (para IK~15 e AA=15%), em resultado da maior preservação da celulose e das pentosanas (figuras 6.41 e 6.42). O rendimento depurado acompanha a evolução do rendimento total, excepto nos ensaios assinalados com (i), onde se obtiveram valores de AE inferiores ao mínimo; nestes casos, observou-se um acréscimo muito pronunciado da percentagem de incozidos com a sulfidez.



**Figura 6.45** - Evolução do rendimento total (RT) e depurado (RP) e do teor de incozidos (INC) em função do índice de sulfureto para pastas com IK ~15, AA=15% e temperatura variável (ver tabela 6.50); pontos (i) correspondem a  $AE_R$  inferior a  $3gNa_2O/l$ .

Quando se aumenta a carga alcalina para o mesmo IS, e necessariamente se baixa a temperatura (ensaios E22 e E54 da tabela 6.27), observa-se uma diminuição dos rendimentos (total e depurado) devido principalmente à maior solubilização das xilanas. Os diferentes teor e composição destas hemiceluloses são provavelmente as causas para que essa diminuição do rendimento não ocorra no caso de resinosas<sup>(19,345)</sup>.

**Tabela 6.27** - Rendimento total, RT, e depurado, RP, incozidos, INC, e teores de pentosanas, PENT, e de celulose, CEL de algumas pastas com igual IK.

Ref <sup>a</sup>	RT (% mad.)	RP (% mad.)	INC (% mad.)	PENT (% mad.)	CEL (% mad.)
<b>IK~15</b>					
E22	53,5	53,2	0,3	8,8	43,7
E54	52,0	51,7	0,3	8,1	43,3
E78	53,2	51,7	1,5	8,5	43,7
<b>IK~13</b>					
E43	52,7	52,5	0,2	8,5	43,3

\* - ver condições de cozimento na tabela 6.24.

Por sua vez, o aumento de temperatura para igual factor H (ensaios E22 e E78 da tabela 6.27) afecta principalmente o teor de incozidos, cujo acentuado aumento pode ser imputável como tem sido referido à não uniformidade no cozimento, das aparas.

Quando o cozimento é prolongado de modo a obter um menor IK (comparar ensaios E22 e E43 da tabela 6.27) verifica-se, como se esperava, a diminuição de ambos os rendimentos, bem como dos incozidos.

Em resumo, esta secção demonstrou que apesar das pastas terem o mesmo grau de deslenhificação, elas têm características diferentes, resultantes, das condições em que se processou o seu cozimento. Estas características vão necessariamente condicionar o comportamento das pastas em etapas subsequentes, nomeadamente no branqueamento, como se verá na secção seguinte.

### 6.3.2 - Estudos de branqueabilidade

Em virtude do teor de lenhina afectar o consumo de reagentes na etapa do branqueamento, e uma vez que se dispunha de pastas com o mesmo grau de deslenhificação, julgou-se conveniente investir um pouco mais de esforço e tempo e proceder ao seu branqueamento. Tal permitiu não só avaliar as consequências do processo de branqueamento nas características das pastas, como também estudar o efeito das condições de cozimento na sua branqueabilidade, entendendo-se por branqueabilidade o ganho de brancura (em relação às pastas cruas) quando sujeitas às mesmas condições operatórias.

Com este objectivo, procedeu-se ao branqueamento de duas séries de pastas de igual IK (IK~15 e IK~13), seguindo uma sequência curta ( $D_0E_1D_1$ ), tal como descrito na secção 5.3. A selecção das cargas de reagentes e das condições de branqueamento obedeceu a um estudo preliminar<sup>(332)</sup> que visou a obtenção de pastas semibranqueadas com, no mínimo, 85% de brancura no final de  $D_1$ , e a existência de cloro residual nos efluentes ácidos, assegurando, deste modo, que a brancura não ficaria limitada pela quantidade de reagente utilizado. (Na verdade, neste estudo prévio verificou-se que quando o dióxido de cloro era deficitário na etapa  $D_1$ , ocorria reversão de brancura, em concordância com o reportado na literatura<sup>(281)</sup>.) As condições de branqueamento foram as especificadas na tabela 5.1, sendo iguais para todas as pastas. As eventuais diferenças detectadas no comportamento das pastas serão assim resultantes, não da quantidade de lenhina residual (que é a mesma), mas da sua natureza químico-estrutural, bem como da dos outros componentes da pasta que são decorrentes das distintas condições em que se processaram os cozimentos.

A lista das pastas sujeitas a este tratamento e das suas principais características é apresentada na tabela 6.28, enquanto na tabela 6.29 se detalham as correspondentes respostas

**Tabela 6.28** - Condições processuais de cozimento e características das pastas ensaiadas.

Ref <sup>a</sup>	Condições processuais					Características das pastas cruas				
	IS (%)	AA (%)	T (°C)	t (min)	factor H	IK (dm <sup>3</sup> /kg)	VISC (dm <sup>3</sup> /kg)	PENT (%pasta)	Carboxilos (meq/100g)	Brancura (%ISO)
E64	0,0	15,0	181	90	3578	14,5	696	15,0	5,7	36,7
E2	0,0	20,0	170	90	1486	15,1	790	13,2	4,4	41,4
E8	10,0	15,0	165	120	1280	14,7	1004	16,2	7,3	39,5
E6	15,0	15,0	166	90	1058	15,1	1115	16,0	8,7	39,8
E1	10,0	17,0	165,5	90	1017	14,7	1005	16,2	---	40,6
E18	20,0	15,0	163,5	90	860	14,8	1178	16,3	10,2	40,0
E14	25,0	15,0	162	90	754	14,9	1259	16,3	---	40,5
E22	30,0	15,0	161	90	696	14,8	1316	16,4	11,4	40,5
E78	29,8	15,0	170	40	711	14,9	1208	15,9	11,1	40,5
E53	30,0	17,0	156	90	450	15,2	1328	16,2	10,4	42,6
E54	30,0	20,0	152	90	316	14,8	1317	15,5	10,1	43,9
E44	50,0	15,0	161	90	696	14,7	1443	16,7	12,6	38,2
E43	30,0	15,0	166	90	1058	12,8	1158	16,2	10,6	41,3
E46	30,0	17,0	161	90	696	12,9	1155	16,2	10,1	43,3
E57	36,4	16,5	161	90	696	13,0	1222	16,4	11,0	41,8
E55	40,0	15,0	166	90	1058	12,7	1255	15,9	11,4	41,8
E62	45,2	16,6	161	90	696	12,9	1293	16,3	11,7	42,4
E59	50,0	15,0	166	90	1058	12,8	1344	16,1	11,7	40,2

**Tabela 6.29** - Características das pastas semibranqueadas.

Ref <sup>a</sup>	Branc. (%)	Δ Branc.* (%)	VISC (dm <sup>3</sup> /kg)	Δ VISC* (dm <sup>3</sup> /kg)	Carb. (meq/100g)	Δ Carb.* (meq/100g)	IK	Δ IK*
E64	82,8	46,1	627	-69	5,6	-0,1	3,3	-11,2
E2	83,7	42,3	642	-148	5,6	1,2	3,8	-11,3
E8	85,8	46,3	898	-106	5,0	-2,3	3,3	-11,4
E6	86,6	46,8	954	-161	5,9	-2,8	3,1	-12,0
E1	85,4	44,8	866	-139	---	---	3,1	-11,6
E18	86,8	46,8	1057	-121	6,7	-3,5	3,3	-11,5
E14	87,5	47,0	1110	-149	---	---	3,2	-11,7
E22	88,1	47,6	1143	-173	8,0	-3,4	3,3	-11,5
E78	87,9	47,4	1109	-99	---	---	2,9	-12,0
E53	87,8	45,2	1130	-198	7,4	-3,0	3,3	-11,7
E54	87,9	44,0	1125	-192	6,5	-3,6	3,4	-11,4
E44	88,0	49,8	1246	-197	9,5	-3,1	3,1	-11,6
E43	87,9	46,6	1067	-91	7,4	-3,2	2,8	-10,0
E46	88,2	44,9	1036	-119	6,8	-3,3	3,1	-9,8
E57	88,3	46,5	1095	-127	7,1	-3,9	3,0	-10,0
E55	88,2	46,4	1144	-111	---	---	2,3	-10,4
E62	88,6	46,2	1117	-176	7,8	-3,9	2,7	-10,2
E59	88,3	48,1	1230	-114	---	---	1,9	-10,9

\* ΔBranc. = Brancura final (D<sub>1</sub>) - Brancura de pasta crua; ΔVISC = Viscosidade final (D<sub>1</sub>) - Viscosidade da pasta crua; ΔCarb = Teor de carboxilos em D<sub>1</sub> - Teor de carboxilos na pasta crua

Δ IK = Índice micro-kappa (E<sub>1</sub>) - Índice kappa da pasta crua.

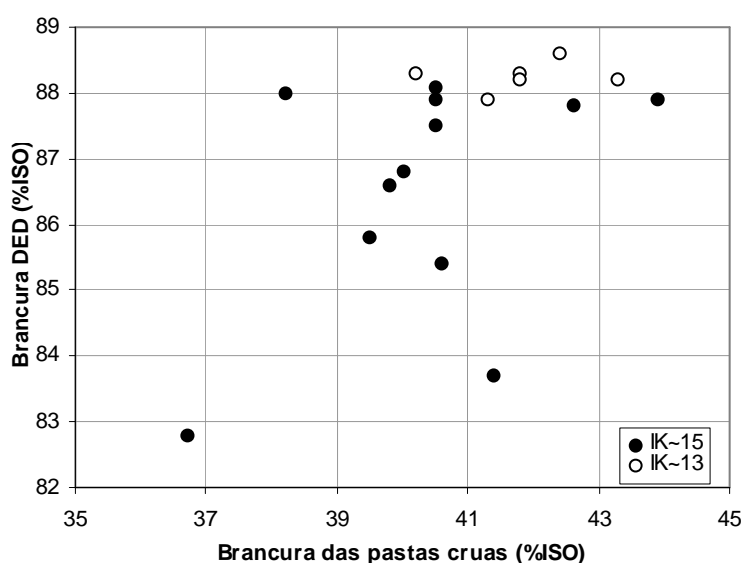
ao branqueamento, em termos de incrementos ( $\Delta$ ), positivos ou negativos, referentes às pastas cruas, no que diz respeito à brancura, viscosidade, grupos carboxilo e índice kappa.

Os resultados obtidos foram analisados segundo duas perspectivas distintas. Numa primeira abordagem, comparam-se as características das pastas semibranqueadas (DED) com as das correspondentes pastas cruas, visando essencialmente estabelecer eventuais relações entre estas últimas e a brancura e/ou branqueabilidade das pastas. Numa segunda fase, porém, tentou-se ir mais longe, e interpretar as respostas das pastas ao branqueamento recorrendo à sua ‘história’, ou seja, à luz das condições de cozimento. De sublinhar que a literatura não é pródiga neste tipo de estudos, que, por isso, têm um interesse acrescido.

### 6.3.2.1. Pastas DED versus pastas cruas

Uma primeira análise das tabelas 6.28 e 6.29 revela que, utilizando as mesmas condições de branqueamento, foram alcançadas brancuras superiores a 85% ISO em todas as pastas, à excepção das pastas E64 e E2. O comportamento anómalo destas duas pastas deve-se, presumivelmente, ao facto de elas serem pastas à soda e, por esta razão, apresentarem uma lenhina residual ‘menos reactiva’ para com os reagentes de branqueamento, constituída, provavelmente, por fragmentos de maior peso molecular<sup>(203)</sup> e por maior número de estruturas condensadas do que a lenhina residual das pastas *kraft*<sup>(185)</sup>.

Representando agora as brancuras das pastas DED em função da brancura das pastas cruas, figura 6.46, verifica-se que não há qualquer relação entre ambas, pelo que se pode



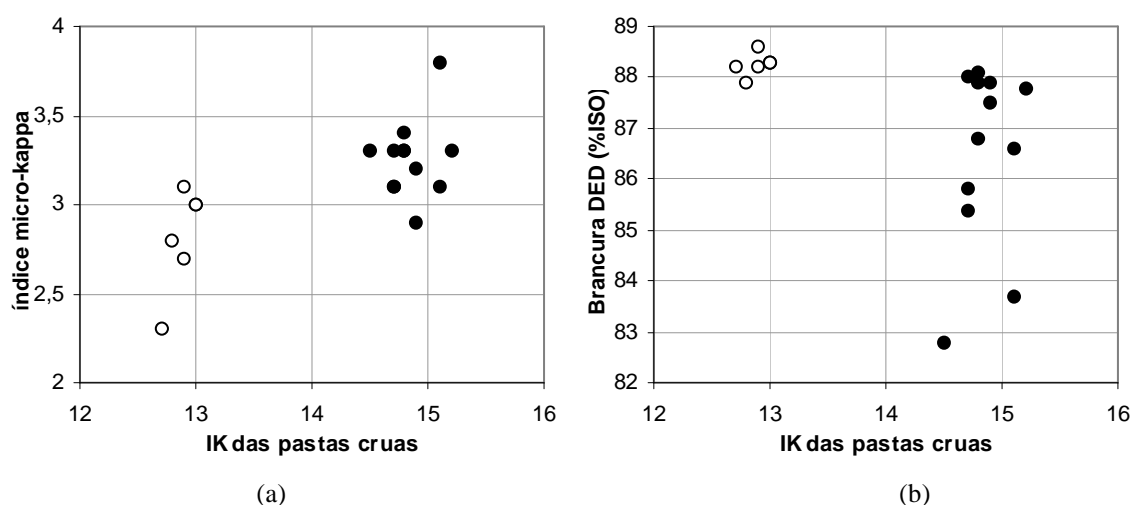
**Figura 6.46** - Relação entre a brancura ISO das pastas cruas e após DED para as duas séries de pastas (IK~15 e IK~13).



desde logo concluir que a previsão da branqueabilidade das pastas baseada na sua brancura ‘residual’ não é, pelo menos nesta gama, possível. No sentido de averiguar se isto era extensível a outras características, ou seja, se existia (ou não) correlação entre as características das pastas branqueadas e as das correspondentes pastas cruas, bem como entre estas e a brancura final, foram também examinados os resultados relativos ao índice kappa, à viscosidade e aos teores de pentosanas e de carboxilos.

## ÍNDICE KAPPA

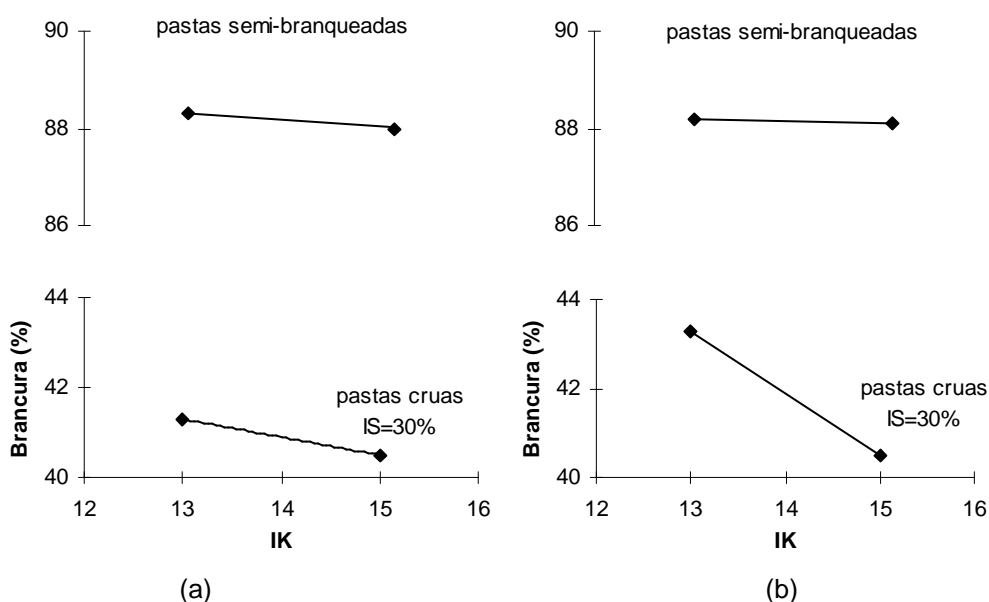
Constituindo o primeiro estágio de oxidação de um processo de branqueamento uma extensão do processo de deslenhificação iniciado com o cozimento, registaram-se, como se esperava, significativos decréscimos do IK, sendo estes maiores, em valor absoluto, para as pastas com IK inicial próximo de 15 do que para as pastas com IK~13 (tabela 6.29). Apesar disso, os índices micro-kappa das pastas correspondentes a IK~13 continuam a ser inferiores aos das pastas IK~15 como se pode observar na figura 6.47a). Estes resultados estão em concordância com Froass *et al.*<sup>(206)</sup> e Kumar *et al.*<sup>(258)</sup> que detectaram a necessidade de um maior consumo de dióxido de cloro, por unidade de redução do índice kappa, com a diminuição do teor de lenhina nas pastas cruas de pinho. Procedendo a análises estruturais, estes investigadores verificaram ainda que, apesar das lenhinas das pastas cruas com menor IK possuírem maior proporção de unidades fenólicas (livres ou condensadas), mais reactivas para com o ClO<sub>2</sub>, apresentavam também menor número de ligações aril-éter e maior quantidade de estruturas condensadas não fenólicas, o que as tornava, possivelmente, menos ‘reactivas’ para com o ClO<sub>2</sub>. Pelo contrário, Evtuguin *et al.*<sup>(285)</sup> não encontraram nenhuma correspondência



**Figura 6.47** - Índice micro-kappa (a) e brancura (b) das pastas após DED em função do índice kappa (IK) das pastas cruas.

clara entre as características da lenhina residual de pastas de eucalipto e a sua branqueabilidade.

Na figura 6.47b) verifica-se que a brancura atingida pelas pastas de IK~13, após DED, foi, na generalidade, superior à das pastas de IK~15, embora o número de ensaios nas pastas de menor IK não tenha sido suficiente para retirar conclusões definitivas. Na verdade, no que respeita às pastas de IK~15, pode ver-se que a dispersão de valores da brancura é elevada, sendo provavelmente o reflexo da grande diversidade das condições de cozimento. Na tentativa de investigar eventuais influências dessas condições nas diferenças de brancura e/ou branqueabilidade, construiu-se na figura 6.48, um gráfico onde se confrontaram dois pares de pastas com o mesmo IS e o mesmo tempo de cozimento, para os quais se variou ou a temperatura (Fig. 6.48a)), ou a carga alcalina (Fig. 6.48b)), de modo a obter diferentes índices

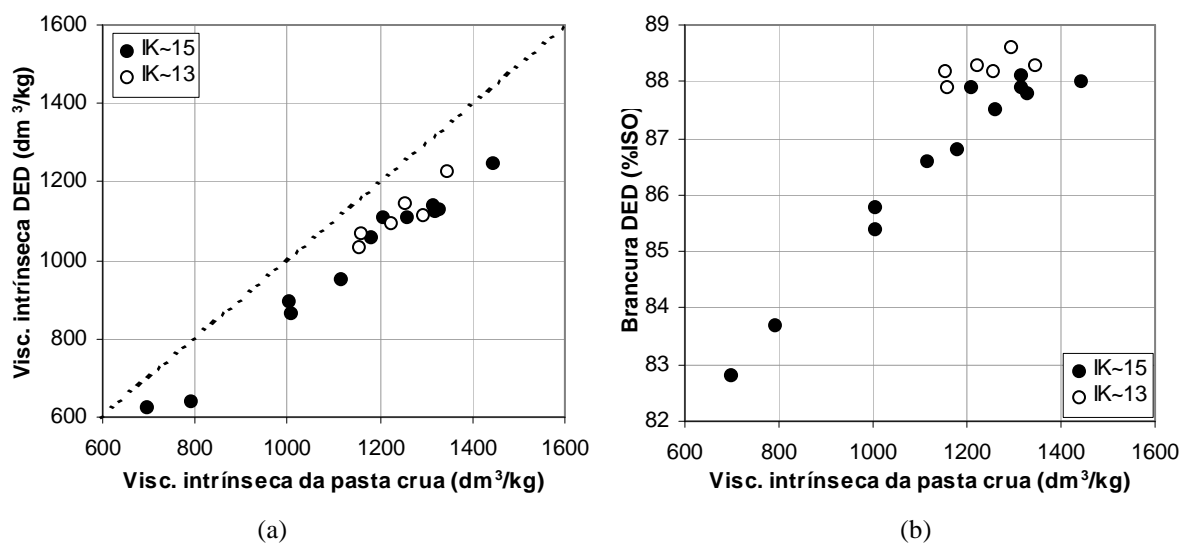


**Figura 6.48** - Evolução da brancura das pastas cruas e semibranqueadas com o índice kappa, quando se manipula: (a) a temperatura (ensaios E22 e E43), (b) a carga alcalina (ensaios E22 e E46).

kappa. Em qualquer dos casos, as pastas com IK~15, embora exibindo menor brancura inicial, atingem valores finais idênticos aos das pastas com IK~13, podendo inferir-se que para as primeiras se obtêm maiores ganhos de brancura do que para as últimas e que uma estimativa da brancura, ou da branqueabilidade, baseada no IK das pastas cruas também não é adequada, pelo menos na gama ensaiada. Desta figura resulta também claro que a carga alcalina afecta mais a branqueabilidade da pasta crua do que a temperatura, tal como verificado por outros autores<sup>(273-274)</sup>.

## VISCOSIDADE INTRÍNSECA

Como se constatou na tabela 6.29 e pode agora visualizar-se na figura 6.49a), as viscosidades das pastas semibranqueadas diminuem entre 100 a 200  $\text{dm}^3/\text{kg}$  relativamente às correspondentes pastas cruas, excepto, uma vez mais, a pasta à soda (E64, onde  $\Delta\text{VISC}=69$   $\text{dm}^3/\text{kg}$ ). É interessante também verificar, neste gráfico, que essa diminuição é praticamente independente do valor absoluto inicial, ou seja, as pastas cruas com mais viscosidade continuam a ter as maiores viscosidades após branqueamento.



**Figura 6.49** - Viscosidade intrínseca (a) e brancura (b) das pastas após DED em função da viscosidade intrínseca das pastas cruas.

Na tentativa de procurar alguma relação entre a viscosidade da pasta crua e a brancura atingida após DED, representaram-se estas duas características na figura 6.49b). Como se pode ver, as pastas que exibiram maiores viscosidades foram também as que alcançaram maior brancura, embora se note uma tendência de estabilização para os valores de viscosidade mais elevados. No que se refere às pastas com IK~13, e dado que estas são em menor número e correspondem a uma menor gama de variação, nada de definitivo se pode concluir.

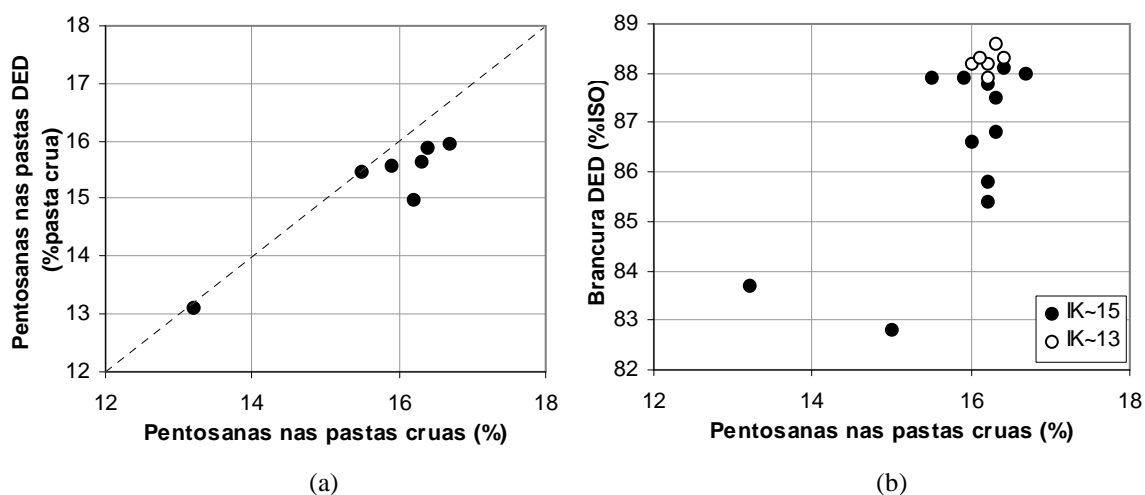
## TEOR DE PENTOSANAS

Para além das características apresentadas na tabela 6.29 foram igualmente determinadas, em algumas pastas DED, os teores de pentosanas, de alfa-celulose e de pentosanas na alfa-celulose, cujos valores se apresentam na tabela 6.30.

**Tabela 6.30** - Teores de pentosanas (PENTP), pentosanas na alfa-celulose (APENT) e alfa-celulose corrigida (ACELC\*) para algumas das pastas cruas e semibranqueadas.

Ref <sup>**</sup>	Pasta crua		Pasta DED		
	PENTP (% base pasta crua)	APENT (% base ACEL crua)	PENTP <sup>***</sup> (% base pasta DED)	APENT (% base ACEL, DED)	ACELC (% base pasta)
E2	13,2	7,5	13,4	8,8	86,0
E8	16,2	6,8	15,3	8,9	84,3
E18	16,3	6,2	15,9	9,0	83,9
E22	16,4	5,6	16,3	7,3	82,9
E44	16,7	5,8	16,3	5,2	83,0
E54	15,5	7,1	15,8	7,8	83,9

\* -  $ACELC = ACEL(1 - APENT/100)$ ; \*\* ver especificações das condições de cozimento na tabela 6.28; \*\*\* - para converter esta percentagem em base pasta DED para base pasta crua, basta multiplicar a primeira por 0,98 (rendimento aproximado do processo de branqueamento) .



**Figura 6.28** - Teor de pentosanas, em % de pasta crua, (a) e brancura (b) das pastas após DED em função do teor de pentosanas das pastas cruas.

Como se sabe, o branqueamento acarreta, para além da diminuição do teor de lenhina, alguma degradação dos polissacarídeos, que se traduz numa diminuição da viscosidade, como se acabou de ver, e na dissolução de alguns hidratos de carbono, nomeadamente de pentosanas. De facto, comparando os valores de PENTP da tabela 6.30, para as pastas cruas e branqueadas, e tendo em conta que o rendimento do processo de branqueamento DED foi cerca de 98%, nota-se que, em geral, houve um decréscimo do teor de pentosanas, em base pasta crua, que se pode confirmar na figura 6.50a). É evidente destes resultados que a composição relativa da pasta foi alterada de modo distinto com o processo de branqueamento, o que decorre, seguramente, das diferentes condições em que as pastas foram produzidas. Por exemplo, nas pastas E2 e E54 (tabela 6.30) o teor de pentosanas não sofreu alteração com o branqueamento, o que pode estar de certa forma relacionado com o facto de ambas terem sido produzidas com uma carga alcalina activa de 20% (tabela 6.28). Estes

resultados suportam a ideia já avançada na secção 6.2.3, de que o cozimento com cargas alcalinas elevadas torna as pentosanas mais resistentes, nomeadamente à acção degradativa alcalina durante as etapas de extracção do processo de branqueamento.

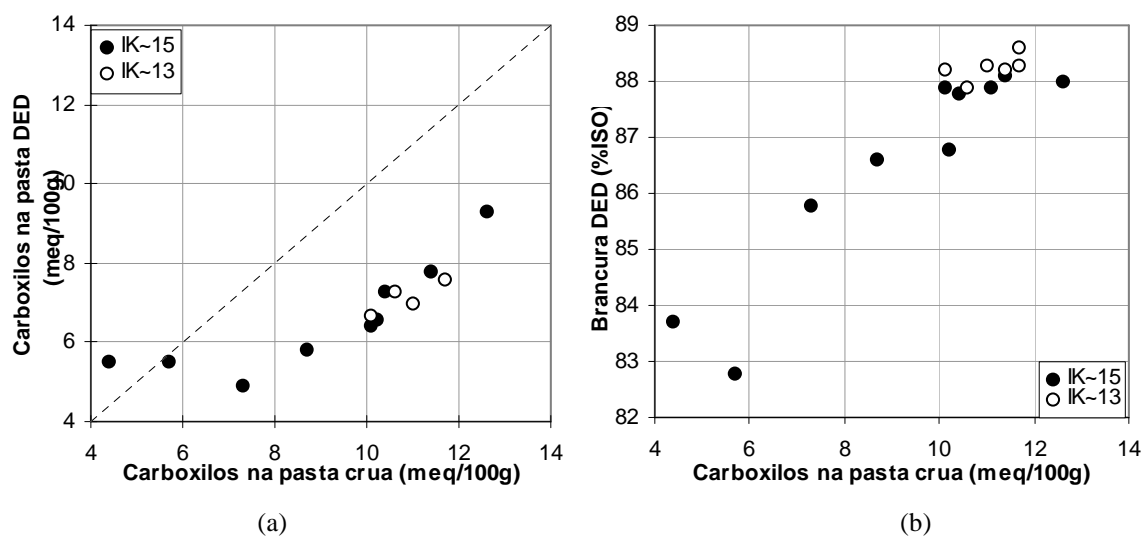
Adicionalmente, os acréscimos obtidos, na maioria dos casos, para o teor de pentosanas na alfa-celulose das pastas DED (comparar valores de APENT nas pastas cruas e semibranqueadas da tabela 6.72) sugerem que o branqueamento deve ter provocado também alterações nas pentosanas remanescentes em algumas das pastas semibranqueadas.

Relativamente à brancura final das pastas constata-se da figura 6.50b) que os valores alcançados não estão aparentemente correlacionados com o teor de pentosanas das pastas cruas, dada a elevada variabilidade observada.

De notar que somando as percentagens de pentosanas na pasta branca (PENTP) com o correspondente valor de celulose corrigida nesta pasta (ACELC) se obtêm valores próximos de 100% (mais concretamente entre 99,2 e 99,8%) o que, de certa forma, valida os procedimentos experimentais seguidos nestas duas determinações.

## TEOR DE CARBOXILOS

À semelhança de todas as características até aqui analisadas, também a quantidade de grupos carboxilo diminui com o branqueamento, tal como se mostrou na tabela 6.29 e se apresenta agora, na forma gráfica, na figura 6.51a). Isto era expectável porquanto o teor de lenhina residual é substancialmente reduzido e parte dos ácidos hexenurónicos são destruídos



**Figura 6.51** - Teor de carboxilos (a) e brancura (b) nas pastas após DED em função do teor de carboxilos nas pastas cruas.

durante a aplicação da sequência DED, apesar da provável oxidação adicional dos polissacarídeos. Comportamentos anómalos exibiram as pastas à soda, E2 e E64, nas quais o número de grupos carboxilo aumentou, ou se manteve, relativamente às correspondentes pastas cruas. Estas excepções poderão ser devidas, por um lado, à existência de um reduzido teor de grupos carboxilo, quer nas lenhinas sódicas quer nas xilanas, comparativamente às pastas *kraft* (logo o decréscimo com a sua remoção ser menos significativo), e, por outro lado, à maior oxidação dos componentes da pasta pelo dióxido de cloro.

A figura 6.51a) mostra ainda que as pastas cruas com teores mais elevados de grupos carboxilos continuam, após o branqueamento, a possuir maiores quantidades destes grupos. Quanto à figura 6.51b), esta mostra claramente uma tendência para o aumento da brancura DED com o teor de carboxilos das pastas cruas, o que sugere que estes grupos conferem, de facto, maior reactividade à lenhina.

### 6.3.2.2. Efeito das condições de cozimento na resposta ao branqueamento

Nos parágrafos que se seguem tentou relacionar-se o comportamento das pastas face ao branqueamento, não com as características das pastas cruas, mas com as condições de cozimento que lhes deram origem. Como já se disse, uma das consequências de se compararem pastas com igual IK obtidas em distintas condições de cozimento é a de não poder estudar a influência de cada variável individualmente, mas sim de duas (ou mais) variáveis simultaneamente. Contudo, dado o número considerável de pastas e diversidade das condições em que foram produzidas, foi possível encontrar alguns pares que possibilitaram, pelo menos conjecturar, sobre o efeito isolado das variáveis mais relevantes do cozimento nas características das pastas DED.

## EFEITO DA TEMPERATURA

Mantendo a sulfidez e a carga alcalina do licor, a manipulação da temperatura implica necessariamente uma variação do tempo de cozimento para igual IK. Por isso, o factor H tem, sobretudo nestes casos, uma importância acrescida. Compare-se, por exemplo, a resposta ao branqueamento de um par de pastas com o mesmo factor H cujas características e condições de cozimento se apresentam na tabela 6.31.

**Tabela 6.31** - Influência da temperatura (T) na resposta ao branqueamento de algumas pastas (factor H~700, IS=30% e AA=15%).

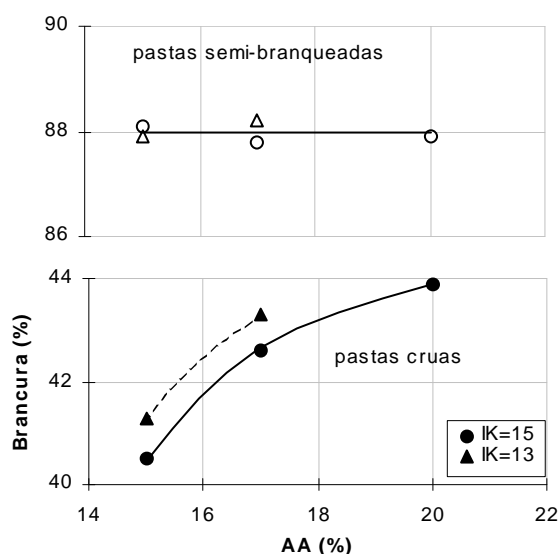
Ref <sup>a</sup>	T (°C)	t (min)	Branc. (%)	Δ Branc. (%)	VISC (dm <sup>3</sup> /kg)	Δ VISC (dm <sup>3</sup> /kg)	IK	Δ IK
E22	161	90	88,1	47,6	1143	-173	3,3	-11,5
E78	170	40	87,9	47,4	1109	-99	2,9	-12,0

Como se pode observar, a brancura de ambas as pastas, bem como os ganhos de brancura, são idênticas, denotando portanto igual resposta ao branqueamento. Contudo, a redução no índice kappa da pasta E78 foi maior que a da pasta E22, provavelmente porque a temperatura mais elevada e o menor tempo de cozimento da pasta E78 terão contribuído para uma diminuição das reacções de condensação da lenhina, tornando-a mais fácil de ser removida durante o branqueamento. (É curioso notar que o menor micro-kappa obtido após a etapa de extracção da pasta E78 não se reverteu numa brancura final mais elevada.) Em contrapartida, a viscosidade da pasta E22 semi-branqueada é superior à da pasta E78, apesar da perda de viscosidade ( $\Delta$ VISC) desta última ter sido inferior à da primeira. Isto significa que a vantagem, em termos de viscosidade, obtida durante o cozimento E22 a menor temperatura (ver viscosidade da pasta crua na tabela 6.28), foi parcialmente perdida durante o branqueamento, aproximando as viscosidades das duas pastas após DED.

Não se observando qualquer alteração na brancura das pastas, antes e após a sequência DED, para temperaturas de cozimento significativamente diferentes, pode considerar-se que o efeito da viscosidade não será muito relevante na branqueabilidade, o que facilita a análise subsequente de pastas nas quais se estuda a influência de outras variáveis de cozimento.

## EFEITO DA CARGA ALCALINA

O efeito da carga alcalina na brancura das pastas, cruas e semibranqueadas, mantendo IS e variando a temperatura, está ilustrado na figura 6.28. Nesta é visível o aumento de brancura das pastas cruas com AA, embora a brancura final atingida após DED seja praticamente igual para todas as amostras, logo independente desta variável, concluindo-se pois que os ganhos de brancura diminuem com o aumento da carga alcalina. Idênticas tendências foram também observadas por McDonough *et al.*<sup>(273)</sup> para pastas de pinho.



**Figura 6.52** - Variação da brancura das pastas cruas (pontos a cheio) e das correspondentes pastas semibranqueadas com a carga alcalina activa (AA), para dois níveis de IK (IS=30% em todos os cozimentos).

**Tabela 6.32** - Influência da carga alcalina activa na resposta ao branqueamento de algumas pastas (t=90min).

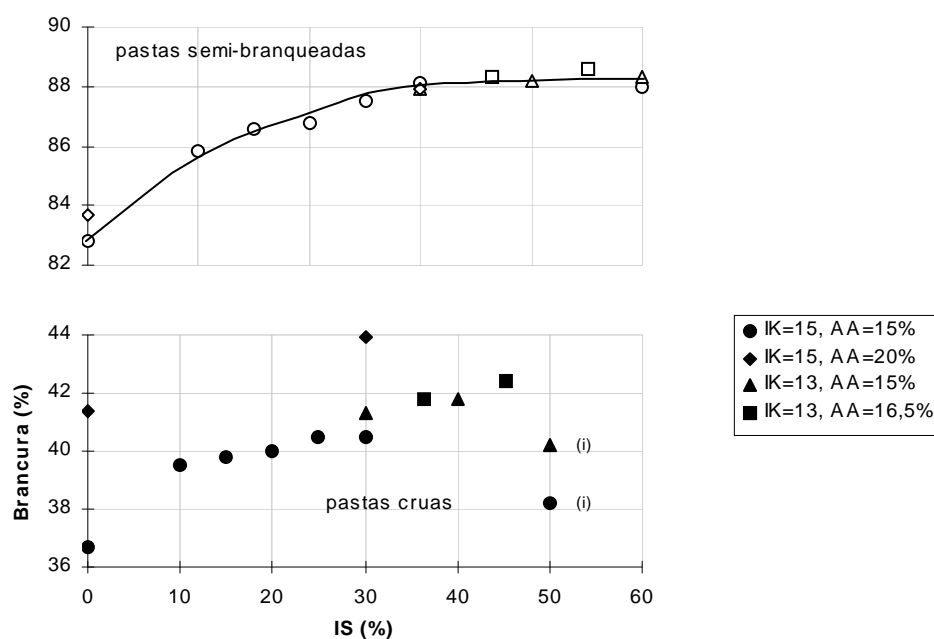
Ref <sup>a</sup>	IS (%)	AA (%)	T (°C)	VISC (dm <sup>3</sup> /kg)	Δ VISC (dm <sup>3</sup> /kg)	Carb. (meq/100g)	Δ Carb. (meq/100g)	IK	Δ IK
<b>IK~ 15</b>									
E64	0	15	181	627	-69	5,6	-0,1	3,3	-11,2
E2	0	20	170	642	-148	5,6	1,2	3,8	-11,3
E22	30	15	161	1143	-173	8,0	-3,4	3,3	-11,5
E53	30	17	156	1130	-198	7,4	-3,0	3,3	-11,7
E54	30	20	152	1125	-192	6,5	-3,6	3,4	-11,4
<b>IK~ 13</b>									
E43	30	15	166	1067	-91	7,4	-3,2	2,8	-10,0
E46	30	17	161	1036	-119	6,8	-3,3	3,1	-9,8

A influência da carga alcalina do licor nas restantes características das pastas semibranqueadas pode ser estudada por comparação dos conjuntos de pastas explicitados na tabela 6.32, onde se pode ver que as reduções no índice kappa ( $\Delta$  IK) apresentam valores idênticos para cada um destes conjuntos, ao contrário das reduções da viscosidade ( $\Delta$  VISC), bem como dos seus valores absolutos (VISC), que são sistematicamente superiores para pastas produzidas com cargas alcalinas sucessivamente crescentes. No que diz respeito aos grupos carboxilo, e não obstante o seu teor diminuir com a carga alcalina, os decréscimos (em relação à pasta crua) não apresentam uma tendência bem definida.



## EFEITO DO ÍNDICE DE SULFURETO

A amplitude de variação da sulfidez do licor na produção de pastas com igual IK (0 a 50%) permitirá, em princípio, retirar conclusões mais abrangentes sobre a influência desta variável na branqueabilidade de pastas. A manutenção do mesmo grau de deslenhificação aumentando IS implica, obviamente, a variação da temperatura e/ou tempo (ou factor H) ou da carga alcalina. Porém, como se pode ver no gráfico da figura 6.53, o aumento da sulfidez do licor dá origem a pastas cruas com brancuras sucessivamente maiores, com excepção das pastas para IS~50% (pontos assinalados com (i) no gráfico, correspondentes a cozimentos efectuados com alcalinidade efectiva deficitária), mostrando apenas alguma dependência de AA. Para as pastas DED, todavia, o aumento de brancura só é evidente até IS~30%, a partir do qual se verifica um patamar de valores de brancura, independentes das restantes condições de cozimento.



**Figura 6.53** - Variação, com o índice de sulfureto (IS), da brancura das pastas cruas (pontos a cheio) e das correspondentes pastas semibranqueadas para dois níveis de IK. Nos casos assinalados com (i) o teor de AE do licor branco era inferior a 12%.

O efeito nas restantes características das pastas DED pode ser analisado através dos resultados da tabela 6.33 onde se constata que os valores da viscosidade aumentam com o acréscimo em IS (tal como sucedia para as pastas cruas) apesar das reduções ( $\Delta$  VISC) devidas ao processo de branqueamento terem sido também sistematicamente crescentes. O teor de carboxilos tem um comportamento semelhante ao da viscosidade (excepto no caso dos

cozimentos à soda) concluindo-se que nem num caso nem num outro se observa a formação de um patamar de valores, como acontecia para a brancura das pastas DED (Fig. 6.29).

**Tabela 6.33** - Influência do índice de sulfureto na resposta ao branqueamento de algumas pastas.

Ref <sup>a</sup>	IS (%)	AA (%)	factor H	VISC (dm <sup>3</sup> /kg)	Δ VISC (dm <sup>3</sup> /kg)	Carb. (meq/100g)	Δ Carb. (meq/100g)	IK	Δ IK
<b>IK~ 15</b>									
E64	0	15	3578	627	-69	5,6	-0,1	3,3	-11,2
E8	10	15	1280	898	-106	5,0	-2,3	3,3	-11,4
E6	15	15	1058	954	-161	5,9	-2,8	3,1	-12,0
E18	20	15	860	1057	-121	6,7	-3,5	3,3	-11,5
E14	25	15	754	1110	-149	---	---	3,2	-11,7
E22	30	15	696	1143	-173	8,0	-3,4	3,3	-11,5
E44	50	15	696	1246	-197	9,5	-3,1	3,1	-11,6
E2	0	20	1486	642	-148	5,6	1,2	3,8	-11,3
E54	30	20	316	1125	-192	6,5	-3,6	3,4	-11,4
<b>IK~ 13</b>									
E43	30	15	1058	1067	-91	7,4	-3,2	2,8	-10,0
E55	40	15	1058	1144	-111	---	---	2,3	-10,4
E59	50	15	1058	1230	-114	---	---	1,9	-10,9
E57	36,4	16,5	696	1095	-127	7,1	-3,9	3,0	-10,0
E62	45,2	16,6	696	1117	-176	7,8	-3,9	2,7	-10,2

Não obstante estes resultados terem indiciado algumas relações entre a brancura (e/ou a branqueabilidade) e as características das pastas cruas, designadamente a viscosidade e o teor de grupos carboxilo, este assunto merece um estudo muito mais aprofundado, em particular no que diz respeito às alterações estruturais dos componentes da pasta que ocorrem durante o cozimento e o branqueamento, que está fora do âmbito deste trabalho. De facto, ao abordar aqui este tema apenas se pretendeu identificar possíveis factores (condições de cozimento e/ou características das pastas cruas) que condicionassem a sua brancura e/ou branqueabilidade, sem ter, contudo, a preocupação de aprofundar as respectivas causas.

## 7. CONCLUSÕES GERAIS

Este trabalho teve como principal finalidade o estudo da resposta da *E. globulus* nacional a diferentes condições de cozimento *kraft*, através da caracterização das respectivas pastas, tentando estabelecer, sempre que possível, relações causa/efeito. Adicionalmente foi dado particular ênfase à análise de pastas igualmente deslenhificadas (com índices kappa próximos dos valores das pastas comerciais), as quais foram posteriormente sujeitas a uma sequência de branqueamento DED, o que permitiu estender o estudo da influência das variáveis de cozimento também às pastas (semi)branqueadas.

Estes objectivos foram concretizados através de um longo e exaustivo trabalho experimental, no qual se utilizou como matéria prima um clone de *E. globulus* examinando-se, fundamentalmente, o efeito do índice de sulfureto, da carga alcalina (activa e efectiva) e da temperatura, no índice kappa, na viscosidade intrínseca, no teor de pentosanas e de carboxilos e na branqueabilidade das pastas, bem como no rendimento e na percentagem de incozidos.

Para reduzir a variabilidade naturalmente existente na madeira, e conseqüentemente obter pastas cujas diferenças fossem exclusivamente imputáveis às distintas condições de cozimento, procedeu-se a uma criteriosa selecção das árvores a abater (indivíduos geneticamente idênticos, com a mesma idade e cultivados nas mesmas condições), tendo sido escolhidos apenas aqueles que apresentaram maior uniformidade global nas suas características, não só em termos da composição química, como em termos da resposta ao cozimento. Refira-se a este propósito que as árvores apresentaram entre si diferenças acentuadas na velocidade de crescimento que se traduziram, no entanto, em pequenas variações na massa específica e na composição química, mas em diferenças assinaláveis na resposta ao cozimento. Destes ensaios foi possível desde logo verificar a maior facilidade com que o eucalipto nacional é deslenhificado, relativamente a outros eucaliptos, bastando utilizar um licor com 14% de carga alcalina activa, 40% de índice de sulfureto (correspondendo a uma carga alcalina efectiva de 11,2%) e um factor H de 700 (temperatura de 161°C e 90 minutos) para obter pastas com índice kappa 15. Nestas condições perde-se, no entanto, cerca de 10% de celulose e 40% de pentosanas.

Sendo o índice kappa, a viscosidade intrínseca e o teor em polissacarídeos parâmetros da maior relevância para o controlo do cozimento, e vulgarmente usados como indicadores das propriedades de resistência da pasta, eles foram, neste trabalho, alvo de aturada investigação a qual revelou a grande sensibilidade destas características a pequenas alterações das variáveis do processo.

O efeito das variáveis manipuladas nas características estudadas apresenta-se de modo esquemático na tabela 7.1.

**Tabela 7.1** - Efeito das variáveis de cozimento nas características das pastas *kraft* de *E. globulus*<sup>(\*)</sup>.

IS	AA	AE	T	IK	VISC	PENTP	RP	INC
=	=	=	↑	↓	↓	↓	↓	↓
=	↑	↑	=	↓	↓	↓	↓	↓
↑	↑	↑	=	↓	↓	↓	↓	↓
↑	↑	=	=	↓	≡	↓≡	↓≡	↓
↑	=	↓	=	↑↓	↑	≡	↑	↓↑

<sup>(\*)</sup> IS - índice de sulfureto, AA e AE – alcalinidade activa e efectiva, T – temperatura, IK – índice kappa, VISC – viscosidade intrínseca, PENTP – teor de pentosanas na pasta, RP – rendimento em pasta crivada, INC – teor de incozidos.

Globalmente, observa-se que:

- o aumento da temperatura ou da carga alcalina (activa ou efectiva) faz diminuir o valor de todas as características;
- o efeito da sulfidez, mais complexo, pode resumir-se do seguinte modo: o aumento simultâneo de IS, AE e AA diminui o valor de todas as características determinadas; o aumento de IS, mantendo AE, embora diminua o índice kappa e os incozidos, pouco afecta as pentosanas e o rendimento depurado, enquanto a viscosidade intrínseca não é alterada; se o aumento de IS for efectuado de modo a manter AA (o que corresponde a uma diminuição de AE), o índice kappa e os incozidos diminuem ou aumentam consoante AE seja superior ou inferior a um determinado valor mínimo (~12% como Na<sub>2</sub>O), a viscosidade e o rendimento depurado aumentam e o teor de pentosanas praticamente não varia;
- embora não explicitado na tabela, é de referir que os efeitos de cada uma das variáveis (AA, IS e T) no índice kappa é particularmente acentuado quando as restantes tomam valores baixos.

De salientar também que a partir dos teores experimentais de pentosanas e de lenhina foi possível calcular o conteúdo de celulose e proceder a uma análise da evolução da composição relativa dos polissacarídeos na pasta, que levou à conclusão que as xilanas são mais sensíveis a eventuais alterações nas condições de cozimento do que a celulose.

Face a estas tendências, implementaram-se modelos matemáticos para traduzir o efeito das variáveis independentes AA (ou AE), IS, T (ou factor H) no índice kappa e na

viscosidade intrínseca. Depois de uma análise minuciosa das regressões lineares multivariáveis, foi possível concluir que para estimar correctamente a viscosidade intrínseca são apenas necessárias duas variáveis independentes (AE e T), enquanto para o índice kappa as variáveis independentes podem ser englobadas em dois factores: um, relativo às condições operatórias do digestor (representadas pelo factor H) e outro, relativo à composição do licor (descritas pelo factor  $AE \cdot \log_{10} IS$ ). Os modelos propostos explicam mais de 95% dos valores experimentais para as gamas explicitadas:

$$IK = 1,53 + 788/(AE \cdot \log_{10} IS) - 189,5 \cdot \log_{10} H / (AE \cdot \log_{10} IS) \quad (R^2 = 0,9483)$$

Gama de aplicabilidade:  $10 < AE < 20\%$ ,  $0 < IS < 100\%$ ,  $300 < H < 1900$ ,  $9 < IK < 19$ .

$$VISC = 2377 + 260 \cdot AE - 2,14 \cdot AE \cdot T \quad (R^2 = 0,9729)$$

Gama de aplicabilidade:  $10 < AE < 17\%$ ,  $156 < T < 169^\circ C$ ,  $20 < IS < 80\%$ ,  $800 < VISC < 1500 \text{ dm}^3/\text{kg}$  e  $t=90 \text{ min}$ .

As variáveis dependentes viscosidade e índice kappa foram ainda relacionadas entre si, através de:

$$VISC = 896 - 32 \cdot IS + 3,08 \cdot IS \cdot IK \quad (R^2 = 0,9753)$$

Gama de aplicabilidade:  $20 < IS < 50\%$ ,  $8 < IK < 16$ ,  $600 < VISC < 1450 \text{ dm}^3/\text{kg}$ .

Nas pastas estudadas com  $IK \approx 15$ , verificou-se que a viscosidade e o teor de pentosanas aumentam com o IS, em virtude das condições de cozimento serem sucessivamente mais suaves. Os resultados revelaram igualmente um aumento do teor de carboxilos com a sulfidez o qual pode ser explicado pela maior preservação dos ácidos urónicos nas xilanas e pela maior inserção dos grupos carboxilo nos diferentes componentes das pastas com o aumento de IS. Contudo, tanto a percentagem de pentosanas como o teor de carboxilos mostraram ser dependentes das condições de cozimento, mesmo em pastas com igual viscosidade ou com idênticos teores de  $\alpha$ -celulose. Pode pois concluir-se que apesar de terem idêntico IK, as pastas exibem diferente composição em polissacarídeos (tendo sido evidenciado experimentalmente que a sua estrutura é também distinta), a qual, por sua vez, se vai reflectir na resposta ao branqueamento e, eventualmente, em operações subsequentes. De facto no que respeita ao branqueamento, ficou patente que as pastas com igual índice kappa respondem de maneira diferente a este processo consoante a sua 'história', ou seja, as condições a que foram sujeitas durante o cozimento. Por exemplo, a brancura das pastas DED parece estar relacionada essencialmente com a sulfidez do licor de cozimento, apesar das correspondentes pastas cruas exibirem valores de reflectância dependentes tanto da sulfidez como da carga alcalina. Adicionalmente, verificou-se que as pastas cruas que exibiram maiores viscosidades (consequência de condições mais suaves de cozimento) e maiores teores de grupos carboxilo (resultantes de uma maior sulfidez) foram as que, no geral, alcançaram

maior brancura após DED, embora esta não evidenciasse uma relação inequívoca com o teor de pentosanas.

Em resumo, com o trabalho experimental realizado considera-se que foram plenamente alcançados os objectivos inicialmente propostos. De facto, demonstrou-se que actuando sobre determinadas variáveis se podem produzir pastas com características químicas distintas que se vão seguramente reflectir no seu posterior desempenho papelero. Neste contexto, foram aqui apresentadas gamas e modos de variação de algumas características consideradas relevantes e estabelecidas relações entre estas e as condições de cozimento, permitindo abrir caminhos no sentido de responder ao desafio colocado na Introdução, ou seja, ‘manter, e se possível alargar, as vantagens competitivas da *E. globulus* nacional’.

Ao terminar este estudo, constata-se que muito ficou por dizer, e fazer. Inevitavelmente, algumas hipóteses de investigação ficaram em aberto, pelo que se considera pertinente avançar com algumas sugestões de trabalho futuro.

Assim, seria, por exemplo, conveniente continuar os estudos de branqueabilidade das pastas, nomeadamente através da análise estrutural da lenhina residual, a fim de esclarecer as razões para as diferenças verificadas neste processo. Importante seria também determinar a estrutura química das xilanas da *E. globulus*, bem como avaliar, mais detalhadamente, o efeito das condições de cozimento na degradação dos ácidos urónicos e na formação dos hexenurónicos. A análise da estrutura das xilanas remanescentes na  $\alpha$ -celulose será outra questão que interessa clarificar, por forma a esclarecer as diferenças detectadas entre pastas durante a extracção alcalina. Outros tópicos que merecem ser particularizados são a distribuição de pesos moleculares e o grau de cristalinidade da celulose na pasta e as suas relações com as alterações nos parâmetros de cozimento (este tema foi aliás abordado num estudo iniciado por M. Bastos<sup>(57)</sup>). A determinação mais exaustiva do teor de extractáveis para pastas obtidas em diferentes condições de cozimento é outro campo que interessa explorar, porquanto, apesar da sua ínfima quantidade, estes compostos se têm revelado responsáveis por parte da toxicidade dos efluentes do branqueamento<sup>(346)</sup> e eventualmente por algumas diferenças na branqueabilidade das pastas<sup>(285)</sup>.

Para finalizar, é de mencionar o trabalho de P. Ferreira<sup>(14)</sup>, que decorreu paralelamente a este, onde se pretenderam estabelecer relações entre a morfologia da fibra e as condições de cozimento e refinação a que foram submetidas as pastas aqui produzidas e caracterizadas do ponto de vista químico, com o objectivo de estudar o efeito daquelas condições no desempenho papelero. Da combinação de ambos os trabalhos espera obter-se, para o eucalipto português, uma visão global da influência do processo de cozimento nas propriedades do papel.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - 'Annual Review', *Pulp Paper Intl.*, **40**, 7 (1998) 21-88.
- 2 - 'Boletim estatístico da indústria papeleira portuguesa - 1998', CELPA.
- 3 - Matos, I., Brochado, A., 'Projecto Pinus - das palavras aos actos', in Proc. 16º Encontro Tecnicelpa, Covilhã (1998) 11-26.
- 4 - Santos, I., Gaiolas, C., Curto, J., Silvy, J., Silva, M.S., Simões, R., 'Estudo comparativo do potencial papeleiro das pastas kraft de *Pinus pinaster* e de *Pinus sylvestris*', in Proc. 16º Encontro Tecnicelpa, Covilhã (1998) 101-112.
- 5 - Valente, C.A., Mendes de Sousa, A.P., Furtado, F.P. e Carvalho, A.P., 'Improvement program for *Eucalyptus globulus* at Portucel: technological component', *Appita*, **45**, 6 (1992) 403-407.
- 6 - Valente, C., Mendes de Sousa, A., 'A componente tecnológica de um melhoramento florestal', in IX Encontro Nacional Tecnicelpa, Covilhã (1988) 53-64
- 7 - Soarez de Oliveira, J.M., Queiroz, M.G., Valente, C.A., 'Réduction des coûts de fabrication des papiers par l'utilisation de pâte blanchie d'eucalyptus', *Revue A.T.I.P.*, **40**, 9 (1986) 479-484.
- 8 - Rolo, L.B., 'Expansão e evolução no uso da pasta de eucalipto portuguesa', *Inv. Téc. Papel*, **86** (1985) 784-798.
- 9 - Queiroz, M.G., 'L'eucalyptus dans les pâtes au sulfate' *Papier, Carton et Cellulose*, Jan/Fev (1973) 48-52.
- 10 - Dillner, B., Ljunger, Å., Herud, O.A. e Thune-Larsen, E., 'The breeding of *Eucalyptus globulus* on the basis of wood density, chemical composition and growth rate', *Timber Bull. Europe*, **73**, supl.5 (1970).
- 11 - Guedes, L.G., 'Aspectos morfológicos e biométricos da fibra de *E. globulus*', Comunicação interna, Portucel-Direcção de Investigação Tecnológica, Eixo (1989).
- 12 - Pereira, H., 'Variability in the chemical composition of plantation eucalypts (*E. globulus* Labill.)', *Wood and Fiber Sci.*, **20**, 1 (1988) 82-90.
- 13 - Alves, A.A.M., Pereira, J.M.S., 'Impactes ambientais e sócio-económicos do Eucaliptal em Portugal', Instituto Superior de Agronomia, Lisboa (1990).
- 14 - Ferreira, P.J.T., Tese de doutoramento, em preparação.
- 15 - Delgado, F.E., Dellamany, F.A.L., Allan, G.G., Cresson, T., 'Chemical modification of fibers: its potential for obtaining wet strength in paper' in Proc. 9<sup>th</sup> Intl. Symp. Wood Pulping Chem., Montreal (1997) O2/1 - O2/4.
- 16 - Kline, J.E., 'Paper and paperboard', Miller Freeman Publications, San Francisco (1990).
- 17 - Santos, C.C.F., Falcão, L.A., 'Matérias primas fibrosas utilizadas no fabrico de pastas para papel', Instituto dos Produtos Florestais, Lisboa (1980).
- 18 - Philipp, P., D'Almeida, M.L.O., 'Celulose e Papel, Vol.I - Tecnologia de fabricação de pasta celulósica', 2ª ed., SENAI, São Paulo (1988).
- 19 - Rydholm, S.A., 'Pulping Processes', John Wiley & Sons, N.Y. (1985).
- 20 - Grace T.M., Leopold, B., Malcolm, E.W., Kocurek, M.J. (eds.) 'Alkaline Pulping', in *Pulp and paper manufacture*, 3<sup>rd</sup>ed., Vol 5, TAPPI/CPPA, Atlanta (1989).

- 21 - Reinoso, E., 'Utilización de las pastas de eucalipto en la fabricación del papel' in '*Últimos avances en la Tecnología del refinado*', Universidad Politécnica de Cataluña, Terrassa (1988).
- 22 - Sidaway, S., 'The availability and use of eucalyptus pulps' *Tappi J.*, **71**, 12 (1988) 47-51.
- 23 - Costa, A.P., '*Considerações sobre a utilização de pastas de fibras curtas*' in Proc. Congresso da Ordem dos Engenheiros, Coimbra (1980) 23-29, tema 7, comunicação 7.
- 24 - Sjöström, E., '*Wood Chemistry - Fundamentals and Applications*', 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, San Diego (1993).
- 25 - Hortal, J.A.G., Pastor, J.F.C., '*El proceso al sulfato*' vol 1, Universidad Politecnica de Catalunya, Terrassa (1987).
- 26 - Smook, G.A., '*Manual para técnicos de pulpa y papel*' Pastor, J.F.C., Hortal, J.A.G., López, A.L.T. (trads), TAPPI/CPPIA, Atlanta (1990)
- 27 - Kleppe, P.J., 'Kraft pulping (review)', *Tappi*, **53**, 1 (1970) 35-47.
- 28 - Fengel, D., Wegener, G., '*Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*', Walter de Gruyter, Berlin (1984).
- 29 - Bamber, R.K., 'The wood anatomy of eucalypts and papermaking', *Appita*, **38**, 3 (1985) 210-216.
- 30 - Aitken, Y., Cadel, F., Voillot, C., 'Constituants fibreux des pâtes, papiers et cartons' CTP, Grenoble (1988).
- 31 - Brumby, P.M., Maddern, K.N., 'The pulping of eucalypts' *P.P.I. World Pulp & Paper Technology* (1990) 73-75.
- 32 - Dean, G.H., '*Objectives for wood fibre quality and uniformity*', CRC for Temperature Hardwood Forestry, IUFRO, Hobart, (1995) 5-9.
- 33 - Haas, L., 'Cacia marks success making bleached eucalyptus market pulp', *Pulp Paper Intl.*, June (1972) 56-57.
- 34 - Goes, E., 'Os eucaliptos. Ecologia, cultura, produções e rentabilidade', Portucel, Lisboa (1977).
- 35 - Seabra, L., Oliveira, J.F.S., 'Acerca da aptidão papeleira de eucaliptos cultiváveis em algumas zonas ecológicas de Portugal', *Anais Inst. Superior Agronomia*, **33**, (1972) 155-165 (separata).
- 36 - Seabra, L., Oliveira, J.F.S., '*Estudo papeleiro da madeira de eucaliptos utilizáveis no repovoamento florestal do país*', Direcção Geral Serviços Florestais e Aquícolas, Lisboa, **39** (1972) 1-145 (separata).
- 37 - Kocurek, M.J., Stevens, F., (eds.) '*Properties of fibrous raw materials and their preparation for pulping*', in '*Pulp and paper manufacture*, 3<sup>rd</sup> ed., **Vol 1**, Joint Textbook Committee of the Paper Industry TAPPI/CPPIA, Atlanta (1983)
- 38 - Hon, D.N.-S., Shiraishi, N., (eds) '*Wood and Cellulosic Chemistry*', Marcel Dekker, N.Y. (1991).
- 39 - Carvalho, A., '*Madeira de eucalipto (E. globulus Labill.). Estudos, ensaios e observações*' Secretaria de Estado da Agricultura, Direcção Geral dos Serviços Florestais e Aquícolas, Alcobaça (1962).
- 40 - Moura, M.J.C., '*Caracterização morfológica da madeira de E. globulus. Estudos de variabilidade numa árvore*', Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, Coimbra (1999).
- 41 - Hillis, W.E., 'Properties of eucalypt woods of importance to the pulp and paper industry', *Appita*, **26**, 2 (1972) 113-122.
- 42 - Downes, G.M., Ward, J.V., 'Lignin distribution in differentiating and mature fibres from *E. globulus*: a preliminary study' in Proc. 47<sup>th</sup> Appita General Conf., vol.2 (1993) 751-755.



- 43 - Salmén, L., Olsson, A.M., 'Interaction between hemicelluloses, lignin and cellulose, structure-property relations', *J. Pulp Paper Sci.*, **24**, 3 (1998) 99-102.
- 44 - Suurnäkki, A., Mustranta, A., Gunnars S., Tenkanen, M., Buchert, J., Viikari, L., 'Enzymes in characterization of pulp fibres' 9<sup>th</sup> Intl. Symp Wood Pulping Chem., Montréal (1997) 109 (1-3).
- 45 - Suurnäkki, A., Heijnesson, A., Buchert, J., Viikari, L., Westermark, U., 'Chemical characterization of the surface layers of unbleached pine and birch kraft pulp fibres', *J. Pulp Paper Sci.*, **22**, 2 (1996) J43-47.
- 46 - Meier, H., 'The distribution of polysaccharides in wood fibres', *J. Polym. Sci.*, **51** (1961) 11-18.
- 47 - Goring, D.A.I., 'A speculative picture of the delignification process' *Cell. Chem. Technol. Symp.* (1977) 273-277.
- 48 - Kerr, A.J., Goring, D.A.I., 'The ultrastructural arrangement of the wood cell wall' *Cellul. Chem. Technol.* **9**, 6 (1975) 563-573.
- 49 - Jurasek, L., 'Molecular modelling of fibre walls' in Proc. 9<sup>th</sup> Intl. Symp. Wood Paper Chem., Montréal (1997) 1-4.
- 50 - Jurasek L. 'Toward a three-dimensional model of lignin structure' *J. Pulp Paper Sci.*, **21**, 8 (1995) J274-279.
- 51 - Jurasek L. 'Morphology of computer-modeled lignin structures: fractal dimensions, orientation and porosity' *J. Pulp Paper Sci.*, **22**, 10 (1996) J376-380.
- 52 - Page, D.H., 'A note on the cell-wall structure of softwood tracheids' *Wood and Fiber*, **7**, 4 (1976) 246-248.
- 53 - Wenzl, H.F.J., 'The chemical technology of wood' Academic Press, N.W. (1970).
- 54 - Timell, T.E., 'Wood hemicelluloses: part I', *Adv. Carbohyd. Chem. Biochem.*, **19** (1964) 247-302.
- 55 - Mark, H.F., Gaylord, N.G., Bikales, N.M. (eds), 'Cellulose' Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 3, Interscience Publishers N.Y. (1971).
- 56 - Sukhov, D.A., Derkacheva, O.Y., Kajanskii, S.A., 'Allomorhism of native celluloses by FTIR spectroscopy', in Proc. 5<sup>th</sup> Europ. Works. Lignocellulosics Pulp, Aveiro, Portugal (1998) 65-66.
- 57 - Bastos M.M.M., 'Efeito da sulfidez em algumas características de pastas kraft de *E. globulus*'-tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, Coimbra (1999).
- 58 - Page, D.H., Abbot, J., 'Changes in cellulose structure during pulping', in Proc. Intl. Paper Physics Conf., Harwich Port (1983) 63-64.
- 59 - Hattula, T., 'Effect of kraft cooking on the ultrastructure of wood cellulose' *Paperi Ja Puu*, **12** (1986) 926-931.
- 60 - Chan, F., Nelson, P.F., Nguyen, K.L., Wallis, A.F.A., 'Chemical transformations of eucalypt wood components during kraft delignification', in Proc. 47<sup>th</sup> Appita Annual General Conf., vol 2 (1993) 757-764.
- 61 - Lennholm, H., Wallbäcks, L., Iversen, T., 'A <sup>13</sup>C-CP/MAS-NMR-spectroscopic study of the effect of laboratory kraft cooking on cellulose structure', *Nordic Pulp and Paper Res.*, **10**, 1 (1995) 46-50.
- 62 - Sukhov, D.A., Zhilkin, A.N., Valov, P.M., Terentiev, O.A., 'Cellulose structure in relation to paper properties' *Tappi J.*, **74** (1991) 201-204.
- 63 - Perillä, O., 'The chemical composition of carbohydrates of wood cells', *J. Polymer Sci.*, **51**, 1 (1961) 19-23.
- 64 - Timell, T.E., 'Wood hemicelluloses: part II', *Adv. Carbohyd. Chem. Biochem.*, **20** (1965) 409-483.

- 65 - Hamilton, J.K., 'The behaviour of wood carbohydrates in technical pulping processes', *Pure Applied Chem.*, **5** (1962) 197-217.
- 66 - Carvalho, M.G., Martins, A.A., Figueiredo, M.M., 'Fracionamento de pastas *kraft* de eucalipto: caracterização físico-química e desempenho papeleiro', XV Encontro Nacional da Tecnicelpa, Aveiro (1996) 220-229.
- 67 - Timell, T.E., 'Isolation and properties of a glucomannan from the wood of white birch (*Betula papyrifera* Marsh.)', *Tappi*, **43**, 10 (1960) 844.
- 68 - Wallis, A.F.A., Wearne, R.H., Wright, P.J., 'Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps', *Appita J.*, **49**, 4 (1996) 258-262.
- 69 - Rosell, K.-G., Svensson, S., 'Studies of the distribution of the 4-O-methyl-D-glucuronic acid residues in birch xylan', *Carboh. Res.*, **42** (1975) 297-304.
- 70 - Lindquist, A., Dahlman, O., 'Characterization of pulp hemicellulose using MALDI-TOF-MS', in Proc. 5<sup>th</sup> Eur. Workshop Lignocellulosics Pulp, Aveiro (1998) 483-486.
- 71 - Timell, T.E., 'Isolation and properties of an O-acetyl-4-O-methylglucurono-xyloglycan from the wood of white birch (*Betula papyrifera*)', *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960) 5211-5215.
- 72 - Lindberg, B., Rosell, K.-G., Svensson, S., 'Positions of the O-acetyl groups in birch xylan', *Svensk Papperstd.*, **76**, 1 (1973) 30.
- 73 - Johansson, M.H., Samuelson, O., 'Alkaline destruction of birch xylan in the light of recent investigations of its structure', *Svensk Papperstid.*, **16** (1977) 519-524.
- 74 - Berthold, J. 'Water adsorption and uptake in the fibre cell wall as affected by polar groups and structure', Ph.D Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm (1996).
- 75 - Lindström, T., Carlsson, G., 'The effect of chemical environment on fiber swelling' *Svensk Papperstd.*, **85**, 3 (1982) R14-R20.
- 76 - Lindström, T., Kolman, M., 'The effect of pH and electrolyte concentration during beating and sheet forming on paper strength', *Svensk Papperstidning*, **85**, 15 (1982) R140-R145.
- 77 - Scallan, A.M., Grignon, J., 'The effect of cations on pulp and paper properties' *Svensk Papperstid.*, **82**, 2 (1979) 40-47.
- 78 - Scallan, A.M., 'The effect of acidic groups on the swelling of pulps: a review', *Tappi J.*, **66** 11 (1983) 73-75.
- 79 - Grignon, J., Scallan, A.M., 'Effect of pH and neutral salts upon the swelling of cellulose gels' *J. Appl. Polym. Sci.*, **25** (1980) 2829-2843.
- 80 - Bland, D.E., 'Eucalypt lignin', *Appita*, **38**, 1 (1985) 53-56.
- 81 - Gellerstedt, G., Gustafsson, K. e Northey, R.A., 'Structural changes in lignin during kraft cooking- Part 8. Birch lignins', *Nordic Pulp Paper Res. J.*, **3**, 2 (1988) 87-94.
- 82 - Argyropoulos, D., Menachem, S.B., 'Lignin' in Advances in Biochemical Engineering Biotechnology, **57**, Scheper, T., Eriksson, K.-E.L. (eds), Springer Verlag, N.Y. (1997) 127-158.
- 83 - Gierer, J., 'Chemistry of delignification. Part 1: General concept and reactions during pulping', *Wood Sci. Technol.*, **19** (1985) 289-312.
- 84 - Chiang, V.L., Funaoka, M., 'The dissolution and condensation reactions of guaiacyl and Syringyl units in residual lignin during kraft delignification of sweetgum', *Holzforschung*, **44**, 2 (1990) 147-155.
- 85 - Garland, C.P., James, F.C., Nelson, P.J., Wallis, A.F.A., 'Chemical analysis and oxidative studies of *Eucalyptus regnans*, *E.diversicolor*, *E.marginata* and *E.tetrodonta* wood samples', *Appita*, **39**, 5 (1986) 361-368.

- 86 - Ona, T., Sonoda, T., Ito, K., Shibata, M., Tamai, Y., Kojmo, Y., 'Use of the radially divided increment core method to assess pulpwood quality for eucalypt breeding in *E.camaldulensis* and *E. globulus*', *Appita J.*, **49**, 5 (1996) 325-331.
- 87 - Chiang, V.L., Puumala, R.J., Takenchi, H., Eckert, R.E., 'Comparison of softwood and hardwood kraft pulping', *Tappi J.*, **71**, 9 (1988) 173-176.
- 88 - Carvalho, A.P.A., 'Key structural features of lignins from *E. globulus*', Master of Philosophy, University of London, London (1993).
- 89 - Seca, A.M.L., 'HPLC e produtos de oxidação de lenhinas pelo nitrobenzeno', Tese de mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro (1994).
- 90 - Collins, D.J., Pilotti, C.A., Wallis, A.F.A., 'Correlation of chemical composition and kraft pulping properties of some Papua New Guinea reforestation woods', *Appita*, **43**, 3 (1990) 193-198.
- 91 - Wallis, A.F.A., Wearne, R.H., Wright, P.J., 'Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating to kraft pulp yields', *Appita J.*, **49**, 6 (1996) 427-432.
- 92 - Adler, E., 'Lignin chemistry - past, present and future', *Wood Sci. Technol.*, **11** (1977) 169-218.
- 93 - Mahajan, S., Madan, R.N., Nand, J., 'Studies on the chemistry of lignin of *Eucalyptus globulus*', *Indian Pulp Paper*, Out/Nov (1985) 17.
- 94 - Sipila, J., Ammalahti, E., Kilpelainen, I., Bujanovic, B., Hortling, B., Maunu, S.-L., Brunow, G., 'On the application of multidimensional NMR methods in the search for chemical structure of lignins in situ and in pulps', in Proc. 5<sup>th</sup> European Workshop Lignocellulosics Pulp, Aveiro, Portugal (1998) 465-467.
- 95 - Martínez, A.T., González, A.E., Prieto, A., González-Vila, F.J., Fründ, R., 'p-Hydroxyphenyl:guaiacyl:syringyl ratio of lignin in some austral hardwoods estimated by CuO-oxidation and solid-state NMR' *Holzforschung*, **45**, 2 (1991) 279-284.
- 96 - Wågberg, L., Annergren, G., 'Physico-chemical characterisation of papermaking fibres', in Proc. 11<sup>th</sup> Fundamental Research Symp., Cambridge (1997) 1-82.
- 97 - Souza, C., Erickson Moreira, J. Gonçalves dos Santos, G., Claudio-da-Silva, Jr. E., Vasconcellos Dias, R.L., 'Uma análise do comportamento dos extrativos de madeira no cozimento kraft' in Proc. III Cong. Lat-Am. Cel. e Papel, São Paulo (1983) 347-357.
- 98 - Seabra, L., Oliveira, J.F.S., 'Acerca dos resíduos minerais nas pastas pelo sulfato. Contribuição para o estudo da influência das técnicas de preparação laboratorial sobre a composição mineral de pastas de eucalipto', *Anais Instituto Superior Agronomia*, Dez (1976) 105-128.
- 99 - Mustnanta, A., Fagernäs, L., Viikari, L., 'Effects of lipases on birch extractives' *Tappi J.*, **78**, 2 (1995) 140-146.
- 100 - Duarte, A.P., Rodilha, J.M.L., 'Estudo da composição química dos extractivos da casca de *E. globulus*' in Proc. XII Encontro da Tecnicelpa, Setúbal (1991) 338-350.
- 101 - Neto, C.P., Evtuguin, D., Paulino, P.P., 'Effect of polyphenolic extractives on the quantification and structural characterization of the lignin of *Eucalyptus globulus*', in Proc. 9<sup>th</sup> Intl. Symp. Wood Pulping Chem., Montréal (1997) 78 (1-4).
- 102 - Hillis, W.E., 'Eucalypts: chemistry, uses', *Appita*, **44**, 4 (1991) 239-244.
- 103 - Pereira, H., Sardinha, R., 'Chemical composition of *Eucalyptus globulus* Lab.', *Appita*, **37**, 8 (1984) 661-664.
- 104 - Jorge, F.T.F., 'Variabilidade anatómica, física e química da madeira da *E. globulus* Labill', Tese de doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa (1994).

- 105 - Neto, C.P., '*Le bois d'Eucalyptus globulus Labill - Délignification par les procédés alcalins et par solvolysse oxydante en milieux éthanol/eau et acide acétique/eau*', Tese de Doutorado, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble (1992).
- 106 - Sharma, Y.K., Bhandari, K.S., 'Eucalypts for pulp and papermaking', *The Indian Forest*, **109**, 12 (1983) 944-951.
- 107 - Gutman, P., Pistono, L., Bluhm, E., '*Análisis químico de la madera de eucalipto (E. globulus Labill.) crecido en Chile*', Serie de investigacion, publ.3, Inst. Florestal, Santiago Chile (1971).
- 108 - Palmer, E.R., Gibbs, J.A., Dutta, A.P., '*Pulping trials of wood species growing in plantations in Kenya*' Trop. Prod. Inst. Report, London (1982) 1-58.
- 109 - Cáceres, R.H., '*Producción y evaluación de pulpas celulósicas a partir de diferentes especies de eucaliptos*' in Proc. III Congreso Lat. Am. Cel. Papel, São Paulo (1983) 1043.
- 110 - Ona, T., Sonoda, T., Shibata, M., Fukazawa, K. 'Small-scale method to determine the content of wood components from multiple eucalypt samples', *Tappi*, **78**, 3 (1995) 121-126.
- 111 - Bland, D.E., 'The composition and analysis of eucalypt woods', *Appita*, **38**, 4 (1985) 291-294.
- 112 - Turner, C.H., Balodis, V. e Dean, G.H., 'Variability in pulping quality of *E. globulus* from Tasmanian provenances', *Appita*, **36**, 5 (1983) 371-376.
- 113 - Whiteman, P.H., Cameron, J.N. e Farrington, A., 'Breeding trees for improved pulp and paper production - a review', *Appita*, **49**, 1 (1996) 50-53.
- 114 - Zobel, B., Campinhos, E.Jr. e Ikemori, Y., '*Selecting and breeding for wood uniformity*', in Proc. TAPPI Research and Development Division Conf. (1982) 159-168.
- 115 - Beadle, C.L., Turnbull, C.R.A., Dean, G.H., 'Environmental effects on growth and kraft pulp yield of *Eucalyptus globulus* and *E. nitens*', *Appita J.*, **49**, 4 (1996) 239-242.
- 116 - Barrichelo, L.E.G., Brito, J.O., 'Variações das características da madeira de *Eucalyptus grandis* e suas correlações com a produção de celulose' in Proc. X Congresso Anual da ABCTP (1977) 41-46.
- 117 - Cotterill, P. e Macrae, S., 'Improving eucalyptus pulp and paper quality using genetic selection and good organization', *Tappi J.*, **80**, 6 (1997) 82-89.
- 118 - Watson, A.J., Cohen, W.E., 'Pulping of eucalypts - an historical survey', *Appita*, **22**, 4 (1969) 17-27.
- 119 - Kibblewhite, R.P., Bawden, A.D., Hughes, M.C., 'Hardwood market kraft fibre and pulp qualities' *Appita*, **44**, 5 (1991) 325-332.
- 120 - Sucatte, S.R.B., Garone, M., Tacconi, R.A., '*Pulping and evaluation of kraft and NSSC pulps from different species of eucalypts*', CICELPA, Public. Nº 27 (1979) 37p.
- 121 - Garone, M.J., Vélez, H.E., Casabona, A.M., Casal, O.F., Tacconi, R.A., '*Aptitud para el pulpado de salicáceas y eucaliptos argentinos*' in Proc. II Congreso Latino-americano de Celulose y Papel, Málaga (1981) 30-39.
- 122 - duPlooy, A.B.J., 'The relationship between wood and pulp properties of *E. grandis* (Hill ex Maiden) grown in South Africa', *Appita*, **33**, 4 (1980) 257-263.
- 123 - Palmer, E.R., Gibbs, J.A., '*Pulping characteristics of Eucalyptus saligna/grandis growing in Uganda*', Report L68, Tropical Development and Research Institute, London (1984).
- 124 - Manfredi, V., Barrichelo, L.E.G., '*Variación do rendimento em celulose sulfato ao longo do tronco do eucalipto*' in Proc. XVIII Congresso Anual ABCP, São Paulo (1985).
- 125 - Barrichelo, L.E.G., Nariyoshi, A.H., Beig, O., Diniz, A.S., '*Variación das características da madeira de eucalipto para diferentes espécies, idades e locais*' in Proc. XVII Congresso Anual ABCP, São Paulo (1984) 385-399.

- 126 - Carpim, M.A., Barrichelo, L.E.G., Claudio-da-Silva, E.Jr., Vasconcelos Dias, R.L., 'A influência do número de fibras por grama nas propriedades ópticas do papel', in Proc. 20º Congresso Anual de Celulose e Papel, São Paulo (1987) 183-205.
- 127 - Campinhos, E.Jr, Claudio-da-Silva, E.Jr, 'Development of the Eucalyptus tree of the future', in Proc.ESPRA Spring Conf., Seville (1990) 1-29.
- 128 - Rao, N.S., Srinivasan, G.K., Rajan, T.N.S., 'The effect of age and height on the fibre length and pulping characteristics of *Eucalyptus*', *IPPTA*, **25**, 4 (1988) 34-41.
- 129 - Bhat, K.M., Bhat, K.V., Dhamodaran, T.K., 'Wood density and fiber length of *E. grandis* grown in Kerala, India' *Wood Fiber Sci.*, **22**, 1 (1990) 54-61.
- 130 - Palmer, E.R., 'Plantation grown hardwoods as a source of papermaking pulps' *Appita*, **37**, 4 (1984) 280-283.
- 131 - Raymond, C.A., Balodis, V., Dean, G.H., 'Hot water extract and pulp yield in provenances of *Eucalyptus regnans*', *Appita*, **47**, 2 (1994) 159-162.
- 132 - Pacini, P., 'Cozimento - processo sulfato de eucalipto no Brasil', *O Papel*, **39**, Julho (1978) 35-40.
- 133 - Clark, N.B., Logan, A.F., Philips, F.H., Hands, K.D., 'The effect of age on pulpwood quality. Part1. The kraft pulp properties of southern Tasmanian *Eucalyptus regnans* and *Eucalyptus obliqua*', *Appita*, **42**, 1 (1989) 25-32.
- 134 - Einspahr, D.W., 'The influence of short-rotation forestry on pulp and paper quality. II. Short-rotation hardwoods', *Tappi*, **59**, 11 (1976) 63-66.
- 135 - Carvalho, M.G.V., Bastos, M.M.M., Silva V.L.F., Pires, C.M.M., Figueiredo, M.M.L., 'Estudos de variabilidade num clone de *E. globulus*', XVI Encontro Nacional da Tecnicelpa, Covilhã (1998) 331-338.
- 136 - Evans, R., Kibblewhite, R.P. e Stringer, S., 'Kraft pulp fibre property prediction from wood properties in eleven radiata pine clones', *Appita J.*, **50**, 1 (1997) 25-33.
- 137 - Kibblewhite, R.P., Evans, R., Riddell, M.J.C., 'Hands.heet property prediction from kraft-fibre and wood-tracheid properties in eleven radiata pine clones', *Appita J.*, **50**, 2 (1997) 131-138.
- 138 - Kennedy, R.W., 'Intra-increment variation and heridability of specific gravity, parallel-to-grain tensile strebth, stiffness, and tracheid length in clonal Norway spruce', *Tappi*, **49**, 7 (1966) 292-296.
- 139 - Guth, E.B. 'Avaliação de seis espécies de eucalipto e apreciação da amostra extraída a altura do peito' *O papel*, **46**, Fev. (1985) 33-38.
- 140 - Amidon, T.E., 'Effect of the wood properties of hardwoods on kraft paper properties', *Tappi*, **64**, 3 (1981) 123-126.
- 141 - Paavilainen, L., 'Importance of particle size - fibre length and fines - for the characterisation of softwood kraft pulp' *Paperi ja Puu - Paper and Timber*, **72**, 5 (1990) 516-526.
- 142 - Karenlampi, P.P., Suur-hamari, H.T., Alava, M.J., Niskanen, K.J., 'The effect of pulp fiber properties on the in-plane tearing work of paper', *Tappi J.*, **79**, 5 (1996) 203-210.
- 143 - Fardim, P., Duran, N., 'Tearing strength and kraft pulp chemical composition: a principal components analysis study', in Proc. 5<sup>th</sup> European Workshop Lignocellulosics Pulp, Aveiro, Portugal (1998) 87-90.
- 144 - Paavilainen, L., 'Importance of cross-dimensional fibre properties and coarseness for the characterisation of softwood sulphate pulp' *Paperi ja Puu - Paper and Timber*, **75**, 5 (1993) 343-351.
- 145 - Page, D.H., 'A note on the mechanism of tearing strength' *Tappi J.*, **77**, 3 (1994) 201-203.

- 146 - Seth, R.S., Page D.H., 'Fiber properties and tearing resistance', *Tappi J*, **71** (1988) 103-107.
- 147 - Paavilainen, L., 'Importance of coarseness and fiber length in papermaking' Process Engineering Handbook - Appendix, Tappi Press, Atlanta (1991) 98-108.
- 148 - Barrichelo, L.E.G., Brito, J.O., Bazanelli, A.V., 'Densidade básica e características das fibras de madeira de *Eucalyptus grandis*', III Congresso Latino-Americano de Celulose e Papel, São Paulo (1983) 113-125.
- 149 - Dias, R.L.V., Claudio-da-Silva, Jr E., 'Pulp and paper properties as influenced by wood density - same species and age of *Eucalyptus*', in Transactions of the Eight Fundamental Res. Symp., Oxford (1985) 7-36.
- 150 - Higgins, H.G., Yong, J., Balodis, V., Philips, F.H., Colley, J., 'The density and structure of hardwoods in relation to paper surface characteristics and other properties' Process Engineering Handbook-Appendix, Tappi Press, Atlanta (1991) 77-81.
- 151 - Ezpeleta, B., Viqueira, J.A.S., 'Aptitudes de diferentes especies de eucalyptus como materia prima celulósica' II Congresso Latino-Americano de Celulosa y papel, Málaga (1981) 317-332.
- 152 - Spiegelberg, H.L., 'The effect of hemicelluloses on the mechanical properties of individual pulp fibers' *Tappi*, **49**, 9 (1966) 388-396.
- 153 - Isogai, A., Kitaoka, C., Onabe, F., 'Effects of carboxyl groups in pulp on retention of alkylketene dimer', *J. Pulp Paper Sci.*, **23**, 5 (1997) J215-219.
- 154 - Laine, J., Hynynen, R., Stenius, P., 'The effect of surface chemical composition and charge on the fibre and paper properties of unbleached and bleached kraft pulps', in Proc. 11<sup>th</sup> Fundamental Research Symp., Cambridge (1997) 859-891.
- 155 - Brindley, C.L., Kibblewhite, R.P., 'Comparison of refining response of eucalypt and a mixed hardwood pulp and their blends with softwood', *Appita J.*, **49**, 1 (1996) 37-42.
- 156 - Dillner, B., Jonsson, P., 'A classification of hardwood pulps for paper' in L.E Haas (ed.), 'New pulps for the paper industry', Symp., Brussels, (1979) 25-35.
- 157 - Hall, C., 'Eucalyptus pulp for tissue', *Paper*, Dez. (1983) 32.
- 158 - Hasvold, K., Lund, H., 'Eucalyptus in fine paper - a highly desirable fibre?', *Paper Technol.*, June (1974) 131-134.
- 159 - Morud, B., 'Papermaking properties of hardwood pulps', *Norsk Skogindustri*, 2 (1972) 30-32.
- 160 - Genco, J.M., Krishnagopalan, A., Shaffer, M.M., 'Effect of bark on the pulping of commercial mixed hardwood chips' *Tappi*, **61**, 5 (1978) 107-108.
- 161 - Engström, J.G.J., Hjort, L.A., 'Important parameters for elimination of inhomogeneity in kraft pulping', in Proc. 5<sup>th</sup> Intl. Conf. On New Available Techniques, Stockholm (1996) 484-497.
- 162 - Gullichsen, J., Kolehmainen, H., Sundquist, H., 'On the nonuniformity of the kraft cook' *Paperi Ja Puu- Paper and Timber*, **74**, 6 (1992) 486-490.
- 163 - Irvine, G.M., Clark, N.B., Recupero, C., 'Extended delignification of mature and plantation eucalypt wood. Part I: the principles of extended delignification', *Appita*, **49**, 4 (1996) 251-257.
- 164 - Carvalho, A.R., Ferreira, J.L.P., Gomes, F.R.S., 'Influência da carga alcalina distribuída e da pré-impregnação com vapor no cozimento kraft', Congresso da Ordem dos Engenheiros, Coimbra (1980).
- 165 - Viqueira, J.A.S., 'Influencia de la sulfidez en los resultados de la coccion de *E. globulus*' *Inv. Tec. Papel*, **81** (1984) 529-537.
- 166 - Hartler, N., 'Modified kraft cooking - present and future', in Proc. 5<sup>th</sup> Intl. Conf. On New Available Techniques, Stockholm (1996) 424-435.

- 167 - Varma, V., Krishnagopalan, G.A., 'Kinetics of extended delignification using alkali profiling and on-line liquor' in Proc. 51<sup>st</sup> Appita Annual General Conference (1997) 217-224.
- 168 - Herschmiller, D.W., 'A new process for pulping with high initial hydrosulfide concentration', *Tappi J.*, **80**, 3 (1997) 115-121.
- 169 - Lönnberg, B., Qing, S., 'The effect of kraft liquor lignin on delignification', in Proc. 9<sup>th</sup> Intl. Symp. Wood Pulping Chem., Montréal (1997) 92 (1-4).
- 170 - Jiang, J.E., Greenwood, B.F., Philips, J.R., Stromberg, C.B., 'Improved kraft pulping by controlled sulfide additions' in Proc. 7<sup>th</sup> Intl. Symp. Wood and Pulp. Chem., Beijing (R. China) (1993) 337-347.
- 171 - Lindstrom, M, Teder, A., *Nordic Pulp Paper Res. J.*, **10** (1995) 1-8.
- 172 - Varma, V., Krishnagopalan, G., 'Selectivity studies on extended delignification using alkali profiling techniques', in Proc. Tappi Pulping Conf., Chicago (1995) 749-755.
- 173 - Stigsson, L.L., 'Energy and Environmental trends in chemical pulping and recovery', 5<sup>th</sup> Intl. Conf. On New Available Techniques, Stockholm (1996) 1103-1125.
- 174 - Kerr, A.J., 'The kinetics of kraft pulping-progress in the development of a mathematical model', *Appita*, **24**, 3 (1970) 180-188.
- 175 - Nunes, A.P., 'Influence of steam pretreatment on the pulpability of *E. globulus* Labill.' in Proc. Intl. Symp. Wood Pulping Chem., Raleigh (1989) 99-105.
- 176 - Iglesias, F., Sanchez, F., Reinoso, E., 'El vaporizado previo a la coccion' *Inv. Téc. Papel*, **79** (1984) 71-86.
- 177 - Wilder, H.D., Daleski, E.J.Jr., 'Kraft pulping kinetics. I. Literature review and research program', *Tappi*, **47**, 5 (1964) 270-275.
- 178 - Hunt, K., 'Kraft pulping of trembling aspen mixed with other hardwoods' *Tappi*, **64**, 3 (1981) 135-139.
- 179 - Mortimer, R.D., 'The effect of liquor-to-wood ratio on pulping selectivity: yield, kappa and viscosity', *J. Pulp Paper Sci.*, **15**, 6 (1989) J206-J211.
- 180 - Irvine, G.M., Wallis, A.F.A. e Wearne, R.H., 'Application of a Monte Carlo procedure to the kraft pulping of eucalypts from the Eden forest resource' *Appita*, **44**, 6 (1991) 394-398.
- 181 - Dias, R.L.V. e Corrêa, S.A.C., 'Contribuição para o efeito das variáveis do cozimento em propriedades da polpa de *E. grandis*', *O papel*, **41**, Dez (1980) 141-154.
- 182 - Bugajer, S., Lima, A.F. e Pinho, M.R.R., 'Optimização do processo de polpação kraft de eucalipto', *O papel*, **41**, 2 (1980) 41-47.
- 183 - Paavilainen, L., 'Effect of sulphate cooking parameters on the papermaking potential of pulp fibres' *Paperi ja Puu - Paper and Timber*, **71**, 4 (1989) 356-363.
- 184 - Paavilainen, L., 'Influence of fibre morphology and processing on the papermaking potential of softwood sulphate pulp fibers' in Proc. Tappi Pulping Conf., San Diego, Tappi Press, Atlanta (1994) 857-867.
- 185 - Yang, R., Lai, Y.-Z., 'The influence of kraft cooking conditions on the nature of residual lignin' in 9<sup>th</sup> Proc. Intl. Symp. Wood Pulping Chem., Montréal (1997) 53/1-4.
- 186 - Christiansen, C.B., Hart, J.S., Ross, J.H., 'Sulphidity as a variable in the pulping of western red cedar: the effect of the Na<sub>2</sub>S/wood ratio on pulp properties', *Tappi*, **40**, 5 (1957) 355-361.
- 187 - Gonzales, E.B., Kosik.M., Brabec, J., Farkas, J., 'Sulfate delignification of bagasse. I. The effect of sulfidity on the course of delignification and defibration' *Cell. Chem. Technology*, **13** (1979) 763-767.
- 188 - Blythe, D.A., Schroeder, L.R., 'Degradation of a nonreducing cellulose model, 1,5 - anhydro-4-O-β-D-glucopyranosyl-D-glucitol, under kraft pulping conditions', *J. Wood Chem. Technol.*, **5**, 3 (1985) 313-334.

- 189 - Abuhasan. M.J., Sezgi, U.S., Jamell, H., Chang, H-M., Kirkman, A.G., Andrews, E.K., 'The effects of alkali charge and white liquor sulfidity on rapid displacement heating (RDH) kraft pulping' in Proc. TAPPI Pulping Conf., Boston (1992) 1023-1036.
- 190 - Allen, N.J.V., Hatton, J.V., Gee, W.Y., 'Effect of sulfidity in alkaline pulping of white spruce with anthraquinone', *Tappi*, **64**, 6 (1981) 64-66.
- 191 - Norden, S., Teder, A., 'Modified kraft processes for softwood bleached-grade pulp' *Tappi J.* **62**, 7 (1979) 49-51.
- 192 - Sondell, K., 'Optimum sulfidity in a kraft mill producing fully bleached pulp' *Tappi*, **65**, 3 (1982) 111-112.
- 193 - Treiber, S.S., Boyle, T.J., 'Experimental validation of a kraft mill simulation' *Tappi*, **63**, 6 (1980) 81-85.
- 194 - Vroom, K.E., 'The H factor: a means of expressing cooking times and temperatures as a single variable' *Pulp Paper Magazine Can.*, convention issue (1957) 228-231.
- 195 - Nelson, P.J., Gniel, G.M., 'Delignification of *Eucalyptus regnans* wood during soda pulping', *Appita*, **39**, 2 (1986) 110-114.
- 196 - Dong, D.D., Fricke, A.L., 'Investigation of pulping effect on pulp yield and the lignin content of black liquor with a central composite kraft pulping design', *Holzforschung*, **50**, 1 (1996) 75-84.
- 197 - Chiang, V.L., Cho, H.J., Puumala, R.J., Eckert, R.E., Fuller, W.S., 'Alkali consumption during kraft pulping of Douglas-fir, western hemlock and red alder', *Tappi J.*, **70**, 2 (1987) 101-104.
- 198 - Vanchinathan, S., Krishnagopalan, G.A., 'Dynamic modeling of kraft pulping of southern pine based on on-line liquor analysis', *Tappi J.*, **80**, 3 (1997) 123-133.
- 199 - Pekkala, O., 'Some features of residual delignification during kraft pulping of Scots pine', *Paperi ja Puu*, 4 (1983) 251-263.
- 200 - Gierer, J., 'Chemical aspects of kraft pulping', *Wood Sci. Technol.*, **14** (1980) 241-266.
- 201 - Sjöström, E., 'The origin of charge on cellulosic fibers' *Nordic Pulp Paper Res. J.*, **4**, 2 (1989) 90-93.
- 202 - Brogdon, B.N., Dimmel, D.R., 'Competing reactions affecting delignification in pulping systems', *J. Wood Chem. Technol.*, **16**, 4 (1996) 405-419.
- 203 - Labidi, A., Robert, D., Pla, F., 'Caracterisation par RMN<sup>13</sup>C de lignines de peuplier extraites en continu par les procedes alcalins' in Seminaire 'Lignine', ARBOLOR (Association pour la recherche sur le bois de Lorraine), Nancy (1990) 10.
- 204 - Gellerstedt, G., Lindfors, E.-V., 'Structural changes in lignin during kraft pulping', *Holzforschung*, **38** (1984) 151-158.
- 205 - Jiang, Z-H e Argyropoulos, D.S., 'Isolation and characterization of residual lignins in kraft pulps', in Proc. 9<sup>th</sup> Intl. Symp. Wood Pulping Chem., Montréal (1997) J2-1/6.
- 206 - Froass, M.P., Ragauskas, A.J. McDonough, T.J. e Jiang, J., 'Relationship between residual lignin structure and pulp bleachability', in Proc. TAPPI Intl. Pulp Bleaching Conf., TAPPI Press, Atlanta (1996) 163-170.
- 207 - Fullerton, T.J., 'The condensation reactions of lignin model compounds in alkaline pulping liquors', *J. Wood Chem. Technol.*, **7**, 4 (1987) 441-462.
- 208 - Ahvazi, B., Pageau, G., Argyropoulos, D.S., 'On the formation of diphenylmethane structures in lignin under kraft, EMCC and soda pulping conditions', in Proc. 5<sup>th</sup> European Workshop Lignocellulosics Pulp, Aveiro, Portugal (1998) 495-499.



- 209 - Fleming, B.I., Bolker, H.I., Kubes, G.J., MacLeod, J.M. e Werthemann, D.P., 'Sulfide as a reducing agent in kraft delignification', *Tappi*, **63**, 11 (1980) 73-77.
- 210 - Clark, T.A., Allison, R.W., Kibblewhite, R.P., 'Effects of enzymatic modification on radiata pine kraft fibre wall chemistry and physical properties', *Appita J.*, **50**, 4 (1997) 329-335.
- 211 - Sjöholm, E., Gustafsson, K., Norman, E. e Colmsjö, A., 'The effect of degradation on the strength of hardwood kraft pulp fibres', in Proc. 9th Intl. Symp. Wood Pulping Chem., Montréal (1997) 106 (1-4).
- 212 - Cochaux, a., d'Aveni, A., 'Anomalies of structure along cellulosic fibres: characterization and consequences', *Revue ATIP*, **49** (1995) 154-162.
- 213 - Simonson, R., 'The hemicelluloses in the sulfate pulping process', *Svensk Papperstd.*, **74**, 21 (1971) 691-700.
- 214 - Buchert, J., Carlsson, G., Viikari, L., Ström, G., 'Surface characterization of unbleached kraft pulps by enzymatic peeling and ESCA', *Holzforchung*, **50**, 1 (1996) 69-74.
- 215 - Buchert, J., Teleman, A., Harjunpää, V., Tenkanen, M., Viikari, L., Vuorinen, T., 'Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp', *Tappi J.*, **78**, 11 (1995) 125-130.
- 216 - Buchert, J., Laine, J., Tenkanen, M., Vuorinen, T., Viikari, L., 'Characterization of uronic acids during kraft and superbath pulping', in Proc. 9<sup>th</sup> Int. Symp. Wood Pulping Chem., Montréal (1997) M3.1-M3.3.
- 217 - Vuorinen, T., Buchert, J., Teleman, A., Tenkanen, M. e Fagerström, P., 'Selective Hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps', in Proc. TAPPI Intl. Pulp Bleaching Conf., Washington (1996) 43-51.
- 218 - Johansson, M.H., Samuelson, O., 'Epimerization and degradation of 2-O-(4-O-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylitol in alkaline medium', *Carb. Res.*, **54** (1977) 295-299.
- 219 - Dahlman, O., Morck, R., Larsson, P.T., Lindquist, A., Rydlund, A., 'Modification of the hemicellulose composition during TCF bleaching of kraft pulps' in Proc. 9<sup>th</sup> Intl. Symp. Wood Pulping Chem., Montréal (1997) M1 (1-4).
- 220 - Ikeda, T., Hosoya, S., Tomimura, Y., Magara, K., Ishihara, M., 'Contribution of LCC bond cleavage to the kappa number reduction of kraft pulp', in Proc. 9th Intl. Symp. Wood Pulping Chem., Montréal (1997) J5(1-4).
- 221 - Buchert, J., Bergnor, E., Lindblad, G., Viikari, L., Ek, M., 'Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps', *Tappi J.*, **80**, 6 (1997) 165-171.
- 222 - Gellerstedt, G., e Al-Dajani, W.W., 'On the bleachability of kraft pulps', in Proc. 9<sup>th</sup> Intl. Symp. Wood Pulping Chem., Montréal (1997) A1-1/4.
- 223 - Vuorinen, T., Fagerström, P., Räsänen, E., Vikkula, A., Henricson, K. e Teleman, A., 'Selective Hydrolysis of hexenuronic acid groups opens new possibilities for development of bleaching processes', in Proc. 9<sup>th</sup> Intl. Symp. Wood Pulping Chem., Montréal (1997) M4-1/4.
- 224 - Li, J. e Gellerstedt, G., 'On the structural significance of kappa number measurement', in Proc. 9<sup>th</sup> Intl. Symp. Wood Pulping Chem., Montréal (1997) G1-1/4.
- 225 - Laine, J., Buchert, J., Viikari, L., Stenius, P., 'Characterization of unbleached kraft pulps by enzymatic treatment, potentiometric titration and polyelectrolyte adsorption', *Holzforchung*, **50**, 3 (1996) 208-214.
- 226 - Croon, I., Enström, B.F., 'The 4-O-methyl-D-glucuronic acid groups of birch xylan during sulfate pulping', *Tappi*, **44**, 12 (1961) 870-874.

- 227 - Hamilton, J.K., Partlow, E.V., Thompson, N.S., 'The behavior of wood hemicelluloses during pulping. I. Examination of the xylose-containing hemicelluloses associated with hardwood and softwood pulps', *Tappi*, **41**, 12 (1958) 803-810.
- 228 - Isogai, A., Ishizu, A., Nakano, J., 'Residual lignin in unbleached kraft pulp. Part2', *J. Wood Chem. Technol.*, **7**, 4 (1987) 463-484.
- 229 - Vanchinathan, S., Krishnagopalan, G.A., 'Kraft delignification kinetics based on liquor analysis', *Tappi, J.*, **78**, 3 (1995) 127-132.
- 230 - Rekunen, S., Jutila, E., Lahteenmaki, E., Lonnberg, B., Virkola, N.-E., 'Examination of rection kinetics in kraft cooking', *Paperi ja Puu*, **62**, 2 (1980) 80-90.
- 231 - Mirams, S., Nguyen, K.L., 'Application of predictive kinetic models in eucalypt kraft pulping' in Proc. TAPPI Intl. Pan Pacific Conf. (1994) 73-82.
- 232 - Gustafson, R.R., Sleicher, C.A., McKean, W.T., Finlayson, B.A., 'Theoretical model of the kraft pulping process' *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **22** (1983) 87-96.
- 233 - Axegård, P., Wikén, J.-E., 'Delignification studies-factors affecting the amount of residual lignin', *Svensk Papperstd.*, **86**, 15 (1983) R178-184.
- 234 - Garland, C.O., James, F.C., Nelson, P.J., Wallis, A.F.A., 'A study of the delignification of *Eucalyptus regans*, *E. diversicolor*, *E. marginata* and *E.tetradonta* woods', *Appita*, **39**, 5 (1986) 369-373.
- 235 - Olm, L., Tistad, G., 'Kinetics of the initial stage of kraft pulping', *Svensk Papperstd.*, **82**, 15 (1979) 458-464.
- 236 - Kerr, A.J., Uprichard, J.M., 'The kinetics of kraft pulping-refinement of a mathematical model', *Appita*, **30**, 1 (1976) 48-54.
- 237 - Lindgren, C.T., Lindström, M.E., 'The kinetics of residual delignification and factors affecting the amount of residual lignin during kraft pulping', *J. Pulp Paper Sci.*, **22**, 8 (1996) J290-295.
- 238 - Clarke, F.R., 'A kraft delignification model and its use in production optimization' *Pulp paper Canada*, **88** (1987) 6-10.
- 239 - Pekkala, O., 'Effects of prolonged cooking on delignification and pulp properties studied by flow-through kraft cooking and its modifications' in Proc. Intl. Symp. Wood Pulping Chem., Raleigh (1989) 255-261.
- 240 - Lémon, S., Teder, A., 'Kinetics of the delignification in kraft pulping. I. Bulk delignification of pine', *Svensk Papperstd.*, **76**, 11 (1973) 407-414.
- 241 - Magalhães, S.F.L., Bastos, M.J.T., Simões, R.M.S., Castro, J.A.A.M., 'Mass transfer of inorganic chemicals in wood chips during the impregnation stage of kraft cooking, in Proc. 7<sup>th</sup> Int. Chem. Eng. Conf. Chempor'98, Lisboa (1998) 1271-1278.
- 242 - Christensen, T., Albright, L.F., Williams, T.J., 'A mathematical model of the kraft pulping process' - vol.I, Report n°129, Purdue University (1982).
- 243 - Smith, C.C., Williams, T.J., 'Mathematical modelling, simulation and control of the operation of a Kamyr continuous digester for the kraft process' Report n°64, Purdue University (1974).
- 244 - Gellerstedt, G., Pranda, J., Lindfors, E.-L., 'Structural and molecular properties of residual birch kraft lignins', *J. Wood Chem. Technol.*, **14**, 4 (1994) 467-482.
- 245 - Jiang, J., Chang, H., Bhattacharjee, S.S., Kwoh, D.L.W., 'Characterization of residual lignin isolated from unbleached and semibleached softwood kraft pulps' *J. Wood Chem. Technol.*, **7**, 1 (1987) 81-96.
- 246 - Karlsson, O., Westermark, U., 'Evidence for chemical bonds between lignin and cellulose in kraft pulps', *J. Pulp Paper Sci.*, **22**, 10 (1996) J397-J401.

- 247 - Eriksson, O., Lindgren, B.O., 'About the linkage between lignin and hemicellulose in wood', *Svensk. Papperstid.*, **80**, 2 (1977) 59-63.
- 248 - Eriksson, O., Goring, D.A.I., 'Structural studies on the chemical bonds between lignins and carbohydrates in spruce wood', *Wood Sci. Technol.*, **14** (1980) 267-279.
- 249 - Taneda, H., Nakano, J., Hosoya, S., Chang, H-M., 'Stability of  $\alpha$ -ether type model compounds during chemical pulping processes', *J. Wood Chem. Technol.*, **7**, 4 (1987) 485-498.
- 250 - Bujanovic, B., Sipila, J., Janezic, T.S., Brunow, G., Hortling, B., 'Investigations concerning poplar (*Populus robusta*) kraft pulping', in Proc. 5<sup>th</sup> European Workshop Lignocellulosics Pulp, Aveiro, Portugal (1998) 121-124.
- 251 - Joseleau, J.-P., Gancet, C., 'Selective degradations of the lignin-carbohydrate complex from aspen wood', *Svensk. Papperstid.*, **84**, 15 (1981) R123-R127.
- 252 - Hortling, B., Tamminen, T., Turunen, E., 'Structures and carbohydrate composition of kraft pulp residual lignin fractions of different molar masses', in Proc. 9<sup>th</sup> Intl. Symp. Wood Pulping Chem., Montréal (1997) B6-1/4.
- 253 - Karlsson, O., Westermark, U., 'Condensation reactions between wood polymers during kraft pulping', in Proc. Tappi Pulping Conf., Tappi Press, Atlanta (1994) 1-4.
- 254 - Paice, M.G., Bernier, R., Jurasek, L., 'Viscosity-enhancing bleaching of hardwood kraft pulp with xylanase from a cloned gene', *Biot. Bioeng.*, **32** (1988) 235-239.
- 255 - Daneault, C., Leduc, C., Valade, J.L., 'The use of xylanases in kraft pulp bleaching: a review', *Tappi*, **77**, 6 (1994) 125-131.
- 256 - Baptista, C., Belgacem, M.N., Duarte, A.P., 'Comparative study of kraft lignin of *Pinus pinaster* as obtained by batch and flow-through reactors', in Proc. 5<sup>th</sup> European Workshop Lignocellulosics Pulp, Aveiro, Portugal (1998) 369-372.
- 257 - Froass, M.P., Ragauskas, A.J. e Jiang, J., 'Chemical structure of residual lignin from kraft pulps', *J. Wood Chem. Technol.*, **16**, 4 (1996) 347-365.
- 258 - Kumar, K.R., Chang, H., Jameel, H., 'Effect of pulping conditions on the bleachability of hardwoods', in Proc. TAPPI Pulping Conf., Chicago, Tappi Press, Atlanta (1995) 539-551.
- 259 - Garcia Hortal, J.A.G, Vidal Lluçia, T., Colom Pastor, J.F. 'Blanqueo de pastas en la industria papelera' Universidad Politecnica de Cataluna, Barcelona (1984).
- 260 - McDonough, T.J., 'Recent advances in bleached chemical pulp manufacturing technology. Part 1: Extended delignification, oxygen delignification, enzyme applications and ECF and TCF bleaching', *Tappi J.*, **78**, 3 (1995) 55-62.
- 261 - Brage, C., Eriksson, T., Gierer, J., 'Reactions of chlorine dioxide with lignins in unbleached pulps - part I', *Holzforschung*, **45**, 1 (1991) 23-30; part II, *Holzforschung*, **45**, 2 (1991) 147-152.
- 262 - Jäkärä, J., Parén, A., 'The use of peracetic acid in ECF bleaching of kraft pulp to high brightness', in Proc. 51<sup>st</sup> Appita Annual General Conf. (1997) 363-367.
- 263 - Brellid, H., Friberg, T., Simonson, R., 'TCF bleaching of softwood kraft pulp. Part2. Reducing the need for chelating agent in hydrogen peroxide bleaching of softwood kraft pulp' *Nordic Pulp Paper Res. J.*, **11**, 2 (1996) 105-108.
- 264 - Allison, R.W., Clark, T.A., Ellis, M.J., 'Process effects on the response of softwood kraft pulp to enzyme assisted bleaching', *Appita*, **48**, 3 (1995) 201-206.
- 265 - Mörck, R., Reimann, A., Dahlman, O., 'Studies on high molecular weight effluent materials from TCF-bleaching of softwood and hardwood kraft pulps' in Proc. 8<sup>th</sup> Int. Symp. Wood Pulping Chem., Helsinki (1995) 737-744.
- 266 - Wang, H.H., Hunt, K., Wearing, J.T., 'Residual lignin distribution in bleached kraft pulp fibres' in Proc. 9<sup>th</sup> Int. Symp. Wood Pulping Chem., Montréal (1997) L1(1-6).

- 267 - Torngren, A., Gellerstedt, G., 'The nature of organic bound chlorine from ECF-bleaching found in kraft pulp' in Proc. 9<sup>th</sup> Intl. Symp. Wood Pulp. Chem., Montréal (1997) M2/1-4.
- 268 - Lachenal, D., Fernandes, J.C., Froment, P., 'Behaviour of residual lignin in kraft pulp during bleaching', *J. Pulp Paper Sci.*, **21**, 5 (1995) J173-J177.
- 269 - Parthasarathy, V.R., Klein, R., Sundaran, V.S.M., Jameel, H., Gratzl, J.S., 'Hydrogen-peroxide-reinforced oxygen delignification of southern pine kraft pulp and short sequence bleaching' *Tappi J.*, **73**, 7 (1990) 177-187.
- 270 - Yang, J.L., Lou, G., Eriksson, K-E.L., 'The impact of xylanase on bleaching of kraft pulps', *Tappi*, **75**, 12 (1992) 95-101.
- 271 - Christien, C., Hoyos, M., Santos, C.A.S.A., 'Eucalyptus kraft pulps', *Revue ATIP*, **45**, 4 (1991) 128-133.
- 272 - Voss, R.H., Wearing, J.T. e Wong, A., 'Effect of hardwood chlorination conditions on the formation of toxic chlorinated compounds', *Tappi*, **64**, 3 (1981) 167-170.
- 273 - McDonough, T.J., Rawat, N. e Turner, M., 'ECF bleachability of softwood kraft pulps made with different effective alkali charges', in Proc. 51<sup>st</sup> Appita Annual General Conf. (1997) 255-260.
- 274 - McDonough, T.J., 'Brightness development in the final ClO<sub>2</sub> stages of an ECF kraft pulp bleaching sequence: Modelling and effects of pulping conditions', in Proc. TAPPI Pulping Conf., TAPPI Press, Atlanta (1996) 201-205.
- 275 - Dahlman, O.B., Reimann, A.K., Stromberg, L.M., Mörck, R.E., 'High-molecular-weight effluent materials from modern ECF and TCF bleaching', *Tappi J.*, **78**, 12 (1995) 99-109.
- 276 - Simões, R.M.S., 'Branqueamento de pastas kraft com ozono: estudos de transferência de massa e de cinética química' Tese de Doutorado, Universidade da Beira Interior, Covilhã (1997).
- 277 - Reeve, D.W., Welshar, K.M., 'Chlorine dioxide delignification - Process variables', in Proc. Tappi Pulping Conf. (1990) 837-841.
- 278 - Basta, J., Andersson, L. Blom, C., Forsström, A., Wäne, G., Johansson, N-G., 'New and Improved possibilities in D100 bleaching' in Proc. Tappi Pulping Conf., Boston (1992) 547-553.
- 279 - Chandranupap, P., Nguyen, K.L., 'Kinetics of chlorine dioxide delignification' in Proc. 51<sup>st</sup> Appita Annual General Conference (1997) 351-356.
- 280 - Saltin, G., Edwards, L., 'A new kinetic model of chlorine and chlorine dioxide bleaching', in Proc. Tappi Int. Environmental Conf., Oregon (1994) 553-564.
- 281 - Savoi, M., Tessier, P., 'A mathematical model for chlorine dioxide delignification', *Tappi J.*, **80**, 6 (1997) 145-153.
- 282 - Ljunggren, S., Gidnert, E.B., Kolar, J., 'Chlorine dioxide bleaching with a two-step low-to-high pH profile', *Tappi J.*, **79**, 12 (1996) 152-160.
- 283 - Ni, Y., Kubes, G.J., Van Heiningen, A.R.P., 'Mechanism of chlorate formation during bleaching of kraft pulp with chlorine dioxide' *J. Pulp Paper Sci.*, **19**, 1 (1993) J1-J6.
- 284 - Gunnarsson, P-I., Ljunggren, S., 'Formation of chlorinated organic material and chlorate during chlorine dioxide prebleaching of kraft pulp: effects of sodium chloride, charge of chlorine dioxide and pH' *J. Pulp Paper Sci.*, **22**, 12 (1996) J457-463.
- 285 - Evtuguin, D.V., Paulino, P.D., Pascoal Neto, C., Carvalho, A.P., 'Study on residual lignin structure and extractives in eucalyptus kraft pulps with different bleachabilities' in Proc. 5<sup>th</sup> Eur. Workshop Lignocellulosics Pulp, Aveiro (1998) 401-404.

- 286 - Lindström, T., 'Chemical factors affecting the behaviour of fibres during papermaking' *Nordic Pulp and Paper Res. J.*, **7**, 4 (1992) 181-192.
- 287 - Agarwal, N., Gustafson, R., 'Effect of carbohydrate degradation on zero-span tensile strength', *Tappi J.*, **78**, 1 (1995) 97-100.
- 288 - Genco, J.M., Medhora, H.K., Busayasakul, N., 'Hemicellulose retention during kraft pulping', TAPPI Pulping Conference, Seattle (1989) 585-605.
- 289 - Leopold, B., 'Chemical composition and physical properties of wood fibers', *Tappi*, **44**, 3 (1961) 230-240.
- 290 - Dahlman, O., Rydlund, A., Lindquist, A., 'Characterization of carbohydrates from chemical pulps using capillary electrophoresis and MALDI-TOF-MS', in Proc. 9<sup>th</sup> Intl. Symp. Wood Pulp. Chem., Montréal (1997) L5.1-L5.4.
- 291 - Oksanen, T., Buchert, J., Viikari, L., 'The role of hemicelluloses in the hornification of bleached kraft pulps' *Holzforschung*, **51** (1997) 355-360.
- 292 - Chirat, C., La Chapelle, V., Lachenal, D., 'Heat and light induced brightness reversion of bleached chemical pulps. Effect of oxidized groups', in Proc. 5<sup>th</sup> European Workshop Lignocellulosics Pulp, Aveiro, Portugal (1998) 551-554.
- 293 - Zou, X, Gurnagul, N., 'The role of lignin in the mechanical permanence of paper: part II. Effect of acid groups', *J. Wood Chem. Techn.*, **15**, 2 (1995) 247-262.
- 294 - Barzyk, D., Page, D. H., Ragauskas, A., 'Carboxylic acid groups and fibre bonding', in Proc. 11<sup>th</sup> Fundamental Research Symp., Cambridge (1997) 893-907.
- 295 - Barzyk, D., Page, D. H., Ragauskas, A., 'Acidic group Topochemistry and fibre-to-fibre specific bond strength' *J. Pulp Paper Sci.*, **23**, 2 (1997) J59-J61.
- 296 - Tamminen, T., Hortling, B., Kleen, M., Jousimaa, T., 'Analysis of fiber surface material mechanically separated from spruce kraft pulp', in Proc. 5<sup>th</sup> European Workshop Lignocellulosics Pulp, Aveiro, Portugal (1998) 241-244.
- 297 - Mustrantan, A., Koljonen, K., Holmbom, B., Stenius, P., Buchert, J., 'Characterization of the surface chemistry of PGW spruce pulps', in Proc. 5<sup>th</sup> European Workshop Lignocellulosics Pulp, Aveiro, Portugal (1998) 11-14.
- 298 - Wilkes, J., 'The influence of rate of growth on the density and heartwood extractives content of eucalypt species', *Wood Sci. Technol.*, **18** (1984) 113-120.
- 299 - Browning, B.L., 'Methods of wood chemistry', Interscience Publishers, N.Y., vol II (1967).
- 300 - Wilson, W.K., Mandel, J., 'Determination of pentosans. Interlaboratory comparison of the aniline acetate, orcinol and bromination methods', *Tappi*, **43**, 12 (1960) 998-1006.
- 301 - Johansson, A., 'The determination of pentosan', *Svensk Papperstidning*, **55**, 21 (1952) 820-828.
- 302 - Jones, H.L., 'The determination of pentosans by ultraviolet absorption spectrophotometry', *Tappi*, **44**, 10 (1961) 745-747.
- 303 - Effland, M.J., 'Modified procedure to determine acid-insoluble lignin in wood and pulp', *Tappi*, **60**, 10 (1977) 143.
- 304 - Schöning, A.G., Johansson, G., 'Colorimetric determination of acid-soluble lignin in semichemical bisulfite pulps and in some woods and plants', *Svensk Papperstidn.*, **68**, 18 (1965) 607-613.
- 305 - Bland, D.E., Menshun, M., 'Determination of total lignin and polyphenol in eucalypt woods', *Appita*, **25**, 2 (1971) 110-115.
- 306 - Sjöström, E., Enström, B., 'Characterization of acidic polysaccharides isolated from different pulps', *Tappi*, **50**, 1 (1967) 32-36.

- 307 - Blumenkrantz, N., Ashoe-Hansen, G., 'New method for quantitative determination of uronic acids', *Anal. Biochem.*, **54** (1973) 484-489.
- 308 - Yokota, S., Wong, K.k.y., Saddler, J.N., Reid, I.D., 'Molecular weight distribution of xylan/lignin mixtures from kraft pulps', *Pulp Paper Canada*, **96**, 4 (1995) 39-41.
- 309 - Navas, A.N., Pastor, J.F.C., 'Teneur en hemicelluloses des pâtes-influence de l'extraction alcaline' *Revue ATIP*, **34**, 2 (1980) 67-80.
- 310 - Cao, B., Tschirner, U., Ramaswamy, S., Webb, A., 'A rapid modified gas chromatographic method for carbohydrate analysis of wood pulps' *Tappi J.*, **80**, 9 (1997) 193-197.
- 311 - Pettersen, R.C., Schwandt, V.H., 'Wood sugar analysis by anion chromatography', *J. Wood Chem. Technol.*, **11**, 4 (1991) 495-501.
- 312 - Laver, M.L., Wilson, K.P., 'Determination of carbohydrates in wood pulp products', *Tappi J.*, **76**, 6 (1993) 155-159.
- 313 - Kaar, W.E., Cool, L.G., Merriman, M.M., Brink, D.L., 'The complete analysis of wood polysaccharides using HPLC', *J. Wood Chem. Technol.*, **11**, 4 (1991) 447-463.
- 314 - Sjöström, E., Haglund, P., Janson, J., 'Quantitative determination of carbohydrates in cellulosic materials by gas-liquid chromatography', *Svensk Papperstidn.*, **69**, 11 (1966) 381-385.
- 315 - Hoebler, C., Barry, J.L., David, A., Delort-Laval, J., 'Rapid acid hydrolysis of plant cell wall polysaccharides and simplified quantitative determination of their neutral monosaccharides by gas-liquid chromatography', *J. Agric. Food Chem.*, **37** (1989) 360-367.
- 316 - Suzuki, M., Sakamoto, R., Aoyagi, T., 'Rapid carbohydrate analysis of wood pulps by ion chromatography', *Tappi*, **78**, 7 (1995) 174-177.
- 317 - Enghyst, H.N., Cummings, J.H., 'Simplified method for the measurement of total non-starch polysaccharides by gas-liquid chromatography of constituent sugars as alditol acetates', *Analyst*, **109** (1989) 937-942.
- 318 - Theander, O., Westerlund, E.A., 'Studies on dietary fiber. 3. Improved procedures for analysis of dietary fiber', *J. Agric. Food Chem.*, **34** 2 (1986) 330-336.
- 319 - Barton, F.E., Windham, W.R., Himmelsbach, D.S., 'Analysis of neutral sugar hydrolysates of forage cell walls by high-pressure liquid chromatography', *J. Agric. Food Chem.*, **30** (1982) 1119-1123.
- 320 - Fengel, D., Wegener, G., 'Hydrolysis of polysaccharides with TFA and its application to rapid wood and pulp analysis', in *'Hydrolysis of cellulose: Mechanisms of enzymatic and acid catalysis'*, Brown, R.D., Jurasek, L. (eds), N.Y. (1980) 145-158.
- 321 - Paice, M.G., Jurasek, L., Desrochers, M., 'Simplified analysis of wood sugars', *Tappi*, **65**, 7 (1982) 103-106.
- 322 - Albersheim, P., Nevins, D.J., English, P.D., Karr, A., 'A method for the analysis of sugars in plant cell-wall polysaccharides by gas-liquid chromatography', *Carbohydr. Res.*, **5** (1967) 340-345.
- 323 - Garleb, K.A., Bourquin, L.D., Fahey, G.C., 'Neutral monosaccharide composition of various fibrous substrates: a comparison of hydrolytic procedures and use of anion-exchange high performance liquid chromatography with pulsed amperometric detection of monosaccharides', *J. Agric. Food Chem.*, **37** (1989) 1287-1293.
- 324 - Selvendran, R.R., March, J.F. and Ring, S.E., 'Determination of aldoses and uronic acid content of vegetable fiber', *Analytical Biochem.*, **96** (1979) 282-292.
- 325 - Crowell, E.P., Burnett, B.B., 'Determination of the carbohydrate composition of wood pulps by gas chromatography of the alditol acetates', *Analytical Chem.*, **39**, 1 (1967) 121-124.

- 326 - Blakeney, A.B., Harris, P.J., Henry, R.J., Stone, B.A., 'A simple and rapid determination of alditol acetates for monosaccharide analysis' *Carbohydrate Res.*, **113** (1983) 291-299.
- 327 - Sundberg, A., Sundberg, K., Lillandt, C., Holmbom, B., 'Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulps fibres by acid methanolysis and gas chromatography' *Nordic Pulp Paper Res. J.*, **11**, 4 (1996) 216-219.
- 328 - Grace, T.M., Sachs, D.G., Grady, H.J., 'Determination of the inorganic composition of alkaline black liquors', *Tappi*, **60**, 4 (1977) 122-125.
- 329 - Liaw, S.J., Krishnagopalan, G.A., 'On-line Measurement of sulfide and alkali concentrations during kraft pulping', *Tappi J.*, **75**, 9 (1992) 219-224.
- 330 - Paulonis, M.A., Krishnagopalan, A., 'Kraft liquor alkali analysis using in-situ conductivity sensor', *Tappi J.*, **73**, 6 (1990) 205-211.
- 331 - Hinrichs, D.D., 'The effect of kraft pulping variables on delignification' *Tappi*, **50**, 4 (1967) 173-175.
- 332 - Saleiro, S. '*Estudo da influência do índice de sulfureto na branqueabilidade de pastas kraft de E. globulus*' Trabalho de Seminário, Departamento de Engenharia Química, Coimbra (1997).
- 333 - Raymond, C.A., Banham, P., MacDonald, A.C., '*Within tree variation and genetic control of basic density fibre length and coarseness in Eucalyptus regnans in Tasmania*', in Proc. 51<sup>st</sup> Appita Annual General Conf. (1997) 131-139.
- 334 - Wilkes, J., Abbott, D., 'Influence of the rate of tree growth on the anatomy of eucalypt species', *Appita*, **37**, 3 (1983) 231-232.
- 335 - Kubes, G.J., Garner, B.C., Bolker, H.I., 'Bleached kraft pulp from mixed hardwoods from the Ivory Coast forests' *Svensk Papperst.*, **82**, 7 (1979) 196-201.
- 336 - Zaman, A.A., Fricke, A.L., 'Effect of pulping variables on enthalpy of kraft black liquors:empirical predictive models', *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35** (1996) 2438-2443.
- 337 - Wilder, H.D., Daleski, E.J.Jr., 'Delignification rate studies. Part II of a series on kraft pulping kinetics', *Appita*, **48**, 5 (1995) 293-297.
- 338 - Tasman, J.E., 'Kraft pulping behaviour of canadian wood species' *Transactions Techn. Sect. (Can. Pulp Pap. Assoc.)* **6**, 1 (1980) 19-24.
- 339 - Tasman, J.E., 'Kraft delignification models' *Tappi*, **64**, 3 (1981) 175-176.
- 340 - Ferreira, P.J., Carvalho, M.G., Martins, A.A., Figueiredo, M.M., 'Efeito das variáveis de cozimento na refinação de pastas de E. globulus nacional - avaliação das propriedades papeleiras', Chempor'98 - 7<sup>th</sup> Intl. Chem. Eng. Conf., Lisboa (1998) 353-360.
- 341 - Bäckström, M., Hägglund, M., Olm, L., 'Effect of cooking temperature during extended delignification-selectivity, strength properties and TCF bleachability', *Paperi ja Puu - Paper and Timber*, **78**, 6-7 (1996) 392-397.
- 342 - Petinarakis, J., Wilkie, K.C.B., 'Degradation of the polysaccharides in the woods of two provenances of *Pinus contorta* during kraft pulping' *Holzforschung*, **50**, 3 (1996) 201-207.
- 343 - Swerin, A., Wågberg, L., 'Size-exclusion chromatography for characterization of cationic polyelectrolytes used in papermaking' *Nordic Pulp Paper Res. J.*, **9**, 1 (1994) 18-25.
- 344 - Robert, D.R., Bardet, M., Gellerstedt, G., 'Structural changes in lignin during kraft cooking. Part 3. On the structure of dissolved lignins', *J. Wood Chem. Technol.* **4**, 3 (1984) 239-263.
- 345 - Hatton, J.V., 'The potential of process control in kraft pulping of hardwood relative to softwood' *Tappi*, **59**, 8 (1976) 48-50.
- 346 - Charlet, P., Lenon, G., Loseleau, B., Chareyre, P., '*Analysis of extractives from different wood species*', in Proc.9th Intl. Symp. Wood Pulping Chem., Montréal (1997) I5(1-4).

- 347 - Jeffery, G.H., Bassett, J., Mendham, J., Denney, R.C., 'Vogel – Análise Química Quantitativa' Macedo, H. (trad.) 5ª ed. Ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro (1992)
- 348 - Martin, G.E., 'The hydrolysis of sodium sulphide in mixtures with sodium hydroxide' *Tappi*, **33**, 2 (1950) 84-91.
- 349 - Cardwell, R.D. e Cundall, S.B., 'The effect of pulping process variables on pulp characteristics and physical properties' *Appita*, **29**, 5 (1976) 349-355.
- 350 - Smith, E.D., Rogers, L.N., 'Determination of pentosans in highly purified wood pulps', *Anal. Chem.*, **25**, 6 (1953) 931-933.
- 351 - Swan, B., 'Isolation of acid soluble lignin from the Klason lignin determination', *Svensk Papperstidn.*, **68**, 22 (1965) 791-795.
- 352 - Kaar, W.E., Brink, D.L., 'Simplified analysis of acid soluble lignin', *J. Wood Chem. Technol.*, **11**, 4 (1991) 465-477.
- 353 - Iiyama, K., Wallis, A.F.A., 'Spectrophotometric determination of lignin in polyphenol-containing eucalyptus woods by the acetyl bromide method', *Appita*, **41**, 6 (1988) 442-446.
- 354 - Iiyama, K., Wallis, A.F.A., 'An improved acetyl bromide procedure for determining lignin in woods and wood pulps', *Wood Sci. Technol.*, **22** (1988) 271-280.
- 355 - Selvendran, R.R., DuPont, M.S., 'Simplified Methods for the preparation and analysis of dietary fibre', *J. Sci. Food Agric.*, **31** (1980) 1173-1182.
- 356 - O'Neill, M.A., Selvendran, R.R., 'Methylation analysis of cell-wall material from parenchymatous tissues of *Phaseolus vulgaris* and *Phaseolus coccineus*', *Carbohydrate Res.*, **79** (1980) 115-124.
- 357 - Ahmed, A.E.R., Labavitch, J.M., 'A simplified method for accurate determination of cell wall uronide content', *J. Food Biochem.*, **1** (1977) 361-365.
- 358 - Scott, R.W., 'Colorimetric determination of hexuronic acids in plant materials', *Anal. Chem.* **51**, 7 (1979) 936-941.
- 359 - Filisetti-Cozzi, T.M.C.C., Carpita, N.C., 'Measurement of uronic acids without interference from neutral sugars', *Anal. Biochem.*, **197** (1991) 157-162.
- 360 - Lindquist, A., Rydlund, A., Dahlman, O., 'Selective determination of acidic carbohydrates using capillary electrophoresis', in Proc.9th Intl. Symp. Wood Pulp. Chem., Montréal (1997) 22(1-4).
- 361 - Tenkanen, M., Hausalo, T., Siika-aho, M., Buchert, J., Viikari, L., 'Use of enzymes in combination with anion exchange chromatography in the analysis of carbohydrate composition of kraft pulps' in Proc. 8<sup>th</sup> Intl. Symp. Wood Pulping Chem., vol3, Helsinki (1995) 189-194.
- 362 - Wetzel, F.H., Martin, A.F., Elliott, J.H., 'Variable shear viscometers for cellulose intrinsic viscosity determination' *Tappi*, **36**, 12 (1953) 564-571.
- 363 - Martin, A.F., 'Toward a referee viscosity method for cellulose', *Tappi*, **34**, 8 (1951) 363-366.
- 364 - Obst, J.R., 'Kinetics of kraft pulping of a middle-lamella-enriched fraction of *Loblolly pine*', *Tappi J.*, **68**, 2 (1985) 100-104.
- 365 - Draper, N.R., Smith, H., 'Applied regression analysis' 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1981).
- 366 - Guimarães, R.C., Cabral, J.S., 'Estatística', McGraw-Hill, Lisboa (1997).
- 367 - Adams, M.J., *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*, RSC Analytical Spectroscopy Monographs Series, Barnett N. (ed.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, cap1 e 6 (1995).
- 368 - 'Statística for windows' 2<sup>nd</sup> ed., Manual de Utilização, Statsoft Inc.(1995).



## APÊNDICE I

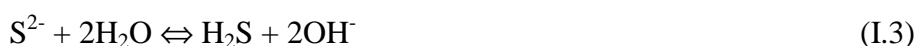
### Terminologia Adoptada na Caracterização de um Licor *Kraft*

A caracterização de um licor *kraft* tem uma terminologia própria que é frequentemente expressa de diferentes maneiras nos diversos países produtores de pasta, pelo que se considera relevante apresentar aqui as principais espécies químicas que o constituem e algumas das definições dos termos que serão mais utilizados neste trabalho.

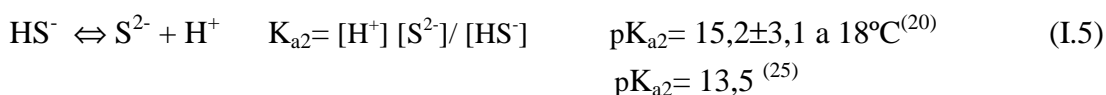
Um licor *kraft* é constituído principalmente por hidróxido, sulfureto e carbonato, todos de sódio, sendo os dois primeiros os reagentes activos. A concentração destes reagentes é geralmente determinada por titulação com ácido clorídrico aferido não sendo possível distinguir a proveniência exacta do ião  $\text{OH}^-$  titulado. Sendo o hidróxido de sódio e o sulfureto de sódio electrólitos fortes encontram-se, em solução aquosa, completamente dissociados nos iões  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{S}^{2-}$ . Adicionalmente, o ião  $\text{S}^{2-}$  pode hidrolisar-se segundo os seguintes equilíbrios:



podendo escrever-se a reacção de hidrólise total como segue:

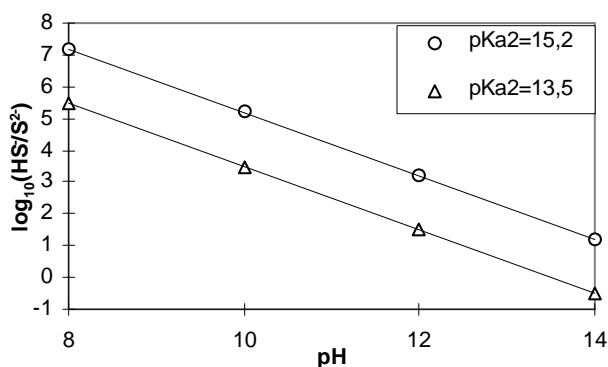


As constantes de equilíbrio  $K_{b1}$  e  $K_{b2}$  estão relacionadas com as constantes de equilíbrio da dissociação primária e secundária do sulfureto de hidrogénio,  $K_{a1}$  e  $K_{a2}$ , através do produto iónico da água  $K_w$  ( $K_b = K_w / K_a$ ), de acordo com os seguintes equilíbrios:



Visto que os iões  $\text{H}^+$  participam nestes equilíbrios, o grau de dissociação depende do pH. Do mesmo modo, o grau de hidrólise dos iões  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{HS}^-$  depende da concentração de  $\text{OH}^-$ , podendo esta variar, quer entre licores, quer no decurso do cozimento à medida que o ião  $\text{OH}^-$  vai sendo consumido. Além disso, a força iónica de um licor *kraft* e a temperatura de cozimento afectam as constantes de equilíbrio. Assim, a importância relativa de  $\text{S}^{2-}$  e de  $\text{HS}^-$  pode ser alterada à medida que o pH e a temperatura do licor varia. No que respeita ao

equilíbrio descrito pela Eq. (I4), e supondo que  $pK_{a1} = 7,0$ , o valor de pH para o qual  $[HS^-] = [H_2S]$  é 7, isto é, a este pH metade das moléculas de  $H_2S$  estão ionizadas. Na gama de pH utilizada no processo *kraft* (geralmente 11 a 14) a formação de  $H_2S$  é, portanto, insignificante – corresponderá a  $10^{-4}$  a  $10^{-7}[HS^-]$ . Relativamente a  $pK_{a2}$ , não há na literatura um valor consensual razão porque não é conhecido com rigor o grau de hidrólise do ião  $S^{2-}$ . Na figura I.1 encontra-se ilustrada a variação da relação entre as quantidades molares dos iões  $HS^-$  e  $S^{2-}$ , em função do pH, utilizando os valores mínimo e máximo que se encontram na literatura para  $pK_{a2}$ . Tendo em conta os valores apresentados nesta figura e sabendo que o pH inicial de um licor branco é próximo de 14, pode supor-se que o grau de conversão do ião  $S^{2-}$  a  $HS^-$  e  $OH^-$  não será elevado, o que de facto tem sido confirmado nalguns trabalhos<sup>(348)</sup>. No entanto,



**Figura I.1** - Variação da razão molar dos iões  $HS^-$  e  $S^{2-}$ , com o pH, tendo por base os diferentes valores encontrados na literatura para  $pK_{a2}$ .

devido ao rápido consumo de carga alcalina na reacção com os componentes da madeira nos instantes iniciais do cozimento, o equilíbrio expresso pela Eq. I.1 desloca-se para a direita<sup>(18,25)</sup>, fazendo com que a extensão da hidrólise aumente no decurso do cozimento. O desconhecimento do grau da hidrólise de  $S^{2-}$  dificulta naturalmente a determinação da concentração das diferentes espécies químicas no licor.

No que diz respeito ao carbonato de sódio, e apesar de este poder sofrer hidrólise semelhante à do sulfureto de sódio, os  $pK_a$  são baixos comparativamente ao pH do licor *kraft* (cerca de 6,4 e 10,3<sup>(347)</sup>), sendo insignificante a sua contribuição para a alcalinidade do licor<sup>(348)</sup>. Além do mais, é reconhecidamente um agente de deslenhificação pobre, funcionando como inerte para esse fim.

A concentração dos reagentes químicos constituintes do licor é vulgarmente expressa em massa equivalente de um composto de sódio de referência, por litro de solução. Este composto de referência tanto pode ser o hidróxido de sódio (adoptado nos países nórdicos) como o óxido de sódio\* (escola americana). Neste trabalho adoptou-se este último, sendo as concentrações das diferentes espécies químicas expressas em g/l como Na<sub>2</sub>O. A tabela I.1 apresenta os respectivos factores de conversão para as massas de alguns dos compostos presentes no licor de cozimento.

**Tabela I.1** - Factores de conversão para as massas de alguns compostos químicos presentes no licor de cozimento<sup>(20)</sup>.

Composto Químico	Fórmula química	Peso Molecular	Equivalente grama	Factor para converter a massa de composto em massa equivalente de Na <sub>2</sub> O	Factor para converter a massa equivalente de Na <sub>2</sub> O em massa do composto
(Óxido de sódio)	(Na <sub>2</sub> O)	(62,0)	(31,0)	(1,000)	(1,000)
Hidróxido de sódio	NaOH	40,0	40,0	0,775	1,290
Sulfureto de sódio	Na <sub>2</sub> S	78,0	39,0	0,795	1,258
Carbonato de sódio	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106,0	53,0	0,585	1,710

Os licores são normalmente caracterizados pela alcalinidade activa e/ou efectiva, pelo índice de sulfureto e pela actividade, cujas definições são as seguintes<sup>(20)</sup>:

**Alcalinidade activa (AA)** - soma das concentrações dos reagentes que actuam na reacção de deslenhificação

$$AA = [\text{NaOH}] + [\text{Na}_2\text{S}] \quad (\text{g/l como Na}_2\text{O}) \quad (\text{I.7})$$

**Alcalinidade efectiva (AE)** - soma da concentração de hidróxido de sódio e de metade da concentração de sulfureto de sódio

$$AE = [\text{NaOH}] + \frac{1}{2} [\text{Na}_2\text{S}] \quad (\text{g/l como Na}_2\text{O}) \quad (\text{I.8})$$

A relação percentual entre a massa de compostos de sódio activos ou efectivos e a massa de aparas designa-se, respectivamente, por

**Carga alcalina activa**

$$AA(\%) = \frac{AA_{(\text{g/l})} \times V}{W} \times 100 \quad (\text{I.9})$$

onde AA é a alcalinidade activa (Eq. I.7), V o volume de licor (em litros) e W a massa seca de aparas (expressa em gramas), e

\* A escolha deste composto como referência é arbitrária porquanto ele não é estável no licor de cozimento convertendo-se em NaOH na presença de água através da seguinte reacção: Na<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O → 2 NaOH

**Carga alcalina efectiva**

$$AE(\%) = \frac{AE_{(g/l)} \times V}{W} \times 100 \quad (I.10)$$

onde AE é a alcalinidade efectiva (Eq. I.8), V o volume de licor (em litros) e W a massa seca de aparas (expressa em gramas).

De modo análogo, a razão, expressa em percentagem, entre a massa equivalente de hidróxido de sódio ou de sulfureto de sódio e a massa seca de aparas designa-se por

**Carga de hidróxido de sódio (NA)**

$$NA(\%) = \frac{[NaOH] \times V}{W} \times 100 \quad (I.11)$$

onde [NaOH] é a concentração de hidróxido de sódio (g/l como Na<sub>2</sub>O), V o volume de licor (l) e W a massa seca de aparas (g), e

**Carga de sulfureto de sódio (SU)**

$$SU(\%) = \frac{[Na_2S] \times V}{W} \times 100 \quad (I.12)$$

onde [Na<sub>2</sub>S] é a concentração de sulfureto de sódio (g/l como Na<sub>2</sub>O), V o volume de licor (l) e W a massa seca de aparas (g).

**Índice de sulfureto ou Sulfidez (IS)** - percentagem de sulfureto de sódio relativamente à alcalinidade activa (independente do hidromódulo e das unidades com que se exprimem as concentrações)

$$IS(\%) = \frac{[Na_2S]}{[NaOH] + [Na_2S]} \times 100 \quad (I.13)$$

**Alcalinidade total titulável (AT)** - soma das concentrações de hidróxido, sulfureto e carbonato de sódio

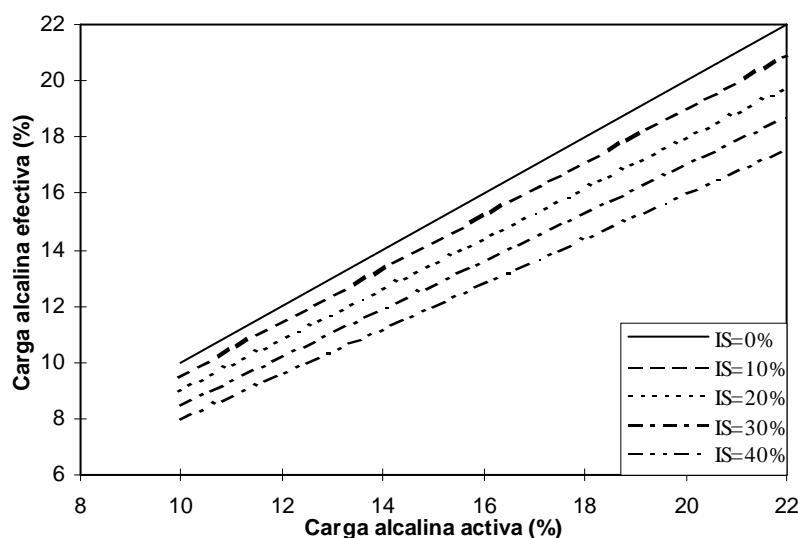
$$AT = [NaOH] + [Na_2CO_3] + [Na_2S] \quad (\text{g/l como Na}_2\text{O}) \quad (I.14)$$

**Actividade (ACT)** - relação percentual da alcalinidade activa (Eq. I.7) relativamente à alcalinidade total titulável (Eq. I.14)

$$ACT(\%) = \frac{AA}{AT} \times 100 \quad (I.15)$$

Dado que, em geral, o conteúdo de carbonato de sódio ronda os 10% relativamente ao valor da alcalinidade total, são comuns valores de actividade dos licores da ordem dos 90%<sup>(20)</sup>.

A questão de saber qual das duas alcalinidades – activa ou efectiva – representa melhor as condições reais de cozimento tem sido assunto de alguma controvérsia<sup>(19-20,27,156,174,177,232,331,349)</sup>. De facto, tendo em conta as reacções de hidrólise apresentadas, o conceito de alcalinidade activa expresso pela Eq. I.7 parece contabilizar a totalidade do ião  $\text{OH}^-$  que potencialmente se encontra disponível para o cozimento<sup>(177)</sup>, implicando portanto que a hidrólise do ião sulfureto, descrita pela Eq. I.3 é completa, com formação de 2 moles de  $\text{OH}^-$  por mole de  $\text{S}^{2-}$ . Este facto é no entanto improvável para os níveis de pH geralmente encontrados no licor negro no final do cozimento (11,5-13). Alternativamente pode adoptar-se outra abordagem mais plausível que tem a vantagem de contabilizar o efeito da soma das concentrações dos reagentes que reconhecidamente actuam na reacção de deslenhificação: o  $\text{OH}^-$ , que provém simultaneamente do hidróxido de sódio e do resultado do 1º passo de hidrólise do ião sulfureto (Eq. I.1), pressupondo que este é completo, e o  $\text{HS}^-$  proveniente desse passo. Por outro lado, o conceito de alcalinidade efectiva exprime a quantidade de  $\text{OH}^-$  realmente útil para o cozimento, pressupondo que 50% do ião sulfureto na Eq. I.3 se encontra hidrolisado, ou seja, que o 1º passo de hidrólise é completo. O gráfico da figura I.2 apresenta a equivalência entre estas alcalinidades para diferentes índices de sulfureto. Como o grau de



**Figura I.2** - Conversão entre carga alcalina activa (AA) e efectiva (AE) para diferentes índices de sulfureto (IS):  $AE = AA \cdot (100 - \frac{1}{2}IS) / 100$ .

hidrólise não é geralmente conhecido, as concentrações não podem ser calculadas com exactidão, nem a escolha do conceito que melhor se enquadra poderá ser feita. Com efeito, nalguns trabalhos<sup>(348)</sup> observou-se que o grau de hidrólise do 1º passo varia ao longo de um cozimento *kraft* entre cerca de 40 e 90%; em contrapartida, outros resultados<sup>(188)</sup> indicam que o ião  $\text{S}^{2-}$  se encontra praticamente todo hidrolisado.

## APÊNDICE II

### Caracterização Química da Madeira

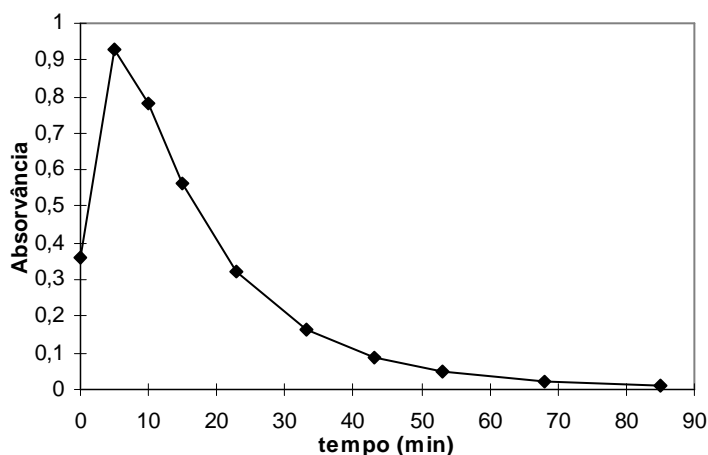
As técnicas de caracterização química das rodelas de madeira foram já descritas na secção 5.2, servindo este apêndice para completar a informação dada através da apresentação de curvas de calibração utilizadas, de estudos de repetibilidade e de alguns pormenores de ensaio, bem como a exemplificação de alguns dos cálculos efectuados. No final apresentam-se os resultados obtidos para a totalidade das características químicas determinadas na madeira.

#### PENTOSANAS

A determinação de pentosanas pelo procedimento T223 cm-84 é afectada por inúmeros factores quer na etapa da destilação (nomeadamente o tipo de amostra – pasta ou madeira – e o seu teor em pentosanas, a velocidade de destilação, o volume recolhido de destilado e a concentração do ácido clorídrico), quer na etapa do desenvolvimento de cor (tempo e temperatura na reacção do furfural com o orcinol, concentração deste e do cloreto férrico), para além do tempo de armazenamento da solução de furfural<sup>(300-301,350)</sup>. Neste trabalho foi, de facto, observada a influência de alguns destes factores e a boa repetibilidade obtida por aplicação deste método, que se pode testemunhar pelos resultados da tabela II.1, só foi conseguida com o rigoroso cumprimento das especificações referidas na norma, além de minimizar o tempo entre o final da destilação e a reacção do furfural com o orcinol e de utilizar 0,4 a 0,5g de amostra (madeira ou pasta) de modo a absorvância não ser superior a 0,5. Além disso, na etapa da destilação, a adição do ácido clorídrico, de 10 em 10 minutos, era feita de modo a arrastar os resíduos acumulados na parede do balão de destilação resultantes das inevitáveis projecções da solução em ebulição.

**Tabela II.1** - Estudos de repetibilidade do ensaio das pentosanas em diferentes amostras.

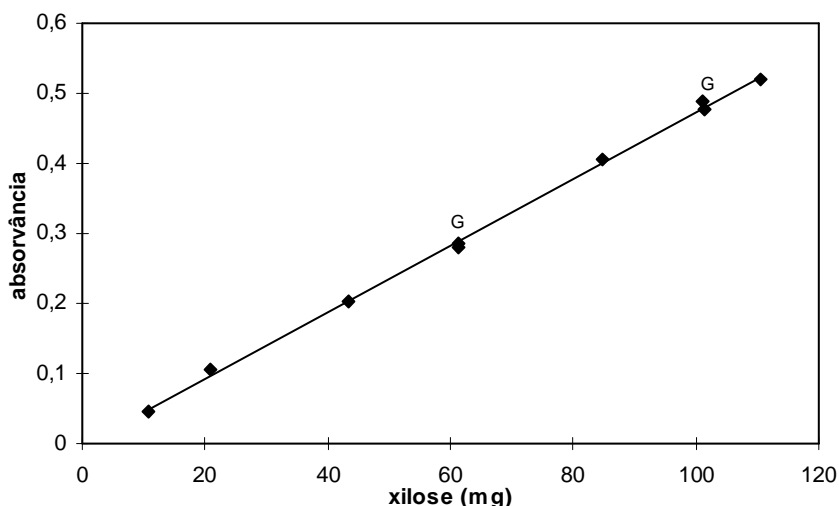
	Serradura MixIII	Serradura III2P	Celulose K-H III2B1	pasta crua E78
Pentosanas	15,4	15,2	8,2	15,9
(%de amostra	15,2	15,6	8,2	16,0
seca)	15,3	15,4	---	15,7



**Figura II.1** - Evolução da absorvância do destilado correspondente à concentração de furfural ao longo do tempo num ensaio de pentosanas (utilização de 0,5g de uma amostra de pasta crua contendo 14,4% de pentosanas e recolha de 2,5ml de destilado nos tempos especificados).

O gráfico da figura II.1 mostra a evolução típica da concentração relativa de furfural no destilado ao longo de um ensaio de pentosanas. Durante a destilação, as xilanas não são convertidas em furfural na quantidade equivalente à estequiometria da reacção (rendimento cerca de 90%)<sup>(299-301)</sup>. Além disso, a relação entre as quantidades de xilana e furfural não é constante, devido à destruição de algum furfural no decurso da destilação, variando com a quantidade de xilana presente na amostra<sup>(299,301)</sup>. A quantificação do teor de xilanas requer, assim, a construção de uma curva de calibração (Fig. II.2) obtida a partir da utilização, como amostras, de diferentes quantidades de xilose nas quais se aplicou também o mesmo procedimento que para as pentosanas (destilação seguida de reacção com orcinol). Como se pode observar na representação gráfica da figura II.2, a variação da absorvância com a quantidade de xilose mostrou ser linear de 10 até 110 mg de xilose, correspondendo a absorvâncias inferiores a cerca de 0,5 (lidas num espectrofotómetro Beckman DU-600). Acima deste valor ocorreu um desvio positivo à lei de Beer (dados não mostrados) que é possivelmente devido à diminuição da relação molar entre o orcinol e o furfural com o aumento de xilose, a qual provoca uma maior variação na absorvância por unidade de massa de xilose<sup>(301)</sup>. Sempre que era preparada uma nova solução de orcinol (utilizando reagentes com 99% de pureza, da Riedel) confirmavam-se dois pontos da curva de calibração. Para indagar sobre a possível interferência das hexoses no ensaio, também foram testadas duas misturas contendo iguais quantidades de glucose e xilose, observando-se que os valores obtidos para a absorvância se situavam sobre a curva de calibração (pontos assinalados com G no gráfico da figura II.2). Como resultado, a quantidade de xilose, em mg, pode ser determinada pela seguinte equação:

$$\text{xilose (mg)} = 0,66 + 209,7 * \text{Abs} \quad R^2=0,9985 \quad (\text{II.1})$$



**Figura II.2** - Curva de calibração utilizada nos ensaios de pentosanas:  $xil(mg) = 0,66 + 209,7 * Abs$ ,  $R^2=0,9985$ . Pontos assinalados com (G) correspondem a misturas contendo igual quantidade de glucose e xilose.

Conhecida a quantidade de xilose ( $C_5H_{10}O_5$ ), facilmente se calcula a quantidade de xilana (anidroxilose,  $C_5H_8O_4$ ) a partir de

$$xilana (mg) = xilose (mg) * 0,88 \quad (II.2)$$

pressupondo uma eficiência de 100% na etapa de hidrólise dos polímeros de xilose. Finalmente, a percentagem de pentosanas, supostamente igual à de xilanas é dada por

$$Pentosanas (\%) = 100 (massa \text{ de } xilana)/(massa \text{ seca de } pasta) \quad (II.3)$$

Na tabela II.2 apresentam-se os valores de um ensaio efectuado em duplicado numa amostra de serradura (rodela III2B).

**Tabela II.2** - Exemplificação do cálculo da percentagem de pentosanas na serradura III2B<sup>(\*)</sup>.

Amostra	Massa seca (g)	Absorvância a 630nm	Massa de xilose (mg)	Pentosanas (%)
1	0,4935	0,3618	76,5	13,6
2	0,3944	0,2870	60,8	13,6

<sup>(\*)</sup> - Aplicação das equações II.1 a II.2.

## CELULOSE K-H

A celulose Kürschner e Hoffer, obtida por tratamento da serradura com uma solução alcoólica de ácido nítrico em ebulição, contém ainda outros componentes nomeadamente



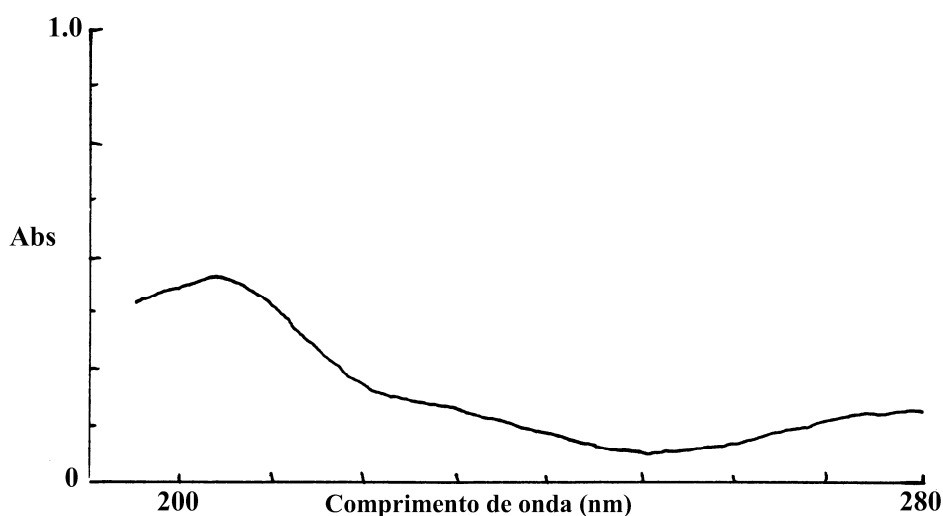
pentosanas, para além de celulose. Assim, determinou-se o teor de pentosanas em todas as amostras de celulose K-H, o qual variou entre 8 e 9%, procedendo-se depois à correcção da percentagem inicial. Em uma das amostras de celulose K-H foi também determinado o teor de lenhina Klason, para avaliar o grau de deslenhificação atingido com o tratamento ácido. A percentagem obtida foi inferior a 0,1% pelo que se pode admitir que este método elimina completamente a lenhina.

## LENHINA

O método espectrofotométrico para a quantificação da lenhina solúvel no filtrado ácido do ensaio da lenhina Klason, TAPPI UM 250, é baseado na absorção da radiação ultravioleta e na observância da lei de Beer:

$$\text{Abs} = a \cdot b \cdot C \quad (\text{II.4})$$

onde Abs é a absorvância num dado comprimento de onda,  $a$  é a absorvidade em l/(gcm), determinada empiricamente,  $b$  a espessura do meio absorvente que a luz atravessa (em geral, 1 cm) e C a concentração em g/l. A figura II.3 apresenta o espectro de absorção típico do filtrado de lenhina Klason para uma amostra de serradura de eucalipto, obtido num espectrofotómetro Beckman DU-600. Como se pode verificar, o máximo de absorção corresponde ao comprimento de onda de 205nm, razão porque este é o recomendado na literatura para a determinação da absorvância da lenhina solúvel<sup>(304,351)</sup>. A interferência dos produtos de degradação dos polissacarídeos é desprezável neste comprimento de onda se não for efectuado refluxo durante a hidrólise ácida<sup>(299)</sup>.



**Figura II.3** - Representação gráfica da absorção espectral de um filtrado obtido no ensaio de lenhina Klason a uma amostra de serradura de eucalipto.

A determinação da absorvância requer a preparação de uma solução de lenhina padrão na qual se conheça a concentração e que seja representativa da lenhina em estudo<sup>(352)</sup>. Em resultado dos diferentes modos de preparação das soluções de lenhina padrão surge na literatura uma gama alargada de valores de absorvância - 60 a 113 l/(gcm)<sup>(304,352)</sup>. O valor mais consensual, particularmente para a lenhina solúvel de *E. globulus* Labill, é de 110 l/(gcm), quando a absorvância é inferior a 0,6<sup>(111,305,351)</sup> tendo sido esse o valor adoptado neste trabalho. A quantidade de lenhina solúvel no filtrado ácido (LS), calculada em percentagem da massa seca de amostra de madeira é, então:

$$LS (\%) = Abs * V_F * V_D / (110 * V_a * W * 10) \quad (II.5)$$

onde Abs é a absorvância (Eq. II.4),  $V_F$  é o volume total de filtrado ácido,  $V_a$  é o volume amostrado deste,  $V_D$  é o volume total de filtrado ácido diluído e W é a massa seca de amostra.

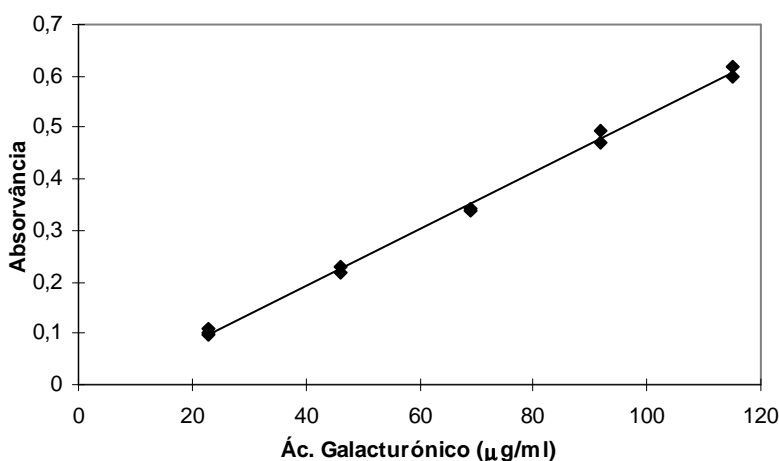
O conteúdo total de lenhina foi calculado a partir da soma da lenhina Klason obtida gravimetricamente e da lenhina solúvel obtida espectrofotometricamente. De salientar, todavia, que as cinzas da madeira são também incluídas na quantificação da lenhina Klason mas, dada a sua baixa percentagem (como se verá na tabela II.6), não se procedeu à correcção da massa do resíduo de lenhina. Por outro lado, os extractáveis também interferem na determinação da lenhina total por resistirem em parte à hidrólise ácida, ou por condensarem com a lenhina sendo em ambos os casos contabilizados como lenhina insolúvel, ou ainda pela fracção solubilizada absorver a 205 nm e ser, por isso, quantificada como lenhina solúvel<sup>(353)</sup>. Por tudo isto, a amostra na qual se pretende quantificar o teor de lenhina deve ser previamente extraída com solventes orgânicos. Contudo, parte dos polifenóis não são extraídos com os solventes neutros utilizados podendo precipitar juntamente com a lenhina resultando em valores por excesso na quantificação desta<sup>(101,110-111,305,354)</sup>. A completa eliminação dos polifenóis requer a pré-extracção da madeira com soluções alcalinas<sup>(80,101,110-111,305,353)</sup>, as quais, por seu turno, também removem uma parte da lenhina que, segundo Neto *et al.*<sup>(101)</sup>, não é estruturalmente idêntica à restante. Assim, a determinação da lenhina Klason corrigida, proposta por alguns investigadores<sup>(305)</sup>, também não parece ser um procedimento adequado<sup>(101,353)</sup>. Neto *et al.*<sup>(101)</sup> efectuaram estudos numa amostra de madeira de *E. globulus* nacional, tendo detectado para o teor da lenhina Klason 19,9% (amostra sem pré-extracção alcalina) e 17,5% (valor após a correcção proposta por Bland<sup>(111,305)</sup>). No presente trabalho, não se efectuou a pré-extracção alcalina pelo que os valores obtidos para a lenhina Klason podem estar eventualmente sobredimensionados (no máximo em 10% com base nos valores citados).

## ÁCIDOS URÓNICOS

O gráfico da figura II.4 apresenta a curva de calibração utilizada para a quantificação dos ácidos urónicos presentes nas serraduras ensaiadas. Como se pode observar nesta

representação, verificou-se uma variação linear da absorvância (Abs) com a quantidade de ácido galacturónico (Gal) quando esta variou entre 23 e 50  $\mu\text{g/ml}$ , correspondendo a absorvâncias inferiores a cerca de 0,6 (lidas num espectrofotómetro Beckman DU-600). O reagente colorimétrico tinha uma pureza de 90% (Aldrich) enquanto a do padrão era de 99% (Riedel). A correlação obtida foi:

$$\text{Gal } (\mu\text{g/ml}) = 5,0 + 181,5 * \text{Abs} \quad R^2=0,9972 \quad (\text{II.6})$$

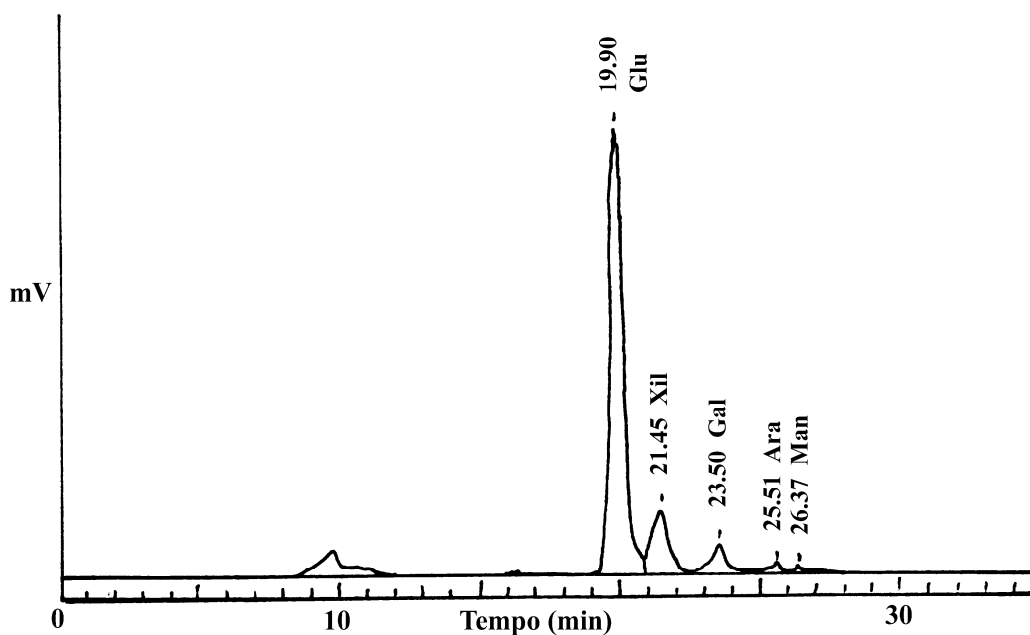


**Figura II.4** - Curva de calibração utilizada nos ensaios para a determinação dos ácidos urónicos.  $\text{Gal } (\mu\text{g/ml}) = 5,0 + 181,5 * \text{Abs}$ ,  $R^2=0,9972$ .

É de salientar que este método tem as suas limitações, nomeadamente pelo facto dos diferentes tipos de ácidos urónicos, na sua reacção com o reagente colorimétrico, poderem dar origem a cromóforos com diferentes absorvâncias, relativamente ao padrão utilizado. Na realidade, o ácido urónico que existe em maior quantidade na madeira de folhosas, com ligação glicosídica lateral às xilanas, é o ácido 4-O-metil-D-glucurónico e que, após o tratamento hidrolítico a que as amostras são sujeitas, pode estar presente sob diversas formas, como por exemplo, desmetilado, individualizado ou ligado a uma molécula de xilose<sup>(313,324,355)</sup>, tendo neste último caso elevada estabilidade em relação à hidrólise ácida, comparativamente aos oligossacarídeos neutros<sup>(54)</sup>.

## MONOSSACARÍDEOS

A figura II.5 apresenta um cromatograma de um hidrolisado de uma amostra de madeira contendo glucose, xilose, galactose, arabinose e manose. Para a identificação dos picos recorreu-se a soluções de açúcares obtidos comercialmente: D-manose, L-arabinose, D-galactose, D-xilose e D-glucose, de grau reagente, da Riedel.



**Figura II.5** - Cromatograma de um hidrolisado de serradura (árvore II5B) obtido por cromatografia líquida. Monossacarídeos identificados: Glu - glucose, Xil - xilose, Gal - galactose, Ara - arabinose e Man - manose. O primeiro pico é possivelmente um produto de reacção do reagente utilizado (TFA).

A fim de avaliar a resposta do sistema de análise por cromatografia ensaiaram-se, intercaladamente com os hidrolisados em estudo, diferentes soluções padrão contendo, cada uma, os cinco açúcares referidos. As massas injectadas variaram entre 250 e 600 $\mu$ g para a glucose, 50 a 120 $\mu$ g para a xilose, 5 a 10 $\mu$ g para a galactose, 2 a 10 $\mu$ g para a arabinose e 2 a 10 $\mu$ g para a manose. Obtiveram-se respostas lineares das áreas dos picos (A) em função da concentração C (em  $\mu$ g/ $\mu$ l), como por exemplo,

$$A = 3,00 \cdot 10^6 + 4,99 \cdot 10^4 \cdot C \quad R=0,9933, \text{ para a glucose} \quad (\text{II.7})$$

e

$$A = 7,84 \cdot 10^5 + 5,46 \cdot 10^4 \cdot C \quad R=0,9988, \text{ para a xilose} \quad (\text{II.8})$$

No entanto, como é sabido, os diversos tipos de monossacarídeos formados no decorrer da hidrólise ácida das amostras de madeira exibem diferentes estabilidades, consoante as condições operatórias a que são sujeitos. Efectivamente, pode ocorrer destruição parcial de alguns monómeros antes de se completar a hidrólise total dos oligossacarídeos da mistura original, razão pela qual as condições de hidrólise devem ser optimizadas tendo em conta a especificidade da amostra<sup>(316,323)</sup>. Esse estudo de optimização não foi efectuado no decurso deste trabalho. Contudo, duas soluções padrão, contendo glucose e xilose, foram também sujeitas à hidrólise com TFA (segundo o método descrito na secção 5.2.5, utilizando apenas a 3ª etapa: adição de 4ml de TFA mais 9ml de água seguida de 15min em ebulição sob refluxo), com o objectivo de determinar a sobrevivência de cada um destes açúcares em condições de hidrólise idênticas às utilizadas nas amostras. Assim, conhecida a massa de

partida e a área obtida para os picos, determinaram-se os rendimentos, aqui designados por factores correctivos ( $F_S$ ) que foram 0,91 para a glucose e 0,78 para a xilose (tabela II.3). Os factores utilizados para os restantes açúcares foram os indicados por Fengel *et al.* (tabela II.3), não tendo sido determinados neste trabalho em virtude da baixa contribuição de cada um desses açúcares para o somatório dos hidratos de carbono.

**Tabela II. 3** - Factores correctivos ou rendimentos ( $F_S$ ) para alguns monossacarídeos presentes em amostras de madeira quando sujeitos às condições de hidrólise com TFA utilizadas no presente trabalho.

Monossacarídeo	Neste trabalho	Fengel <i>et al.</i> <sup>(320)</sup>
Glucose	0,91	0,95
Xilose	0,78	0,70
Galactose	---	0,89
Arabinose	---	0,80
Manose	---	0,85

A percentagem de cada polissacarídeo nas amostras ensaiadas foi determinada usando as seguintes equações<sup>(325)</sup>:

$$\% \text{ Polissacarídeo} = P_i * 100 / (\sum P_i) \quad (\text{II.9})$$

sendo

$$P_i = A_i * F_P / F_S \quad (\text{II.10})$$

em que  $P_i$  e  $A_i$  são o teor relativo e respectiva área do pico correspondente ao componente  $i$ ,  $F_P$  é o factor de conversão de monossacarídeo em polímero anidro respectivo (0,88 para as pentoses e 0,90 para as hexoses) e  $F_S$  é o factor correctivo a aplicar. Os ensaios de repetibilidade efectuados sobre uma amostra (rodela III2B) injectada 2 vezes resultaram num erro relativo na determinação das percentagens relativas que variou entre 0,5 e 3%, sendo os maiores erros observados nos açúcares com menor percentagem (manose e arabinose). No entanto, estes erros variaram entre 2 e 10% quando os ensaios de repetibilidade englobaram as etapas de hidrólise em duas tomas da mesma amostra de madeira (rodela II5B).

## RESULTADOS COMPLEMENTARES DA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA

Na tabela II.4 mostra-se a título ilustrativo a sequência de cálculo seguida nos diversos ensaios efectuadas às amostras de serradura.

Nas tabelas II.5 e II.6 apresentam-se os resultados da caracterização química efectuada às rodela B, P e T das árvores II5 e III2 bem como à de uma amostra de aparas 'MixIII' que são, em parte, apresentados e discutidos no Capítulo 6. Por sua vez, na tabela II.7 encontra-se a composição química ao nível P de algumas das árvores estudadas. A composição em polissacarídeos das serraduras (rodela II5B, II5P e III2B) encontra-se na tabela II.8.

**Tabela II.4** - Sequência de cálculos referentes à caracterização química da serradura correspondente à rodela III2B.

Ensaio	Massa de amostra seca W (g)	Massa de amostra seca após ensaio WE (g)	Massa de resíduo seco WR (g)	(%) média	
<i>Celulose K-H</i> (WE/W)*100	1,9110	0,9892		51,8 <sup>(*)</sup>	52,1
	1,8970	0,9920		52,3 <sup>(**)</sup>	
<i>Solub. NaOH 1%</i> (1-WE/W)*100	1,8896	1,5562		17,6	17,5
	1,9150	1,5846		17,3	
<i>Solub. água quente</i> (1-WE/W)*100	1,9116	1,8009		5,8	5,7
	1,8997	1,7931		5,6	
<i>Solub. água fria</i> (1-WE/W)*100	1,9156	1,8409		3,9	4,0
	1,9620	1,8829		4,0	
<i>Cinzas</i> (WR/W)*100	3,1450		0,0127	0,40	0,41
	4,6542		0,0191	0,41	
<i>Extract. DCM</i> (WR/W)*100	1,8983		0,0249	1,3	1,3
	---		---	---	
<i>Extact. Et/tol</i> (WR/W)*100	7,7841		0,2617	3,4	3,3
	8,3386		0,2713	3,3	
<i>Lenhina Klason</i> <sup>(***)</sup> (WR/W)*100	1,1199		0,2556	22,8	22,9
	1,0714		0,2461	23,0	

(\*) - 47,8% após correcção do teor de pentosanas que era de 8,2%; (\*\*) - 48,2% após correcção do teor de pentosanas;

(\*\*\*) - a percentagem média de lenhina solúvel correspondente a estas amostras foi de 3,7% donde o teor de lenhina total foi de 26,6%.

**Tabela II.5** - Caracterização química das árvores II e III nos níveis B, P e T e da mistura das aparas 'MixIII' (percentagem de amostra seca não extraída - média de duas determinações).

	Cinzas (%)	Solub. NaOH 1% (%)	Solub. Água quente (%)	Solub. água fria (%)	Celulos e K-H (%)	Pent. na cel. K-H (%)	Ext. DCM (%)	Ext. Et/tol. (%)	Pentosanas (%)
II5B	0,53	19,8	7,5	5,4	53,2	6,0	1,3	2,2	10,8
II5P	0,46	17,1	5,5	3,9	54,1	7,4	1,0	1,4	13,8
II5T	0,57	16,7	5,4	3,4	53,3	8,2	1,0	3,6	14,4
III2B	0,41	17,5	5,7	4,0	52,1	8,1	1,3	3,3	13,6
III2P	0,33	16,7	4,1	2,9	52,9	9,2	1,0	1,4	15,4
III2T	0,40	15,1	3,7	2,4	53,0	8,3	0,8	2,9	15,1
MixIII	0,43	16,4	4,1	2,5	53,4	9,3	0,8	2,7	15,3

**Tabela II.6-** Caracterização química das árvores II e III nos níveis B, P e T e da mistura das aparas 'MixIII' (percentagem de amostra seca extraída - média de duas determinações).

	Cinzas (%)	Lenhina Klason (%)	Lenhina solúvel (%)	Lenhina Total (%)	Rendimento da Extração (%)	Ácidos Urónicos (%) <sup>*</sup>
II5B	0,34	20,0	4,2	24,2	89	8,0
II5P	0,25	22,3	4,5	26,8	90	7,8
II5T	0,35	21,4	6,1	27,5	91	9,0
III2B	0,20	22,9	3,7	26,6	89	8,2
III2P	0,16	23,2	4,7	27,9	92	8,0
III2T	0,21	22,8	5,5	28,3	93	8,9
MixIII	0,19	23,0	5,0	28,0	93	8,6

\* - como ácido galacturónico.

**Tabela II.7** - Caracterização química da madeira de algumas árvores do clone, à altura do peito (valores correspondentes ao gráfico da figura 6.2).

Ref <sup>a</sup> da árvore	Celulose K-H <sup>*</sup> (%)	Pentosanas (%)	Extract. Et/Tol. (%)	Solub. em água quente (%)	Solub. Em NaOH 1% (%)	Lenhina Klason <sup>**</sup> (%)	Cinzas (%)
II4P	47,4	13,8	2,1	5,1	15,9	23,2	0,44
II5P	50,1	13,8	1,4	5,5	17,1	22,3	0,46
III2P	48,0	15,4	1,4	4,1	16,7	23,2	0,33
III3P	47,9	14,3	1,4	5,1	15,7	22,2	0,41
III5P	47,5	13,6	2,5	4,7	15,5	22,2	0,54

\* - Celulose Kurshner e Hoffer após correção do teor de pentosanas residuais; \*\* - percentagem na serradura extraída.

**Tabela II.8** - Percentagem relativa dos diferentes polissacarídeos neutros de algumas amostras de serradura.

Amostra	Glucana	Xilana	Galactana	Arabinana	Manana
II5B <sup>*</sup>	79,5	13,6	5,4	0,8	0,7
II5P	78,4	16,5	3,7	0,6	0,8
III2B <sup>**</sup>	77,6	16,7	4,1	0,8	0,8

(<sup>\*</sup>) - média de duas tomas sujeitas a hidrólise; (<sup>\*\*</sup>) - média de duas injeções do mesmo hidrolisado.

Globalmente, e confrontando os valores obtidos para as diferentes características analisadas com os apresentados na literatura para a mesma espécie de madeira<sup>(10,12,36,68,103)</sup>, verifica-se que estão dentro das gamas dos valores obtidos pelos diferentes investigadores excepto no que diz respeito à percentagem de ácidos urónicos, para a qual se obteve cerca do dobro. É de realçar também que os teores de pentosanas e de celulose se encontram, respectivamente, no limite inferior e superior das gamas observadas na literatura. Relativamente ao teor de ácidos urónicos, uma das causas para os resultados elevados é a possível interferência, no método utilizado, de produtos de oxidação de compostos fenólicos, de substâncias pécicas como ácidos poligalacturónicos, ou ainda de elevadas quantidades de pentoses e hexoses nas amostras<sup>(324,355-356)</sup>, apesar da indicação em contrário de Blumenkrantz *et al.*<sup>(307,357)</sup>. Além disso, como já referido, o ácido 4-O-metil-D-glucurónico, individualmente ou ligado a uma molécula de xilose após hidrólise, pode, quando se adiciona o reagente colorimétrico, dar origem a cromóforos de cor mais intensa do que o ácido utilizado para construir a curva de calibração (o ácido galacturónico), contribuindo assim para um resultado menos correcto<sup>(358)</sup>. Nenhuma das alternativas apresentadas na literatura para a determinação de ácidos urónicos<sup>(299,306,313,317,324,355-360)</sup> foi experimentada no decurso do presente trabalho, não havendo um consenso generalizado quanto a este assunto – por exemplo foi divulgado recentemente<sup>(68)</sup> que o método de hidrólise enzimática<sup>(361)</sup> dá valores bastante mais baixos que os métodos colorimétricos.

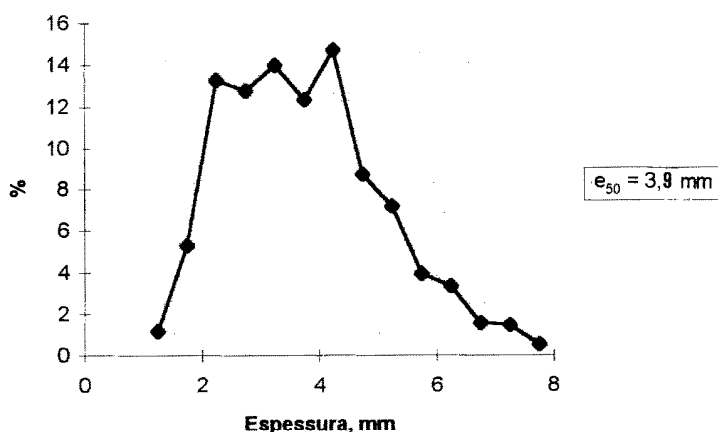


## APÊNDICE III

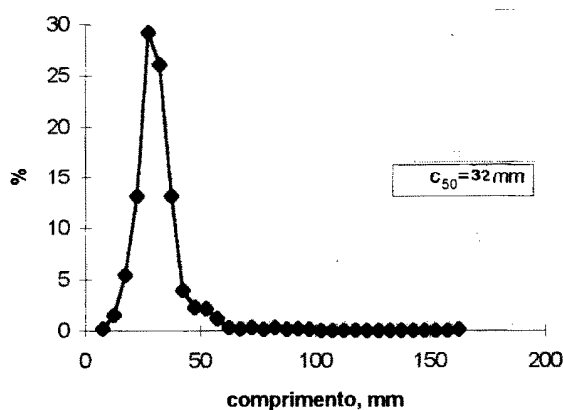
### Cozimentos Preliminares (resultados)

Nesta secção apresentam-se os resultados de cozimentos preliminares efectuados com vista à escolha, de entre os disponíveis, do digester a utilizar em todos os ensaios posteriores (cozimentos definitivos) e ao estabelecimento das condições de aquecimento do licor e das aparas. Estes cozimentos foram efectuados com aparas industriais, não provenientes do clone em estudo (cujas distribuições dimensionais se encontram na figura III.1), sendo genericamente designados pela letra S seguida pelo número do cozimento. As conclusões que se retiraram da análise destes resultados constam da secção 5.2.1.

Distribuição de Espessuras das Aparas (e)



Distribuição de Comprimentos das Aparas (c)



Distribuição de Larguras das Aparas (l)

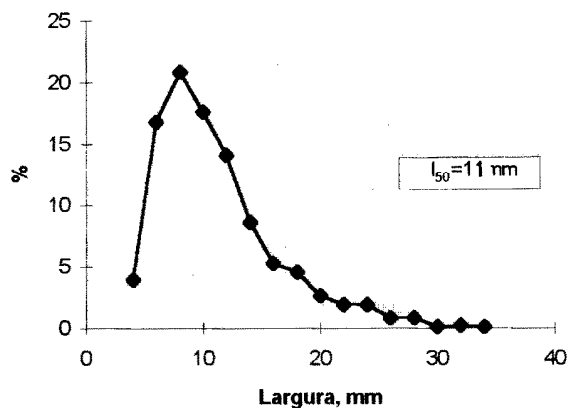
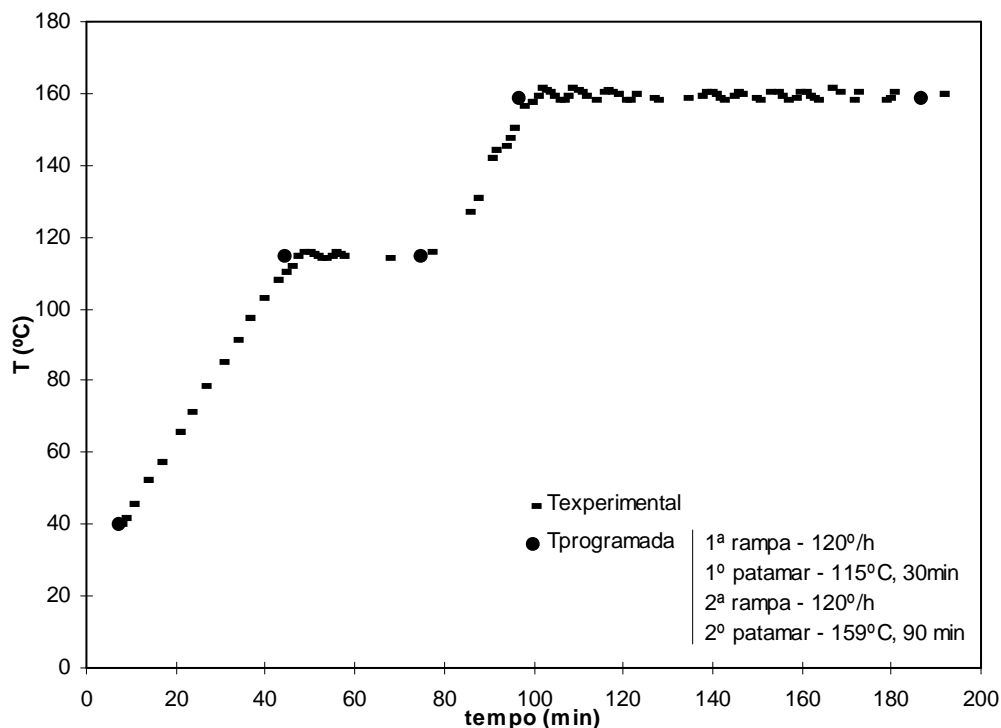


Figura III.1 – Distribuição de espessuras, de comprimentos e de larguras de uma amostra de aparas industriais contendo cerca de 1000 aparas.

**Tabela III.1** - Cozimento de aparas ‘industriais’ no digestor Rotativo e no digestor MK (com e sem pré-aquecimento das aparas).

COZIMENTO		PASTA				
Ref <sup>a</sup>	Condições <sup>*</sup>	Índice kappa	Rendimento em pasta (%)	Incozidos (%)	Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	Reflectância (%)
<b>Digestor - Rotativo</b>						
S10 (**)	ACT(%) - 89,1 AA (%) - 15,0 IS (%) - 27,0 W (g) - 1496,0 HM (%) - 34,4	15,1	53,5	0,12	1344	38
<b>Digestor - MK A</b>						
S11 (***)	ACT(%) - 90,0 AA (%) - 15,0 IS (%) - 27,3 W (g) - 599,7 HM (%) - 34,4	15,7	53,3	0,30	1429	42
S4 (****)	ACT(%) - 89,7 AA (%) - 15,0 IS (%) - 28,2 W (g) - 613,0 HM (%) - 34,4	18,0	55,4	0,73	1527	39

(\*) - os símbolos utilizados para descrever as condições de cozimento encontram-se definidos na secção 4.2 com exceção de HM que representa a humidade das aparas; o hidromódulo foi de 4 para todos os cozimentos. Perfil de temperaturas: (\*\*) de 25 a 90°C, 180°C/h; de 90 a 115°C, 120°/h; 30 min a 115°C; de 115 a 159°C, 120°C/h e 90 min a 159°C; (\*\*\*) de 40 a 115°C, 120°/h; 30 min a 115°C; de 115 a 159°C, 120°C/h; 90 min a 159°C; (\*\*\*\*) aquecimento só do licor de 40 a 50°C; aparas aquecidas em estufa a ~100°C durante 7 min; mistura destas com o licor e aquecimento de 44 a 115°C, 120°/h; 30 min a 115°C; de 115 a 159°C, 120°C/h e 90 min a 159°C.



**Figura III.2** - Comparação entre os perfis de temperatura experimental e programado no digestor MKA (cozimento S11).

**Tabela III.2** - Cozimento de aparas industriais nos digestores MK A e MK B (com patamar a 115°C).

COZIMENTO		PASTA				
Ref <sup>a</sup>	Condições <sup>(*)</sup>	Índice kappa	Rendimento em pasta (%)	Incozidos (%)	Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	Pentosanas (% base madeira)
Digestor - MK A						
S3	ACT(%) - 90,5 AA (%) - 15,1 IS (%) - 30,0 W (g) - 596,9 HM (%) - 34,4	15,0	53,3	0,27	1391	10,2
S23	ACT(%) - 89,9 AA (%) - 15,1 IS (%) - 29,7 W (g) - 617,6 HM (%) - 10,0	15,0	53,9	0,43	1360	---
S24	ACT(%) - 90,1 AA (%) - 15,1 IS (%) - 29,8 W (g) - 618,8 HM (%) - 10,0	15,0	54,2	0,43	1369	---
Digestor - MK B						
S6	ACT(%) - 90,3 AA (%) - 15,1 IS (%) - 29,9 W (g) - 614,0 HM (%) - 34,4	14,7	53,2	0,41	1399	---

(\*) simbologia igual à da tabela III.1; Hidromódulo = 4 ; perfil de temperaturas: de 40 a 115°C, 120°/h; 30 min a 115°C; de 115 a 161°C, 120°C/h e 90 min a 161°C.

**Tabela III.3** - Cozimento de aparas industriais nos digestores MK A e B (sem patamar a 115°C).

COZIMENTO		PASTA				
Ref <sup>a</sup>	Condições <sup>(*)</sup>	Índice kappa	Rendimento em pasta (%)	Incozidos (%)	Viscosidade (dm <sup>3</sup> /kg)	Pentosanas (% base madeira)
Digestor - MK A						
S14	ACT(%) - 90,5 AA (%) - 15,1 IS (%) - 30,2 W (g) - 599,2 HM (%) - 34,4	15,2	52,9	0,71	1367	10,2
S21	ACT(%) - 89,9 AA (%) - 15,1 IS (%) - 29,4 W (g) - 624,6 HM (%) - 10,0	15,3	54,3	0,72	1378	---
S22	ACT(%) - 90,3 AA (%) - 15,2 IS (%) - 30,2 W (g) - 614,4 HM (%) - 10,0	15,4	54,0	0,94	1340	---
Digestor - MK B						
S15	ACT(%) - 90,0 AA (%) - 15,1 IS (%) - 29,3 W (g) - 605,0 HM (%) - 34,4	15,3	53,5	0,69	1404	---

(\*) simbologia igual à da tabela III.1; hidromódulo = 4 ; perfil de temperaturas: de 40 a 161°C, 120°C/h e 90 min a 161°C.

**Tabela III.4** - Percentagem relativa dos diferentes polissacarídeos de algumas amostras de pastas cruas de eucalipto provenientes do cozimento de aparas industriais nas condições apresentadas nas tabelas III.2 e III.3.

Ref <sup>a</sup>	Glucana	Xilana	Galactana	Arabinana	Manana
S3	80,8	18,4	0,4	não detectada	0,4
S14	81,2	18,3	0,2	não detectada	0,3
S22	81,1	18,2	0,3	não detectada	0,4

## APÊNDICE IV

### Cozimentos Definitivos

Este apêndice descreve em detalhe todos os passos envolvidos nos cozimentos definitivos (relativos ao clone de *E. globulus*), desde a preparação e caracterização do licor de cozimento até à determinação da alcalinidade residual do licor negro e à caracterização das pastas obtidas passando pelos cozimentos propriamente ditos e respectivos cálculos do rendimento e da percentagem de incozidos. Neste apêndice apresentam-se também alguns estudos conducentes ao cálculo dos erros associados a cada método, bem como a exemplificação dos cálculos efectuados.

#### IV.1 - Caracterização do licor branco

A caracterização do licor branco foi feita, conforme citado na secção 5.2.3, de acordo com a norma SCAN-N 2:88. Segundo esta, adiciona-se cloreto de bário a uma amostra diluída de licor para precipitar o carbonato de sódio, sendo a solução depois titulada com uma solução aferida de ácido (HCl ~0,5N) até ao ponto de viragem do indicador, timolftaleína, correspondente a um valor de pH próximo de 9,3. O ácido consumido até este ponto corresponde à neutralização do ião hidroxilo, proveniente do hidróxido de sódio e de metade do sulfureto de sódio portanto equivalente à alcalinidade efectiva (AE). (Se o carbonato não tivesse sido precipitado cerca de metade da sua quantidade seria titulada até este ponto.) Em seguida, adiciona-se formaldeído (previamente neutralizado com NaOH), que reage com o ião  $\text{HS}^-$ , libertando uma quantidade equivalente de  $\text{OH}^-$ . Continua-se a titulação com o mesmo ácido até a cor do indicador, fenolftaleína, ficar rosa pálido (pH cerca de 8,3), correspondendo o volume de ácido gasto até este ponto à alcalinidade activa (AA). Prossegue-se a titulação, agora com azul de bromofenol como indicador, até a solução apresentar cor azul-amarelada (pH ~4), obtendo-se um volume total de titulante equivalente à alcalinidade total titulável (AT). Nesta última adição, o ácido dissolve o carbonato de bário, formando-se, por reacção, dióxido de carbono. Assim a quantidade de carbonato de sódio presente no licor é equivalente à diferença entre os dois últimos volumes de titulante.

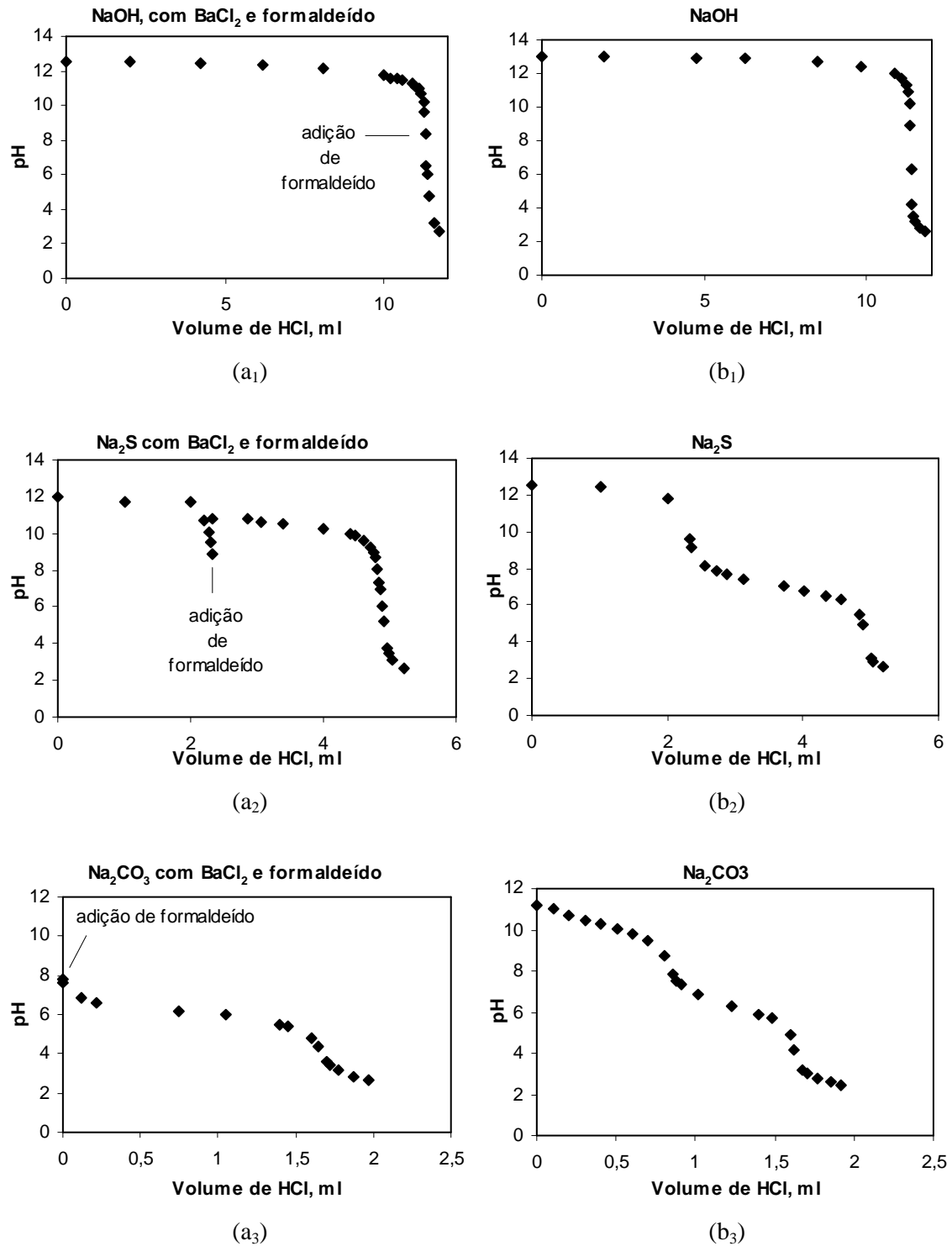
Como uma variação de 0,5% na carga alcalina pode ter um efeito significativo na eficiência da deslenhificação<sup>(20)</sup> o erro absoluto da determinação das alcalinidades do licor branco pelo método descrito acima deve, portanto, ser inferior a este valor. Para conhecer os

erros associados à caracterização do licor branco pelo ‘Teste ABC’ efectuou-se um estudo preliminar da aplicação deste teste a soluções preparadas individualmente com cada um dos reagentes constituintes do licor em concentrações próximas das utilizadas nos cozimentos. Assim, pesaram-se 4,80g de NaOH, 3,29g de Na<sub>2</sub>S e 0,90g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que se dissolveram separadamente em 100 ml de água destilada. Preparou-se também 100 ml de uma solução contendo a mistura destes reagentes, pesando exactamente as mesmas quantidades. Procedeu-se à titulação das quatro soluções mencionadas seguindo o mesmo procedimento (SCAN N2:88) medindo-se em simultâneo o valor de pH. Paralelamente, efectuaram-se as titulações sem adição, quer de cloreto de bário, quer de formaldeído (titulações ditas ‘normais’). A tabela IV.1 apresenta os resultados das respectivas titulações, mostrando a figura IV.1 as diversas curvas de titulação dos reagentes individuais, e a figura IV.2 as da sua mistura, com e sem a adição de cloreto de bário e de formaldeído.

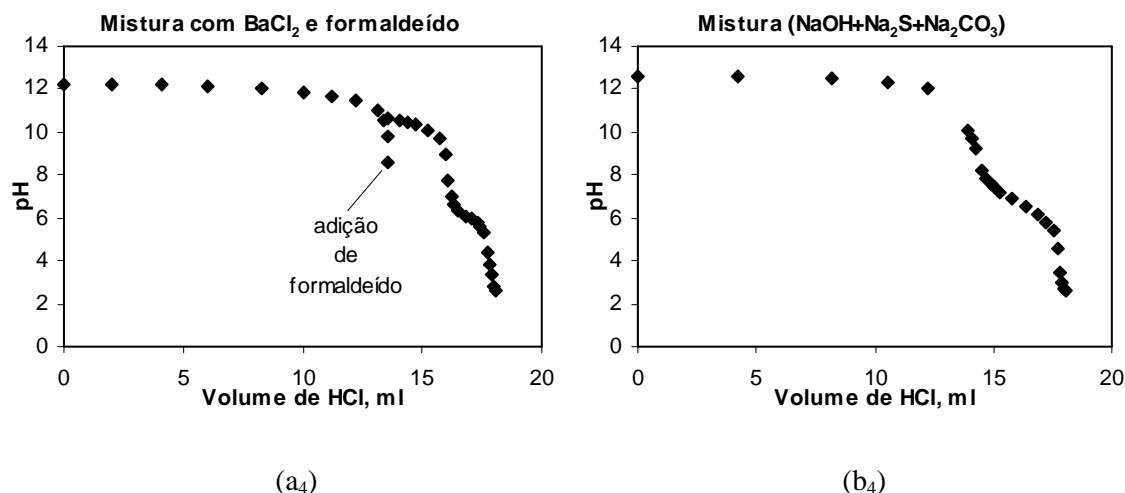
**Tabela IV.1** - Titulação das soluções de reagentes individuais e da sua mistura e cálculo das concentrações respectivas.

Método	Volume de HCl 0,5233N (Vt), em ml, gasto na titulação de 5 ml da solução de			
	4,80 g NaOH/100 ml	3,29 g Na <sub>2</sub> S/100 ml	0,90 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /100 ml	Mistura
Teste ABC (SCAN - N 2:88)	a*	2,33 (pH 9,3)		13,61 (pH 9,3)
	b*		4,78 (pH 8,3)	16,07 (pH 8,3)
	c*			17,81 (pH 3,7)
Titulação normal (ponto de equivalência)	11,27 (pH~7)	2,35 (pH~9,3)	0,82 (pH~8,3)	
		4,82 (pH~5,0)	1,66 (pH~3,7)	17,85 (pH 3,7)
Cálculo das concentrações em g/l (como Na <sub>2</sub> O) = $V_t \cdot 0,5233 \cdot 31/5$				
Teste ABC	36,6	15,2 <sup>(1)</sup> 15,5 <sup>(2)</sup> (15,9) <sup>(3)</sup>	5,4	AE - 44,2 AA - 52,1 AT - 57,8 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 5,6 Na <sub>2</sub> S - 16,0 NaOH - 36,2
Titulação normal	36,7	15,2 <sup>(1)</sup> 15,6 <sup>(2)</sup> (16,0) <sup>(3)</sup>	5,4	AT - 57,9

(\*) a, b, c - volume correspondente ao 1º, 2º e 3º pontos de equivalência (ml); <sup>(1)</sup> - calculado com  $V_t=2a$ ; <sup>(2)</sup> - calculado com  $V_t=b$ ; <sup>(3)</sup> - calculado com  $V_t=2 \cdot (b-a)$



**Figura IV.1** - Curvas de titulação de uma solução de NaOH, de Na<sub>2</sub>S e de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, a<sub>3</sub>) pelo teste ABC e (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>) por titulação normal (sem adição de cloreto de bário e de formaldeído).



**Figura IV.2** - Curvas de titulação de uma solução contendo NaOH, Na<sub>2</sub>S e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(a<sub>4</sub>) pelo teste ABC e (b<sub>4</sub>) por uma titulação normal, sem adição de cloreto de bário e de formaldeído.

A partir da análise dos resultados explicitados na tabela IV.1, pode inferir-se o seguinte:

- comparando os dois métodos utilizados (teste ABC e titulação normal), as diferenças entre os volumes de titulante gastos na titulação dos reagentes individuais são ínfimas e perfeitamente justificáveis pelos erros inerentes à pipetagem (a incerteza associada à medição do volume na pipeta de 5 ml é de 0,02 ml).

- o grau de pureza do hidróxido de sódio utilizado (baseado no volume médio de 11,30 ml) é de 98,6%, em concordância com o especificado pelo fabricante ( $\geq 98\%$ );

- a adição de cloreto de bário e de formaldeído não interfere, aparentemente, na titulação do ião hidroxilo (comparar também figuras IV.1 (a<sub>1</sub>) e (b<sub>1</sub>));

- o grau de pureza do sulfureto de sódio é de 58,1% (baseado no volume médio de 2,34 ml, correspondente à titulação de metade do reagente) em conformidade com o indicado pelo fabricante ( $\geq 57\%$ ); o facto do volume correspondente ao 2º ponto de equivalência (4,78 ou 4,82) ser superior ao dobro do volume correspondente ao 1º ponto (2,33 ou 2,35), indicia a presença de NaHS no reagente original, para além do Na<sub>2</sub>S, em quantidade que ronda os 2% (o fabricante indica como limite máximo 4%); este facto é (relativamente aos outros reagentes) a causa do maior erro detectado no cálculo da concentração de Na<sub>2</sub>S, como se verá mais adiante;

- a adição de formaldeído converte o ião HS<sup>-</sup> não titulado até ao primeiro ponto de equivalência numa base mais forte com um ponto de equivalência superior (ver figura IV.1 (a<sub>2</sub>) e (b<sub>2</sub>)), o que permite a sua titulação independente, antes do ião carbonato quando este está presente na solução (figura IV.2 (a<sub>1</sub>) e (b<sub>1</sub>));



- o grau de pureza do carbonato de sódio original dá ligeiramente superior a 100%, possivelmente devido à interferência do CO<sub>2</sub>, decorrente da utilização de água não fervida e ao facto da titulação se ter realizado em contacto com o ar;

- a adição de cloreto de bário permite que a titulação do ião carbonato só seja efectuada quando o valor de pH é inferior a 8 (figura IV.1 (a<sub>3</sub>) e (b<sub>3</sub>)) após a titulação de outras bases mais fortes (figura IV.2 (a<sub>1</sub>) e (b<sub>1</sub>));

- a adição dos volumes correspondentes à titulação do hidróxido de sódio (11,27 ml) e de metade do sulfureto de sódio (2,33 ml) é praticamente igual ao volume obtido no 1º ponto de equivalência na titulação da mistura (13,61 ml), razão pela qual o cálculo da alcalinidade efectiva (AE) por aplicação do teste ABC se pode considerar bem sucedido (erro inferior a 0,1%); o mesmo se pode concluir relativamente à alcalinidade activa (soma de 11,27 com 4,78, comparativamente a 16,07 ml); este teste é, portanto, perfeitamente adequado ao cálculo destes parâmetros;

- os maiores erros na estimativa da composição do licor branco foram observados no cálculo das concentrações dos reagentes individuais, nomeadamente um erro relativo de 1%, por defeito, para o NaOH (36,2 *versus* 36,6gNa<sub>2</sub>O/l) e um erro relativo de 5%, por excesso, para o Na<sub>2</sub>S considerando que 15,2gNa<sub>2</sub>O/l (V<sub>t</sub>=2a) é o verdadeiro valor para a concentração de Na<sub>2</sub>S, sendo esta normalmente calculada a partir de V<sub>t</sub>=2\*(b-a), equivalente portanto a 16,0gNa<sub>2</sub>O/l.

Por último é de sublinhar que a caracterização do licor branco resulta, como se viu, de titulações ácido-base levando a que os equilíbrios entre as diferentes espécies químicas (Apêndice I) sejam deslocados para valores que não têm necessariamente correspondência com os observados durante o cozimento, isto é, as concentrações *in situ* dos iões OH<sup>-</sup> e HS<sup>-</sup> não são necessariamente as mesmas que as determinadas por esta titulação.

## IV.2 - Exemplificação dos cálculos para a preparação de um cozimento

Ref<sup>a</sup> do cozimento: **S11** (aparas industriais)

Data do ensaio: 6/5/96

Condições de cozimento pretendidas:

AA (%)	=	<u>15</u>
IS (%)	=	<u>30</u>
ACT (%)	=	<u>90</u>
LWR(ml/g)	=	<u>4</u>
W (g)	=	<u>599,7</u>

L (ml)	=	LWR*W	=	<u>2398,6</u>
AA (gNa <sub>2</sub> O)	=	AA(%)*W/100	=	<u>89,95</u>
AT (gNa <sub>2</sub> O)	=	AA*100/ACT	=	<u>99,94</u>
SU (gNa <sub>2</sub> O)	=	IS*AA/100	=	<u>26,99</u>
NA (g Na <sub>2</sub> O)	=	AA-SU	=	<u>62,96</u>
CO (gNa <sub>2</sub> O)	=	AT-AA	=	<u>9,99</u>

Preparação do licor:

WH (g)	=	<u>914,1</u>
HM (%)	=	(1-W/WH)*100 = <u>34,40</u>
AW (g)	=	WH-W = <u>314,5</u>
LD (ml)	=	<u>1900</u>
AD (ml)	=	L-AW-LD = <u>184,2</u>
LP (ml)	=	<u>2000</u>

'Pureza' dos reagentes<sup>(1)</sup> (%Na<sub>2</sub>O):

PSU =	<u>48,69</u>
PNA =	<u>71,77</u>
PCO =	<u>63,55</u>

Massa de reagentes a pesar:

MSU (g)	=	SU*LP*100/(LD*PSU)	=	<u>58,35</u>	→	<u>58,34</u>
MNA (g)	=	NA*LP*100/(LD*PNA)	=	<u>92,34</u>	→	<u>92,32</u>
MCO (g)	=	CO*LP*100/(LD*PCO)	=	<u>16,55</u>	→	<u>16,55</u>

Pesagens Efectuadas:

Análise do licor: teste ABC

a (ml)	=	<u>6,53</u>	média:	<u>6,51</u>
	=	<u>6,49</u>		
b (ml)	=	<u>7,54</u>	média:	<u>7,54</u>
	=	<u>7,54</u>		
c (ml)	=	<u>8,36</u>	média:	<u>8,38</u>
	=	<u>8,41</u>		

Titulante HCl (N) = 1,042 ; Amostra de licor V (ml) = 5

AA' (gNa <sub>2</sub> O)	=	b*N*31*LD*10 <sup>-3</sup> /V	=	<u>92,55</u>
AT' (gNa <sub>2</sub> O)	=	c*N*31*LD*10 <sup>-3</sup> /V	=	<u>102,86</u>
IS' (%)	=	2*(b-a)*100/b	=	<u>27,32</u>
ACT' (%)	=	AA'*100/AT'	=	<u>89,98</u>
CA' (%)	=	AA'*100/W	=	<u>15,43</u>
SU' (gNa <sub>2</sub> O)	=	IS'*AA'/100	=	<u>25,28</u>
NA' (gNa <sub>2</sub> O)	=	AA' - SU'	=	<u>67,27</u>
CO' (gNa <sub>2</sub> O)	=	AT' - AA'	=	<u>10,31</u>

Perfil de temperatura:

veloc. 1ª rampa (°/h)	-	120
temp <sup>a</sup> . 1º patamar (°C)	-	115
tempo 1º patamar (min)	-	30
veloc. 2ª rampa (°/h)	-	120
temp <sup>a</sup> . 2º patamar (°C)	-	159
tempo 2º patamar (min)	-	90

Condições finais<sup>(2)</sup>:

LD (ml)	=	<u>1850</u>	
AD (ml)	=	<u>234</u>	
AA (gNa <sub>2</sub> O)	=	<u>90,12</u>	
AT (gNa <sub>2</sub> O)	=	<u>100,16</u>	
NA (gNa <sub>2</sub> O)	=	<u>65,50</u>	AA (%) = <u>15,03</u>
CO (gNa <sub>2</sub> O)	=	<u>10,04</u>	IS (%) = <u>27,32</u>
SU (gNa <sub>2</sub> O)	=	<u>24,62</u>	ACT (%) = <u>89,98</u>

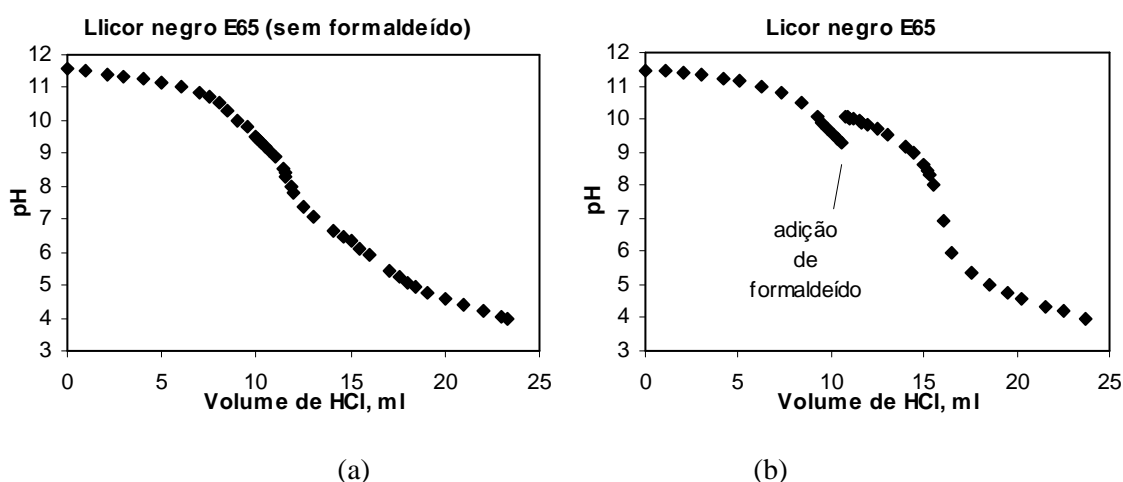
Observações: (1) - A determinação da 'pureza' dos reagentes, em g Na<sub>2</sub>O/l deve ser feita na véspera do ensaio por titulação de um licor preparado com quantidades em tudo semelhantes às do ensaio. Por exemplo, a 'nova pureza' do reagente sulfureto seria, PSU' = SU\*LP\*100/(LD\*MSU<sub>pesado</sub>) = 45,61% Na<sub>2</sub>O.

(2) - Na folha de cálculo, pode ajustar-se o valor do volume do licor a adicionar (LD) por forma a que a diferença entre os valores obtidos a partir da titulação e os pretendidos para os diversos parâmetros seja inferior a um valor que se fixou em 2% (percentagem relativa). Apesar deste licor, no que respeita ao índice de sulfureto, não ser aceitável para as condições de cozimento pretendidas, ele foi aceite neste caso em virtude de se tratar de um cozimento preliminar - ensaio S11 da tabela III.1.

Nomenclatura: ACT - actividade; AA - alcalinidade activa; AD - Volume de água a adicionar; AT - alcalinidade total; AW - massa de água na madeira; CO - carbonato de sódio; HM - humidade na madeira; IS - índice de sulfureto; L - volume de licor no digestor; LD - volume de licor a adicionar às aparas; LP - volume de licor preparado no qual se efectua a caracterização; LWR - hidromódulo; NA - hidróxido de sódio; SU - sulfureto de sódio; W - massa de aparas (base seca); WH - massa de aparas (base húmida).

### IV.3 - Caracterização do licor negro

O método utilizado neste trabalho para a determinação das alcalinidades residuais do licor negro é semelhante ao descrito na norma T625 cm-85, embora neste trabalho tenham sido introduzidas alterações, como a seguir se descreve, para possibilitar também a determinação da alcalinidade efectiva, para além da activa. Assim, a 10,0 ml de licor negro foi adicionado cloreto de bário em excesso (50ml a 20% m/v) e água até ao volume final de 250 ml, a fim de precipitar os carbonatos e os fenolatos provenientes da degradação da lenhina<sup>(328)</sup>. Após agitação e sedimentação, filtrou-se um pouco mais de 100 ml de sobrenadante, pipetou-se 100,0 ml do filtrado e titulou-se com HCl aferido (~0,1N) até pH 9,3 para se calcular a alcalinidade efectiva residual. Adicionou-se em seguida 5 ml de formaldeído (a cerca de 40%, neutralizado), aguardou-se 30 segundos e continuou-se a titulação até pH 8,3, determinando-se, assim, a alcalinidade activa residual. À semelhança do estudo efectuado para o licor branco, também a figura IV.3 mostra as curvas de titulação de um licor negro com e sem adição de formaldeído. Como se vê, a curva de titulação, no caso (a) não exhibe pontos de equivalência bem definidos, ao contrário da curva (b) cujo ponto de equivalência, correspondente à determinação da alcalinidade activa, é relativamente bem definido.



**Figura IV.3** - Curvas de titulação de um licor negro (E65) sem (a) e com (b) a adição de formaldeído.

O cálculo das alcalinidades residuais foi baseado em:

$$\text{Alcalinidade efectiva residual (g/l como Na}_2\text{O)} = a * N * 31 * 250 / (100 * 10)$$

$$\text{Alcalinidade activa residual (g/l como Na}_2\text{O)} = b * N * 31 * 250 / (100 * 10)$$

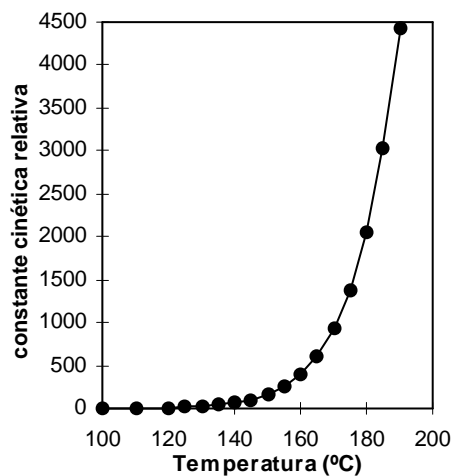
Onde *a* e *b* são os volumes de titulante até se atingir um pH de 9,3 e 8,3, respectivamente e *N* a normalidade do titulante. No caso particular do ensaio E 65, em que *a* = 11,32 ml, *b* = 14,50 ml e *N*(HCl) = 0,0983N, as alcalinidades calculadas são: AA = 11,0 gNa<sub>2</sub>O/l e AE = 8,6 gNa<sub>2</sub>O/l.

#### IV.4 - Determinação do factor H

Na figura IV.4 estão representados os valores da constante cinética relativa que integra o factor H ( $K/K_{373}$ ):

$$H = \int_0^t \frac{K}{K_{373}} dt = \int_0^t e^{-\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{373} \right)} dt \quad (\text{IV.1})$$

correspondentes ao intervalo de temperaturas 100 – 184°C e considerando o valor de 134 kJ/mol para a energia de activação. Como se pode observar o valor desta constante cinética relativa aumenta acentuadamente a partir de 150°C e, em especial, a partir de 180°C.



**Figura IV.4** - Constante cinética relativa da reacção de deslenhificação em função da temperatura ( $K/K_{373} = \exp(43,2-16113/T)$ ).

O factor H corresponde à área abaixo da curva obtida ao representar a constante cinética relativa em função do tempo, sendo normalmente calculado por integração numérica. A tabela IV.2 mostra o cálculo deste factor para o cozimento E22.

**Tabela IV.2** - Exemplo de cálculo do factor H para o cozimento E22<sup>(1)</sup>.

Tempo, t (h)	Temperatura, T (°C)	Constante cinética relativa, $K_r$ <sup>(2)</sup>	$K_r$ (média)* $\Delta t$	factor H = $\Sigma(K_r * \Delta t)$
0,5	100	1		
0,6	112	3,8	2,4*0,1=0,2	0,2
0,625	115	5,3	4,6*0,025=0,1	0,3
1,125	115	5,3	5,3*0,5=2,7	3,0
1,225	127	18,5	11,9*0,1=1,2	4,2
1,325	139	59,7	39,1*0,1=3,9	8,1
1,425	151	180,6	120,2*0,1=12,0	20,1
1,508	161	433,4	307*0,083=25,5	45,6
3,008	161	433,4	433,4*1,5=650,1	696

<sup>(1)</sup> Perfil de temperaturas: 40-115°C, 120°/h, tempo a 115°C - 30 min; 115-161°C, 120°C/h, tempo a 161°C - 90 min. <sup>(2)</sup> -  $K_r = (K/K_{373}) = \exp(43,2-16113/T)$ .

O conceito de factor H foi aplicado com sucesso por exemplo no cálculo do tempo de cozimento do ensaio E78 no qual se pretendia obter uma pasta com IK igual ao da pasta do cozimento E22 (IK=14,8) mantendo as concentrações do licor (AA=15% e IS=30%) mas variando a temperatura (que no ensaio E22 foi de 161°C e no E78 se pretendia que fosse 170°C). O tempo estimado para o cozimento E78, baseado no mesmo factor H (~700) foi de 39 minutos. Efectuado o cozimento nestas condições (T=170°C e t=40min) obteve-se para o IK da pasta o valor 14,9, o que confirma a aplicabilidade do factor H, pelo menos nessa gama de condições.

## IV.5 - Caracterização de pastas cruas

### CÁLCULO DAS PERCENTAGENS DOS COMPONENTES DA PASTA EM BASE MADEIRA

Para contabilizar os diferentes componentes da madeira que foram efectivamente solubilizados no licor é necessário calcular a sua percentagem em base madeira a partir dos resultados obtidos na pasta. Para tal, multiplica-se a correspondente percentagem em base pasta pelo rendimento total (rendimento em pasta mais incozidos), supondo, portanto, que os incozidos têm a mesma composição que a pasta (o que pode não ser efectivamente verdade). Analisa-se a título ilustrativo os resultados referentes ao cozimento E78 cujos teores de lenhina e de pentosanas se apresentam na tabela IV.3:

**Tabela IV.3** – Teor de pentosanas, lenhina e rendimento dos incozidos, da pasta e total referentes ao cozimento E78.

	Pentosanas (%)	Lenhina Klason (%)	Rendimento (%)
Incozidos	13,5	13,3	1,47 <sup>*</sup>
Pasta	15,9	1,3	51,7 <sup>**</sup>
Total			53,2 <sup>***</sup>

<sup>(\*)</sup> - Rendimento de incozidos (INC), % = massa seca de incozidos/massa seca de aparas; <sup>(\*\*)</sup> - Rendimento em pasta (RP), % = massa seca de pasta/massa seca de aparas; <sup>(\*\*\*)</sup> - Rendimento total (RT), % = RP + INC.

Com estes dados é possível calcular as percentagens em base madeira, por exemplo:

Percentagem de pentosanas da pasta em base madeira  $(13,5 \cdot 1,47 + 15,9 \cdot 51,7) / 100 = 8,42\%$

Percentagem de lenhina da pasta em base madeira  $(13,3 \cdot 1,47 + 1,3 \cdot 51,7) / 100 = 0,87\%$

Todavia, como a composição dos incozidos não é por norma determinada, estas percentagens são simplificadas para

Percentagem de pentosanas da pasta em base madeira	$15,9 \cdot 53,2 / 100 = 8,46\%$
Percentagem de lenhina da pasta em base madeira	$1,3 \cdot 53,2 / 100 = 0,69\%$

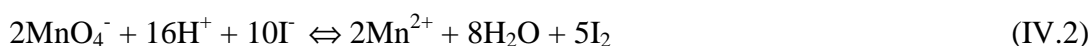
Destes valores pode concluir-se que:

- No caso das pentosanas os valores são praticamente coincidentes se as quantidades de incozidos forem pequenas, pelo que o cálculo simplificado é perfeitamente aceitável.
- No caso do teor de lenhina, e como seria expectável, dado que os incozidos têm maior quantidade de lenhina do que as pastas, os valores já são mais díspares, mesmo para percentagens baixas de incozidos.

Embora não seja viável do ponto de vista prático a análise sistemática dos incozidos, é preciso estar alertado para os erros que advêm das simplificações normalmente usadas, em especial quando os rendimentos total e em pasta são significativamente diferentes.

## DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE KAPPA

O ensaio para a determinação do índice kappa (IK) foi executado, como se indicou na secção 5.2.5, recorrendo à norma NP3186/95, embora se tenha utilizado metade dos volumes das soluções de reagentes, bem como de pasta. 10 min após a adição de permanganato de potássio, que reage com os componentes da pasta (preferencialmente com a lenhina), adicionou-se iodeto de potássio que vai reagir com o permanganato não consumido segundo a reacção:



O iodo formado é titulado de imediato com uma solução aferida de tiosulfato de sódio, através da reacção



No ensaio ‘branco’, efectuado com o mesmo procedimento mas sem adição de pasta, o permanganato inicialmente adicionado deve reagir, em princípio na sua totalidade, com o iodeto para formar iodo, excepto se a água utilizada não estiver isenta de substâncias que se oxidam.

Para ilustrar os cálculos efectuados, recorre-se aos dados do cozimento E22 (ensaios em duplicado):

Massa seca de pasta crua,  $W_1 = 1,726\text{g}$  ;  $W_2 = 1,682\text{g}$

Concentração dos reagentes -  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0,1980\text{ M}$ ;  $[\text{KMnO}_4] = 0,020\text{ M}$

Volume gasto de tiosulfato no ensaio ‘branco’,  $V_B = 24,8\text{ ml}$

Volume gasto de tiosulfato,  $V_{t1} = 12,0\text{ ml}$ ;  $V_{t2} = 12,2\text{ ml}$

O índice kappa, baseado na norma citada, é dado por:

$$IK = C*d/W \quad (IV.4)$$

onde  $C = (VB - Vt)*[Na_2S_2O_3]/(5*[KMnO_4])$  e  $d$  é o factor de correcção para um consumo de 50% de permanganato, o qual depende do valor de  $C$  (ou melhor de  $2*C$ , visto terem sido usadas metade das quantidades referidas na norma - tabela IV.4). Para os valores de  $C_1 = 25,35$  ml e  $C_2 = 24,95$  ml, respectivamente correspondentes a  $V_{t1}$  e  $V_{t2}$ , obtém-se da tabela IV.4,  $d_1 = 1,002$  e  $d_2 = 1,000$ , calculando-se então,  $IK_1 = 14,7$  e  $IK_2 = 14,8$ , cujo valor médio é 14,8.

**Tabela IV.4** - Factores de correcção,  $d$ , em função de  $2*C$  para o cálculo do índice kappa.

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

Como se sabe, o índice kappa está directamente relacionado com o grau de deslenhificação das pastas, ou, por outras palavras, com o teor de lenhina residual nestas. Interessa portanto relacionar estes dois valores (IK e teor de lenhina) e verificar, tal como referido na literatura, se a relação entre eles é linear e qual a constante de proporcionalidade. Na secção 5.1.2 e no Apêndice II foi já descrito o procedimento para quantificar a lenhina total numa pasta, que é dada pela soma de lenhina Klason (LK) com a lenhina solúvel (LS). Tomando de novo como exemplo o cozimento E22, tem-se:

Massa seca de pasta crua moída,  $W_1 = 1,9058g$  ;  $W_2 = 1,9914g$

Massa seca do resíduo de lenhina,  $LK_1 = 0,0224g$  ;  $LK_2 = 0,0245g$

Lenhina Klason (%),  $LK_1 = 1,18\%$  ;  $LK_2 = 1,23\%$  média = 1,2%.

Lenhina solúvel<sup>(\*)</sup>,  $LS_1 = 0,37\%$  ;  $LS_2 = 0,36\%$  média = 0,4%.

Teor de lenhina total,  $LT_1 (\%) = 1,55\%$  ;  $LT_2 (\%) = 1,59\%$  média = 1,6%.

Na tabela IV.5 estão indicadas as pastas nas quais se determinou o índice kappa, e em simultâneo o teor de lenhina total resultante da sequência de cálculos acima exemplificada. Como se pode observar nesta tabela, e embora as pastas cruas tivessem sido obtidas em condições de cozimento muito distintas (IS = 0 a 80%, AA=13 a 20%, T= 150 a 170°C e t = 90 a 150 min), obtiveram-se boas correlações lineares entre as diferentes parcelas de lenhina e

<sup>(\*)</sup> proveniente da aplicação da Eq. II.4, apresentada no Apêndice II, após a determinação da absorvância (Abs) de uma toma de 2 ml de filtrado à qual se adicionou 3 ml de  $H_2SO_4$  a 3% -  $Abs_1 = 0,199$  e  $Abs_2 = 0,205$ , em duplicado. Assim,  $LS_1 (\%) = 0,199 * 1540 * 5 / (110 * 2 * 1,9058 * 10)$  e  $LS_2 (\%) = 0,205 * 1540 * 5 / (110 * 2 * 1,9914 * 10)$ .

o índice kappa, conforme se pode confirmar nos gráficos apresentados na secção 6.2, expressas pelas seguintes equações:

$$LS (\%) = 0,039 * IK + 0,07 \quad R^2 = 0,9541 \quad (IV.5)$$

$$LK (\%) = 0,148 * IK - 0,81 \quad R^2 = 0,9906 \quad (IV.6)$$

$$LT (\%) = 0,187 * IK - 0,75 \quad R^2 = 0,9900 \quad (IV.7)$$

**Tabela IV.5-** Condições processuais de cozimento e correspondentes índices kappa das pastas obtidas, nas quais se determinou o teor de lenhina Klason (LK), lenhina solúvel (LS) e total (LT) - percentagens em base pasta.

Ref <sup>a</sup>	IS (%)	AA (%)	T (°C)	t (min)	IK	LK(%)	LS(%)	LT(%)
E2	0	20,0	170	90	15,1	1,2	0,76	2,0
E5	0	20,0	165	90	19,6	2,3	1,1	3,4
E9	0	15,0	165	150	23,7	2,9	0,98	3,9
E22	30,0	15,0	161	90	14,8	1,2	0,37	1,6
E40	10,0	15,0	163,5	90	18,8	1,7	0,81	2,5
E46	30,0	17,0	161	90	12,9	1,0	0,50	1,5
E53	30,0	17,0	156	90	15,2	1,2	0,61	1,8
E65	30,1	16,9	150	90	22,3	2,2	0,95	3,2
E77	30,1	17,0	170	150	9,8	0,71	0,45	1,2
E82	81,7	17,1	161	90	16,0	1,6	0,55	2,2
E85	44,8	14,0	161	90	15,5	1,6	0,61	2,2
E86	29,7	15,0	170	90	11,6	0,85	0,47	1,3
E89	0	12,8	161	90	69,3	9,5	2,6	12,1
E91	0	17,0	161	90	35,8	4,8	1,7	6,5
E92	0	15,1	161	90	49,4	6,3	2,0	8,3
E99	30,2	23,6	170	90	7,5	0,80	0,37	1,2

## DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA

Em geral, a viscosidade (aparente) de soluções de polímeros de elevado peso molecular varia com o gradiente de velocidade, apresentando no caso da celulose um comportamento pseudoplástico<sup>(362)</sup>. Além disso, a viscosidade de soluções de celulose depende ainda da concentração da solução, aumentando com ela. Quando a concentração da celulose no solvente (C, em kg/dm<sup>3</sup>) tende para zero, o efeito da interacção entre as moléculas de soluto é desprezável, atingindo-se o que se designa por número limite de viscosidade, ou, mais correntemente, viscosidade intrínseca, definida por:



$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{\text{rel}} - 1}{C} \right) \quad (\text{dm}^3/\text{kg}) \quad (\text{IV.8})$$

onde  $\eta_{\text{rel}}$  é a razão entre a viscosidade da solução de ensaio e a do solvente ( $\eta/\eta_0$ ).

A fórmula de Martin<sup>(363)</sup>, que a seguir se transcreve, traduz a dependência da viscosidade de uma solução de celulose em 0,5 M de cupri-etilenodiamina (CED) relativamente à concentração baseada na viscosidade intrínseca:

$$\eta_{\text{rel}} - 1 = [\eta]C e^{k'[\eta]C} \quad (\text{IV.9})$$

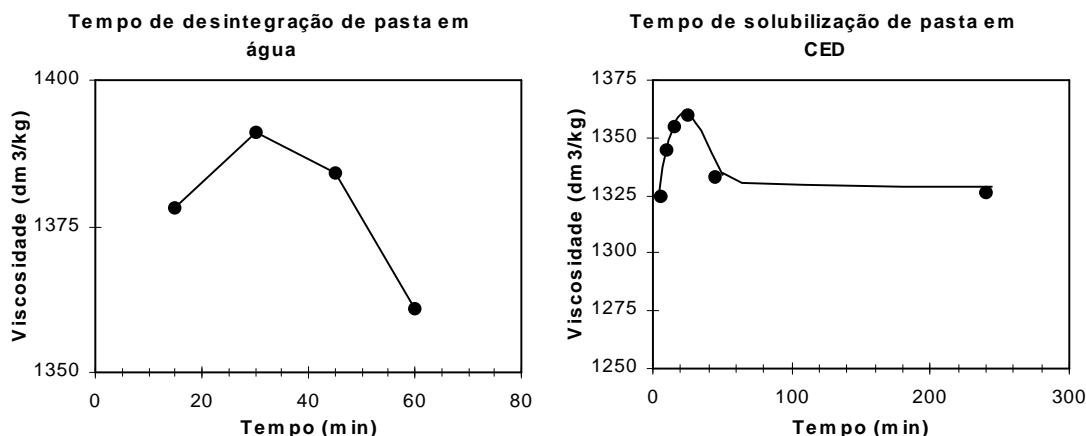
onde  $k'$  é uma constante empírica que toma o valor 0,30 para o sistema celulose-CED. Esta expressão é normalmente utilizada para um valor constante do produto  $[\eta]C$ , conforme proposto por Martin. A escolha deste valor, que segundo a norma SCAN-CM 15:88 deve ser  $[\eta]C = 3,0 \pm 0,4$  (correspondente a valores de  $\eta_{\text{rel}}$  entre 6,6 e 10,4) é baseada em considerações de exequibilidade prática do ensaio e em razões que se prendem com o facto de se estar a determinar a viscosidade intrínseca a partir de um único valor de concentração (erros inerentes à determinação da concentração e do tempo de escoamento e ao erro associado à constante  $k'$ ). Assim, segundo a norma referida, a precisão máxima do cálculo obtém-se quando  $[\eta]C$  é o mais próximo possível de 3,0 ( $3,0 \pm 0,1$ ), especialmente para valores de  $[\eta]$  superiores a  $1100 \text{ dm}^3/\text{kg}$ , devendo a viscosidade ser determinada a um gradiente de  $200 \pm 30 \text{ s}^{-1}$  num viscosímetro de dimensões perfeitamente definidas (volume de  $1,0 \text{ cm}^3$  e raio do capilar de  $0,040 \text{ cm}$ , segundo a mesma norma).

A viscosidade relativa ( $\eta_{\text{rel}}$ ) é calculada pela razão entre os tempos de escoamento da solução de ensaio e do solvente. Porém, como este último valor é muito baixo, foram utilizados dois viscosímetros: um (de calibração) onde se comparou o solvente e uma solução de glicerol a 65% (viscosidade cerca de  $10 \text{ mPa.s}$  e densidade  $1,16475$  a  $25^\circ\text{C}$ ), e outro (de leitura) onde se ensaiou a solução de pasta e a de glicerol. A concentração de pasta deve ser tal que o valor do produto  $[\eta]C$  se encontre na gama referida o que implica um ajustamento da concentração para compensar as variações no grau de polimerização médio das pastas celulósicas a serem testadas, sendo, nestas condições, as viscosidades aparentes das soluções próximas de  $15 \text{ mPa.s}$ .

Antes de proceder às medições no viscosímetro é necessário desintegrar a amostra de pasta, em água, e, em seguida, solubilizá-la em CED, sendo 30 minutos o tempo máximo indicado na norma SCAN-CM 15:88 para cada uma destas operações. A partir de estudos preliminares para otimizar estes tempos (figura IV.5), concluiu-se que a pasta deveria ser desintegrada durante 30 minutos, e se deviam efectuar as leituras dos tempos de escoamento entre 15 a 25 minutos após a adição de CED.

Nos estudos de repetibilidade efectuados, as diferenças entre as viscosidades intrínsecas dos duplicados de uma amostra não excederam 0,3%, enquanto as diferenças nas

viscosidades intrínsecas médias de amostras de pastas cozidas em condições idênticas, não foram além de 3% (ver, por exemplo, tabela 6.4 - MixIII). Também foi observado que as leituras dos tempos de escoamento não eram reprodutíveis se o índice kappa das pastas fosse superior a 18-20 (lenhina Klason maior que cerca de 2%) – nestas pastas era bem visível a presença de partículas em suspensão, presumivelmente resultantes de lenhina e/ou de celulose não dissolvida.



**Figura IV.5** - Estudo dos tempos óptimos de desintegração em água e de solubilização em CED de uma pasta com vista à determinação da sua viscosidade intrínseca.

Exemplo de cálculo baseado no cozimento E22:

W = 119,5 mg de pasta base seca dissolvidas em 50 ml de CED/H<sub>2</sub>O 1:1 (CED 0,5M)

C =  $2,39 \cdot 10^{-3}$  kg/dm<sup>3</sup>

Viscosímetro de calibração: tempo de escoamento médio da solução de glicerol - 435,57 s  
tempo de escoamento médio da solução CED 0,5 M - 78,30 s

Viscosímetro de leitura: tempo de escoamento médio da solução de glicerol - 54,93 s  
tempo de escoamento médio da solução de ensaio - 87,90 s

Factor do viscosímetro  $f = 435,57/54,93 = 7,929$

Constante do viscosímetro  $h = f/78,30 = 0,1013 \text{ s}^{-1}$

$\eta_{\text{rel}} = h \cdot 87,90 = 8,90$

Com base neste valor de  $\eta_{\text{rel}}$  obtém-se, da tabela IV.6, o valor correspondente para  $[\eta]C = 3,112$  e a partir da concentração C (conhecida), calcula-se  $[\eta] = 1302 \text{ dm}^3/\text{kg}$ . No duplicado da mesma amostra obteve-se  $[\eta] = 1306 \text{ dm}^3/\text{kg}$ .

(A solução de CED utilizada - da Carlo Erba - foi analisada por titulação, segundo a norma SCAN-C16:62, obtendo-se [Cu] = 0,919 M, [Etilenodiamina] = 1,900 M sendo a razão [Etilenodiamina]/[Cu] = 2,07).

**Tabela IV.6** - Valor do produto  $[\eta]C$  para diferentes valores da viscosidade  $\eta_{rel}$ .

$\eta_{rel}$	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
8,0	2,920	2,923	2,925	2,927	2,929	2,932	2,934	2,936	2,938	2,940
8,1	2,943	2,945	2,947	2,949	2,951	2,954	2,956	2,958	2,960	2,962
8,2	2,964	2,967	2,969	2,971	2,973	2,975	2,978	2,980	2,982	2,984
8,3	2,986	2,988	2,991	2,993	2,995	2,997	2,999	3,001	3,003	3,006
8,4	3,008	3,010	3,012	3,014	3,016	3,018	3,020	3,023	3,025	3,027
8,5	3,029	3,031	3,033	3,035	3,037	3,040	3,042	3,044	3,046	3,048
8,6	3,050	3,052	3,054	3,056	3,058	3,061	3,063	3,065	3,067	3,069
8,7	3,071	3,073	3,075	3,077	3,079	3,081	3,083	3,085	3,087	3,090
8,8	3,092	3,094	3,096	3,098	3,100	3,102	3,104	3,106	3,108	3,110
8,9	3,112	3,114	3,116	3,118	3,120	3,122	3,124	3,126	3,128	3,130
9,0	3,132	3,134	3,136	3,138	3,140	3,142	3,144	3,147	3,149	3,151

## IV.6 - Caracterização de pastas e de efluentes após branqueamento

A tabela IV.7 mostra alguns resultados, a título de exemplo, da caracterização dos efluentes das várias etapas da sequência DED (nas condições apresentadas na secção 5.3), bem como das respectivas pastas.

**Tabela IV.7-** Resultados de ensaios efectuados em duplicado da caracterização dos efluentes (pH e/ou cloro residual) e das respectivas pastas (índice micro-kappa, viscosidade intrínseca, teor de carboxilos e brancura), bem como para o rendimento do processo de algumas pastas às quais foi aplicada a sequência de branqueamento  $D_0E_1D_1$ .

Ref <sup>a</sup>	D <sub>0</sub> (3,5%, 50°C, 30min)		E <sub>1</sub> (1,8%, 65°C, 90min)		D <sub>1</sub> (2,2%, 75°C, 60min)					Rend. Global (%)
	pH	Cloro res. (mg Cl <sub>2</sub> /l)	pH	μIK	pH	Cloro res. (mg Cl <sub>2</sub> /l)	Viscosid. (dm <sup>3</sup> /kg)	Carboxilo (meq/100g)	Brancura (% ISO)	
E22	2,36	26,0	12,26	3,2	3,12	16,0	1133	7,8	88,2	97,3
	2,36	17,1	12,28	3,4	3,17	22,2	1152	8,2	88,0	97,5
E54	2,33	40,8	12,58	3,5	2,7	21,3	1131	6,7	87,8	98,0
	2,32	36,6	12,58	3,4	2,7	19,5	1119	6,3	87,9	97,7
E46	2,35	60,4	12,61	3,0	2,84	26,6	1030	6,5	88,2	97,0
	2,44	51,5	12,56	3,2	2,79	25,1	1042	7,1	88,1	97,2

Como se pode constatar:

- o pH do estágio D<sub>0</sub> é cerca de 2,4, sendo o do estágio D<sub>1</sub> ligeiramente maior (cerca de 3), conforme recomendado (secção 4.4);
- no final dos estágios de oxidação existia cloro residual, assegurando que o dióxido de cloro foi suficiente;
- a redução de IK no primeiro estágio foi considerável (de ~15 para ~3);
- a viscosidade após branqueamento decresceu em média 150 unidades e
- a brancura destas pastas rondou os 88%ISO.

## IV.7 - Cozimentos incompletos

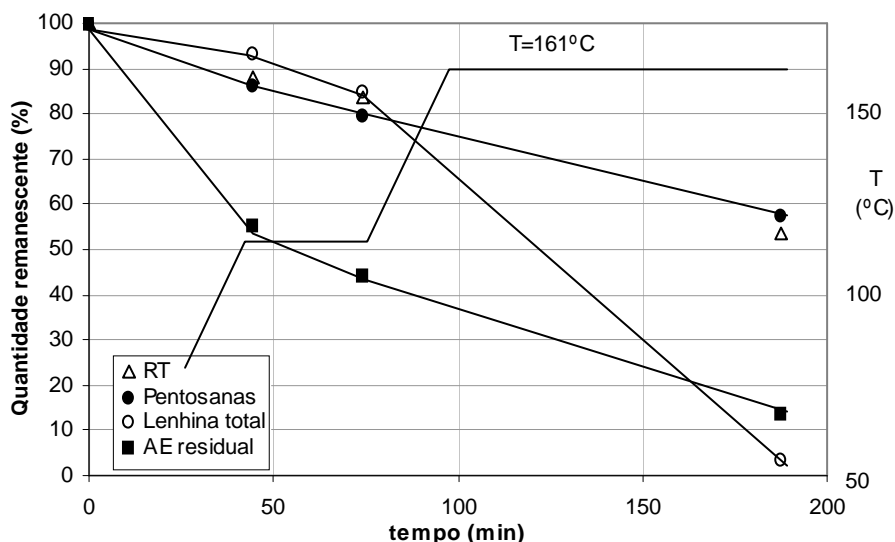
Como é sabido, um ciclo de cozimento laboratorial é constituído por um período de aquecimento até à temperatura de cozimento, seguido de um patamar a esta temperatura. Com o intuito de maximizar a impregnação das aparas com o licor introduziu-se, no período de aquecimento, um patamar intermédio no qual estas se mantiveram, durante 30 minutos, a uma temperatura de 115°C. Para avaliar o efeito deste primeiro patamar na dissolução dos componentes da madeira, interromperam-se dois cozimentos imediatamente antes do patamar (E36) e no final deste (E35). A tabela IV.8 resume os valores de algumas das características determinadas. Para efeitos comparativos, são também apresentados os dados referentes à madeira (Mix III) e a um cozimento completo realizado nas mesmas condições (E22). Para melhor visualização destes resultados construiu-se também o gráfico da figura IV.6.

**Tabela IV.8** - Evolução do conteúdo de pentosanas (PENTP), lenhina total (LT) e extractáveis (etanol/tolueno) bem como do rendimento total (RT) ao longo de um cozimento (AA=15% e IS=30%, isto é, AE=12,8% ou 32,0gNa<sub>2</sub>O/l)\*.

Ref <sup>a</sup>	%, base 'amostra'			%, base madeira**				AE <sub>R</sub> (gNa <sub>2</sub> O/l)
	PENTP	LT	Ext et/tol	RT	PENT	LT	Ext et/tol	
(Mix III) <sup>(1)</sup>					15,3	26,0	2,7	
E36 <sup>(2)</sup>	15,0	27,5 <sup>***</sup>	0,86	88,2	13,2	24,3	0,8	17,7
E35 <sup>(3)</sup>	14,6	26,3 <sup>***</sup>	0,91	83,8	12,2	22,1	0,8	14,1
E22 <sup>(4)</sup>	16,4	1,6	0,40	53,5	8,8	0,9	0,2	4,4

<sup>(1)</sup> – Mix III: aparas de madeira; <sup>(2)</sup> – E 36: aquecimento de 40 a 115°C durante 45 min; <sup>(3)</sup> – E35: igual a E36 seguido de 30 min de patamar a 115°C; <sup>(4)</sup> – E22: igual a E36 seguido de aquecimento de 115 a 161°C, durante 23 min, permanecendo 90 min a esta temperatura (ou seja, a soma do tempo de aquecimento com o tempo de cozimento é de 188min). \*\* – %, base madeira =%, base amostra\*RT. \*\*\* – amostras previamente extraídas.

Como é frequentemente referido na literatura a etapa inicial da deslenhificação é caracterizada por um grande consumo de carga alcalina, particularmente nas folhosas, e uma baixa selectividade, isto é, pequena dissolução da lenhina em comparação com uma elevada dissolução de hidratos de carbono sendo os extractáveis também removidos na sua quase totalidade. Os resultados da tabela IV.8 e da figura IV.6 confirmam amplamente estas ocorrências para o *E. globulus* português. De facto, durante o aquecimento do licor e das aparas até 115°C, verifica-se um elevado consumo de AE (cerca de 45%) e a remoção de 14% de pentosanas e de 70% de extractáveis, sendo de 12% a remoção total de material lenhoso (88,2% de rendimento). Apesar da baixa temperatura, 6% da lenhina é igualmente removida. Nos 30 minutos de patamar, a 115°C, removem-se, adicionalmente, 6,5% de pentosanas, 8,5% de lenhina, consumindo-se mais 11% de AE. Somando estes valores, obtém-se, antes de se atingir 140°C (temperatura a que, segundo a literatura, se inicia a reacção de deslenhificação), um consumo de 56% de AE, juntamente com a remoção de 14,5% de lenhina, 20,5% de



**Figura IV.6** - Evolução do rendimento (RT), da temperatura (T) e da quantidade remanescente de pentosanas, de lenhina total e de alcalinidade efectiva residual com o tempo de aquecimento e de cozimento.

pentosanas e 70% de extractáveis, retendo-se apenas 84% do material lenhoso inicial. Estes resultados indicam que efectivamente há uma parte da lenhina de remoção fácil, provavelmente a mais acessível e de menor peso molecular, que segundo alguns autores ocorre por dissolução directa<sup>(177)</sup> ou por clivagem de ligações envolvendo estruturas fenólicas<sup>(344,364)</sup>. Além disso, cerca de 50% das pentosanas perdidas no cozimento completo (E22) são removidas antes de se atingir a temperatura de cozimento. De referir também que a forma das curvas da figura IV.6 não indica a existência de qualquer alteração na cinética de remoção dos componentes da pasta durante o patamar a 115°C.

## IV.8 – Tabela de resultados

A tabela IV.9 apresenta as condições operatórias utilizadas em todos os cozimentos efectuados (índice de sulfureto, IS, carga alcalina activa, AA, e efectiva, AE, temperatura, T, e tempo de cozimento, t) bem como os resultados no que respeita aos rendimentos (total, RT, em pasta, RP, e teor de incozidos, INC), à caracterização dos licores negros (pH, e alcalinidades residuais activa e efectiva, AA<sub>R</sub> e AE<sub>R</sub>) e à caracterização das pastas produzidas (índice kappa, IK, viscosidade intrínseca, VISC, e teor de pentosanas, PENTP). Como já referido na secção 5.2.3, usou-se um hidromódulo de 4:1 (l/kg), uma actividade de 90% e o perfil de temperaturas durante o aquecimento (igual para todos os ensaios) consistiu no aquecimento das aparas e do licor, em conjunto, desde a temperatura ambiente até à temperatura de cozimento, à velocidade de 2°C/min, com um patamar intermédio a 115°C, durante 30 min. Os códigos de identificação dos cozimentos são constituídos pela letra E

seguido do número do cozimento, sendo de referir que a ordem dos cozimentos no tempo foi aleatória.

Tabela IV.9 - Cozimentos de *E. globulus*

Ref <sup>o</sup> do coz.	Condições operatórias				Resultados				Licor negro						
	IS (%)	AA (%Na <sub>2</sub> O)	AE (%Na <sub>2</sub> O)	T (°C)	t (min)	Factor H	RT (%)	RP (%)	INC (%)	IK	VISC (dm <sup>3</sup> /kg)	PENTP (% pasta)	AA <sub>R</sub> (gNa <sub>2</sub> O/l)	AE <sub>R</sub> (gNa <sub>2</sub> O/l)	pH
E1*	10.0	17.0	16.2	165.5	90	1017	51.7	51.5	0.2	14.7	1005	15.7	8.8	7.9	12.6
E2*	0.0	20.0	20.0	170	90	1486	49.3	49.2	0.1	15.1	790	13.2	13.6	12.9	12.8
E4	10.0	17.0	16.2	167	90	1150	51.5	51.3	0.2	13.5	941		8.3	7.4	12.5
E5	0.0	20.0	20.0	165	90	976	50.8	50.4	0.4	19.6	838		15.1	14.5	12.7
E6*	15.0	15.0	14.0	166	90	1058	52.7	52.5	0.2	15.1	1115	16.0	5.4	4.4	12.3
E7	0.0	15.0	15.0	165	195	2044	52.3	51.0	1.3	21.7	878		4.9	4.4	12.2
E8*	10.0	15.0	14.4	165	120	1280	51.6	51.4	0.2	14.7	1004	16.2	5.5	4.6	12.4
E9	0.0	15.0	15.1	165	150	1586	52.7	49.9	2.8	23.7	907		6.0	5.3	12.5
E11	10.0	15.0	14.4	165	110	1180	52.0	51.7	0.3	15.7	1047		5.7	4.1	12.4
E12*	15.0	15.0	14.0	165	100	1078	52.3	52.1	0.2	14.9	1090	16.1	5.5	3.9	12.4
E14*	25.0	15.0	13.2	162	90	754	53.2	52.7	0.5	14.9	1259	16.3	5.7	4.5	12.2
E15	15.0	15.0	13.9	165	90	976	52.7	52.2	0.5	15.9	1151		5.1	4.2	12.2
E18*	20.0	15.0	13.5	163.5	90	860	53.3	53.0	0.3	14.8	1178	16.3	5.5	4.5	12.3
E19*	20.2	15.0	13.6	163	90	823	53.5	53.1	0.4	15.5	1208		5.2	4.3	12.2
E22**	30.0	15.0	12.8	161	90	696	53.5	53.2	0.3	14.8	1316	16.4	5.9	3.9	12.6
E29*	30.0	15.0	12.8	163.5	90	860	53.3	52.9	0.4	13.8	1230		6.1	4.0	12.6
E30*	25.0	15.0	13.2	163.5	90	860	53.0	52.7	0.3	14.1	1202		5.9	4.2	12.7
E31*	20.0	15.0	13.6	165	90	976	52.9	52.7	0.2	14.0	1135		5.4	4.3	12.8
E32*	20.0	15.5	14.0	163.5	90	860	52.7	52.5	0.2	14.0	1116		7.3	5.7	12.9
E38*	40.0	15.0	12.0	161	90	696	53.7	53.0	0.7	14.0	1359	16.3	5.5	2.9	12.4
E39	30.0	15.0	12.8	165	90	976	53.1	52.8	0.3	13.4	1182		6.0	3.8	12.5
E40	10.0	15.0	14.3	163.5	90	860	53.4	51.9	1.5	18.8	1134		5.8	5.3	13.0
E41	20.0	15.0	13.5	161	90	696	53.6	52.2	1.4	16.0	1220	16.4	6.6	5.3	12.9
E42*	19.7	15.0	13.6	166	90	1058	52.1	51.9	0.2	13.5	1110	16.2	5.6	4.3	12.7
E43*	30.0	15.0	12.8	166	90	1058	52.7	52.5	0.2	12.8	1158	16.2	5.6	3.5	12.2
E44*	50.0	15.0	11.3	161	90	696	53.9	52.3	1.6	14.7	1443	16.7	6.1	2.5	11.8
E46	30.0	17.0	14.5	161	90	696	52.1	52.0	0.1	12.9	1155	16.2	8.4	6.1	13.0
E47	30.0	17.0	14.4	158	90	536	52.8	52.4	0.4	14.1	1235	16.3	9.5	7.0	13.1
E48	30.0	20.0	17.0	161	90	696	51.0	51.0	0.0	11.4	962	15.2	13.1	9.7	13.3
E50	40.0	15.0	12.0	163.5	90	860	52.9	52.3	0.6	13.5	1308		5.6	2.9	12.2
E53*	30.0	17.0	14.5	156	90	450	52.8	52.5	0.3	15.2	1328	16.2	9.7	7.4	12.8
E54*	30.0	20.0	17.0	152	90	316	52.0	51.7	0.3	14.8	1317	15.5	16.0	12.7	13.1
E55	40.0	15.0	12.0	166	90	1058	52.7	52.3	0.4	12.7	1255	15.9	5.5	2.8	11.9
E56	35.0	15.0	12.4	161	90	696	53.7	53.2	0.5	14.1	1340	16.4	6.4	3.9	12.6
E57	36.4	16.5	13.5	161	90	696	52.7	52.6	0.1	13.0	1222	16.4	8.5	5.3	12.8
E58*	41.7	18.1	14.3	161	90	696	52.0	51.9	0.1	12.2	1175	16.2	10.2	6.2	12.8

**Tabela IV.9 - Cozimentos de *E. globulus* (cont.)**

E59	50.0	15.0	11.3	166	90	1058	53.7	53.0	0.7	12.8	1344	16.1	5.9	2.7	11.2
E62	45.2	16.6	12.8	161	90	696	52.8	52.6	0.2	12.9	1293	16.3	8.2	4.3	12.4
E63	10.0	15.0	14.4	169	90	1360	51.1	50.9	0.2	14.1	994		5.4	4.7	12.8
E64	0.0	15.1	15.1	181	90	3578	48.9	48.7	0.2	14.5	696	15.0	3.2	2.6	12.5
E65*	30.1	16.9	14.3	150	90	264	54.6	52.4	2.2	22.3	1375	16.3	11.1	8.8	12.8
E67	59.7	17.0	11.9	161	90	696	53.2	52.9	0.3	12.7	1329	16.3	8.6	3.4	12.1
E68	17.9	17.0	15.5	161	90	696	52.1	51.9	0.2	14.4	1138		9.3	8.3	13.0
E71*	100	24.0	11.7	161	90	696	52.3	52.2	0.1	12.5	1330	16.0	15.4	3.3	11.7
E72	39.8	17.0	13.6	161	90	696	52.4	52.3	0.1	12.6	1190		8.0	5.3	12.6
E73	29.9	17.0	14.5	166	90	1058	51.1	51.1	0.0	11.5	991	16.1	8.3	5.9	12.7
E74	39.9	17.0	13.6	166	90	1058	51.6	51.5	0.1	11.9	1050		7.6	4.7	12.6
E75	60.7	15.0	10.5	163.5	90	860	53.8	52.0	1.8	14.4	1467		7.1	2.3	11.3
E76	36.7	16.6	13.6	166	90	1058	51.6	51.6	0.0	11.8	1048		7.5	4.5	12.6
E77*	30.1	17.0	14.5	170	150	2413	50.2	50.2	0.0	9.8	770		6.2	3.9	12.5
E78	29.8	15.0	12.8	170	40	711	53.2	51.7	1.5	14.9	1208	15.9	6.1	4.2	12.5
E79*	29.8	17.1	14.5	166	165	1884	50.5	50.5	0.0	10.0	826	16.1	7.0	4.4	12.6
E80	33.3	13.5	11.3	166	90	1058	53.3	52.1	1.2	14.1	1323		3.5	2.1	11.6
E81	28.4	14.0	12.0	161	90	696	53.7	52.8	0.9	15.8	1360	16.7	4.6	3.1	12.4
E82	81.7	17.1	10.1	161	90	696	54.0	51.7	2.3	16.0	1525		10.4	2.2	11.1
E83	29.8	13.1	11.2	170	90	1486	53.0	52.0	1.0	13.5	1240		3.5	2.0	11.5
E84	81.4	20.0	11.9	161	90	696	52.6	52.4	0.2	12.0	1336	16.3	14.0	3.8	12.3
E85	44.8	14.0	10.9	161	90	696	54.2	52.4	1.8	15.5	1472		5.3	2.3	11.7
E86	29.7	15.0	12.8	170	90	1486	51.6	51.4	0.2	11.6	1031	16.1	5.4	3.2	12.3
E87*	34.9	14.0	11.6	161	90	696	53.8	52.9	0.9	15.2	1363	16.5	5.1	2.9	
E88	39.9	14.0	11.2	161	90	696	53.9	52.8	1.1	15.3	1453	16.7	5.1	2.6	
E89	0.0	12.8	12.8	161	90	696	64.4	4.6	59.8	69.3		16.4	4.6	4.2	
E91	0.0	17.0	17.0	161	90	696	54.0	38.0	16.0	35.8		15.0	11.9	11.3	
E92	0.0	15.1	15.1	161	90	696	58.3	19.7	38.6	49.4		16.3	8.6	8.1	
E93	9.7	15.1	14.4	161	90	696	53.8	50.9	2.9	21.9	1092	16.3	7.5	6.8	13.0
E94	50.5	20.0	15.0	161	90	696	51.9	51.8	0.1	11.5	1093		13.6	7.5	12.8
E95	29.9	20.0	17.0	170	90	1486	49.7	49.7	0.0	8.9	744	15.3	11.9	8.9	13.0
E96*	30.0	15.0	12.8	156	90	450	54.7	53.5	1.2	18.2	1389	16.5	7.3	5.3	12.7
E97	60.8	15.0	10.4	166	90	1058	53.7	52.2	1.5	13.5	1445		7.5	2.9	11.1
E98*	30.1	24.0	20.4	161	90	696	49.5	49.5	0.0	9.3	830	14.4	20.6	16.2	13.3
E99	30.2	23.6	20.0	170	90	1486	48.1	48.1	0.0	7.5	596	14.2	17.3	13.6	13.2
E101	9.9	24.0	22.8	161	90	696	49.1	49.1	0.0	10.5	815		22.9	21.6	13.3
E103	10.0	17.0	16.2	161	90	696	52.2	51.7	0.5	16.5	1090		9.1	8.2	12.7
E104	30.4	20.0	17.0	166	90	1058	50.5	50.5	0.0	10.1	800		12.5	9.3	13.1

\* - média de dois cozimentos  
\*\* - média de 4 réplicas



## APÊNDICE V

### Análise de Regressões

Neste apêndice são apresentados gráficos e tabelas que complementam a informação transmitida na secção 6.4, relativamente à aplicação da técnica de regressão linear (método dos mínimos quadrados) a diversos conjuntos de dados experimentais, estando os resultados ordenados de acordo com a estrutura seguida naquela secção.

Antes porém, e com o intuito de facilitar a sua leitura e interpretação definem-se alguns parâmetros estatísticos e apresenta-se a respectiva nomenclatura.

Como se sabe, um dos objectivos da investigação experimental é procurar a existência de relações matemáticas entre o conjunto de variáveis que se manipulam,  $\mathbf{x}_j$  (com  $j = 1, 2, \dots, J$  variáveis independentes) e a variável (ou variáveis) afectada por essa manipulação,  $\mathbf{y}$  (variável dependente). A equação de regressão quando linear (nos parâmetros), múltipla (isto é, envolvendo mais do que uma variável independente) e de 1ª ordem (em  $\mathbf{x}_j$ ) escreve-se normalmente na forma<sup>(364)</sup>:

$$Y_n = A + B_1 x_{1n} + \dots + B_J x_{Jn} \quad (n = 1, 2, \dots, N \text{ observações, sendo } N > J + 1) \quad (\text{V.1})$$

onde  $Y_n$  é o valor estimado do valor médio de  $y_n$  para a observação  $n$  e  $A$  e  $B_j$  são parâmetros estimados, sendo  $A$  designado por ‘constante e os restantes por ‘coeficientes parciais da regressão’. A diferença entre o valor experimental da variável dependente e o valor calculado (ou estimado) pelo modelo, ambos relativos ao ensaio  $n$ , designa-se por resíduo ( $= y_n - Y_n$ ).

Para avaliar a qualidade do ajuste recorreu-se: (i) ao valor do coeficiente de determinação  $R^2$ , (ii) ao desvio padrão dos valores estimados, quer para a variável dependente, quer para os parâmetros, (iii) ao significado estatístico do modelo e dos respectivos parâmetros para um determinado grau de confiança  $(1 - \alpha) * 100$ , através dos valores de dois testes estatísticos,  $F$  e  $T$ , e da probabilidade,  $p$ , quando comparados com os valores tabelados de  $f$ -Fischer $_{(\alpha, J, N-J-1)}$  e de  $t$ -Student $_{(\alpha, N-J-1)}$ .  $F$  e  $T$  permitem avaliar, respectivamente, o significado estatístico da regressão e a contribuição de cada variável para o significado da regressão, enquanto  $p$  representa o nível de significância – um valor muito pequeno ( $< 0,05$ ) indica que a variável independente contribui significativamente para o modelo.

Os modelos aqui apresentados foram seleccionados tendo em conta que:

- a equação deve explicar mais de 90% da variação total da variável dependente;

- o desvio padrão dos valores estimados deve ser inferior a 3% do valor médio da variável dependente (isto é, cerca de 0,4 unidades para o IK e 35 dm<sup>3</sup>/kg para a viscosidade);
- todos os coeficientes estimados do modelo devem ser estatisticamente significativos ao nível de  $\alpha = 0,05$  ou inferior;
- não deve haver padrões discerníveis na distribuição dos resíduos;
- **F** deve ser 4 a 5 vezes maior que o valor tabelado para que a equação de regressão possa ser considerada uma boa equação de previsão;
- o número de variáveis deve ser inferior a um décimo do número de ensaios (não repetidos).

Como se disse na secção 6.4, a análise de regressão foi efectuada com o auxílio do programa STATISTICA, que foi utilizado no modo progressivo (*forward stepwise regression*) o qual funciona da seguinte forma: em primeiro lugar é seleccionada, para englobar no modelo, a variável independente (**x**) que mais se correlaciona com a variável dependente (**y**); a variável a incluir de seguida é escolhida de entre aquelas que mais se correlacionam com os resíduos do 1º passo. Simultaneamente é feita uma análise de variância (teste F) para averiguar se a variável a incluir no modelo explica uma porção adicional significativa da variação total de **y** (isto é, se o aumento do coeficiente de determinação tem significado estatístico, dado que o número de graus de liberdade também aumenta). Além disso, o programa vai informando sobre o nível de significância (*p-level*) do parâmetro relativo à variável em questão, para um grau de confiança escolhido pelo utilizador, o qual, neste caso, foi de 95%. De referir que o modelo pode excluir variáveis que foram incorporadas nos primeiros passos da regressão mas que adquiriram pouco significado estatístico após a inclusão posterior de outras. De facto, dependendo do valor de *p*, as variáveis podem ser retiradas, sem afectar significativamente **R**<sup>2</sup>. O programa também fornece uma estimativa dos coeficientes de regressão normalizados (obtidos a partir da razão  $(\mathbf{y}-\mathbf{M}_y)/s$ , onde  $\mathbf{M}_y$  é o valor médio de **y** e *s* o respectivo desvio padrão) a fim de permitir ao utilizador comparar o efeito relativo das variáveis independentes **x<sub>j</sub>**.

Após a construção do modelo, isto é, conhecido o coeficiente de determinação e escolhidas as variáveis com maior significado estatístico, analisaram-se os gráficos dos resíduos para indagar da veracidade das hipóteses inerentes à aplicação da teoria da regressão linear<sup>(365-367)</sup>, ou seja, se estes resíduos apresentavam distribuição normal, de média nula (gráficos de distribuição de probabilidade normal e histogramas) e estavam distribuídos aleatoriamente quando representados em função da variável dependente. A aplicação de testes estatísticos requer também que todas as variáveis sejam, elas próprias, normalmente distribuídas, embora a violação deste pressuposto não tenha, aparentemente, grandes consequências na análise efectuada<sup>(368)</sup>. A partir da análise dos gráficos foi também possível

confirmar a qualidade do ajuste, isto é, verificar se a equação de regressão prevê bem os valores de  $y$  para toda a gama ensaiada, e indagar da existência de *outliers* (correspondentes a observações cujos resíduos são superiores a  $\pm 2\sigma$ , para um grau de confiança de 95%).

A técnica de regressão linear foi também utilizada mesmo para casos em que à partida já se sabia que a relação  $y=f(x)$  não era linear, após conversão desta num modelo linear por transformação das variáveis independentes e/ou dependentes – por exemplo, criando uma nova variável  $y'=\ln y$ ,  $x'_j = 1/x_j$ ,  $x'_j = x^2$ , etc. Do mesmo modo se recuperou a linearidade nos casos em que se verificou haver interacção entre as variáveis  $x_j$ , o que, em geral, implicou a inclusão de um termo cruzado no modelo original. Uma vez efectuada a transformação, o modelo linearizado sujeito ao tratamento anteriormente descrito.

A apresentação dos resultados segue a seguinte metodologia:

- (i) - construção da matriz de correlação;
- (ii) - apresentação do modelo (ou modelos) seleccionados e respectiva análise da regressão (sob a forma de tabela);
- (iii) - representação dos resíduos e dos valores experimentais em função dos valores estimados pelo modelo;
- (iv) - gráfico de probabilidade normal dos resíduos, para confirmar a qualidade do ajuste;
- (v) - listagem dos cozimentos utilizados na construção do modelo, que inclui também os valores experimentais, os estimados e as respectivas diferenças.

Resta acrescentar que, para cada variável dependente aqui estudada – índice kappa e viscosidade – se começou por analisar o efeito da composição do licor, depois o das condições operatórias de cozimento, e, por fim, estes dois efeitos conjuntamente.

## V.1. Índice kappa

### i) Efeito da composição do licor

Com o objectivo de desenvolver um modelo empírico que traduzisse o efeito da composição do licor no índice kappa, construiu-se a matriz de correlação apresentada na tabela V.1.

**Tabela V.1** - Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo as variáveis índice kappa (IK), carga de hidróxido de sódio (NA) e de sulfureto de sódio (SU), carga alcalina activa (AA) e efectiva (AE) e índice de sulfureto (IS); N=28 cozimentos *kraft*, T=161°C, t=90min.

	IK	NA	SU	AA	AE	IS
IK	1					
NA	-0,29 n.s.	1				
SU	-0,25 n.s.	-0,78 <sup>(1)</sup>	1			
AA	-0,80 <sup>(1)</sup>	0,21 n.s.	0,45 <sup>(2)</sup>	1		
AE	-0,63 <sup>(1)</sup>	0,87 <sup>(1)</sup>	-0,36 n.s.	0,77 <sup>(1)</sup>	1	
IS	-0,09 n.s.	-0,89 <sup>(1)</sup>	0,96 <sup>(1)</sup>	-0,22 n.s.	-0,57 <sup>(2)</sup>	1

(1) -  $p < 0,001$ ; (2) -  $p < 0,05$ ; n.s. - coeficiente de correlação não significativo do ponto de vista estatístico ( $p > 0,05$ ).

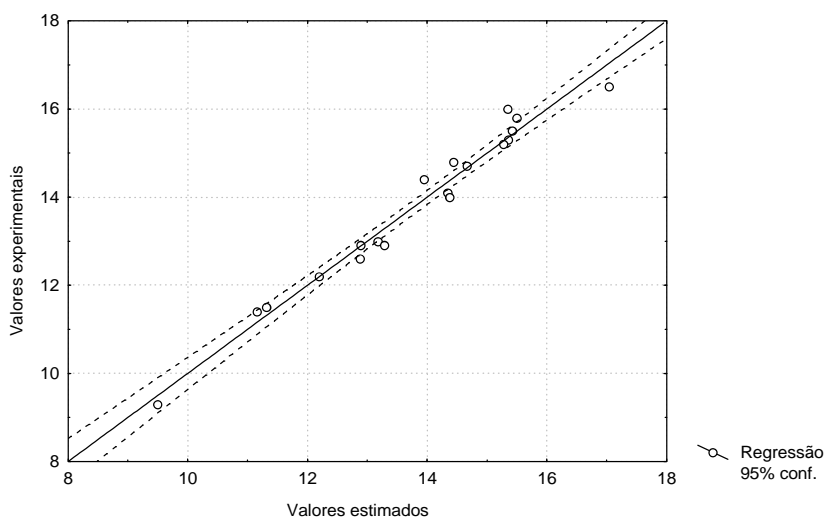
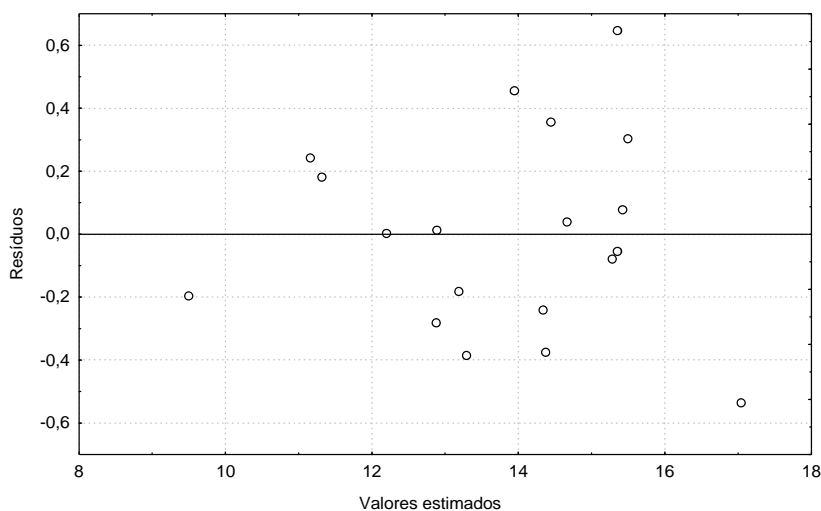
Apesar da elevada correlação entre AA e IK, não foi possível encontrar um modelo simples que englobasse toda a gama de valores ensaiada e preenchesse os requisitos enunciados.

No entanto, restringindo a variável IS à gama 20 a 50%, de maior interesse do ponto de vista industrial, foi possível encontrar alguns modelos utilizando apenas duas variáveis (AA e IS, AE e IS ou AE e SU). Em todos, porém, só foram conseguidos bons ajustes por recurso a mudanças de variável, nomeadamente a aplicação de logaritmos decimais ou o cálculo dos seus inversos, como se verá de seguida.

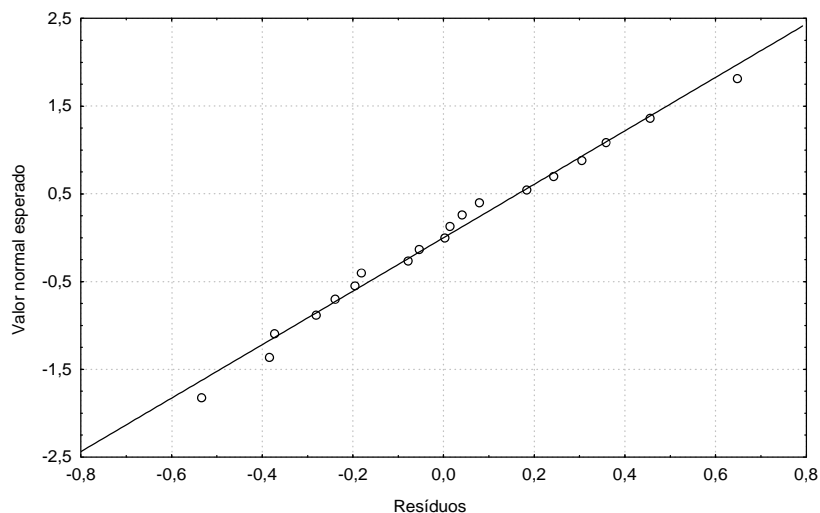
**Equação de regressão:  $IK = A + B_1/SU + B_2/AE$**  (IS entre 20 a 50%) (V.2)

**Tabela V.2** - Análise da regressão (N=19 cozimentos, T=161°C, t=90 min).

	Valor absoluto (e normalizado)	Desvio padrão absoluto (e normalizado)	T <sub>(N-J-1)</sub>	p	R <sup>2</sup>	F <sub>(J,N-J-1)</sub>
A	1,18	0,58	2	0,058		
B <sub>1</sub>	13,03 (0,772)	0,72 (0,043)	18	<0,00001		
B <sub>2</sub>	132,7 (0,808)	7,0 (0,043)	19	<0,00001		
Regressão		0,33		<0,00001	0,9724	282



**Figura V.1** - Distribuição dos resíduos (a) e valores experimentais do índice kappa (b) em função dos valores estimados pela regressão  $IK = 1,18 + 13/SU + 133/AE$ .



**Figura V.2** - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos. Regressão:  $IK=1,18+13/SU+133/AE$ .

**Tabela V.3** - Valores experimentais e calculados de IK e respectivos resíduos ( $T=161^{\circ}C$ ,  $t=90$  min).

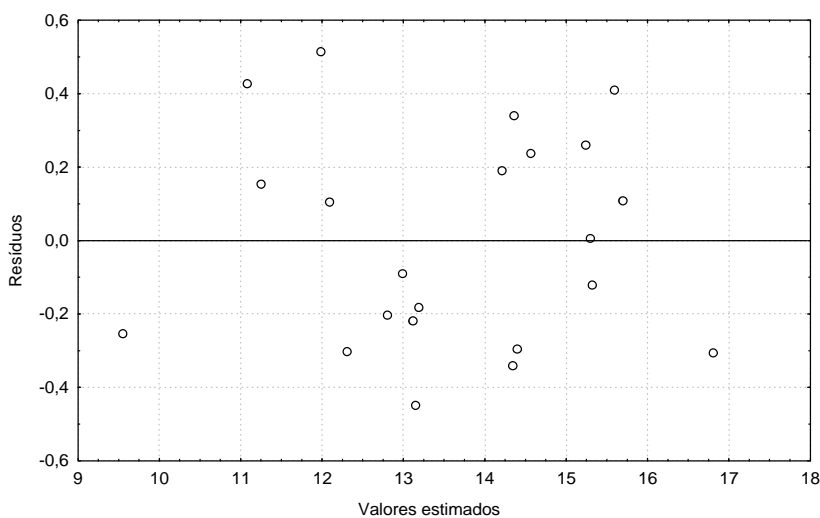
Ref <sup>a</sup>	AA (%)	AE (%)	IS (%)	SU (%)	IK experimental	IK= 1,18+13,03/SU+ 132,7/AE (N=19)	
						Calculado	Resíduo
E22	15	12,8	30	4,5	14,8	14,4	0,4
E38	15	12	40	6,1	14,0	14,4	-0,4
E41	15	13,5	20	3	16,0	15,4	0,6
E44	15	11,3	50	7,5	14,7	14,7	0,0
E46	17	14,5	30	5,1	12,9	12,9	0,0
E48	20	17	30	6	11,4	11,2	0,2
E56	15	12,4	35	5,3	14,1	14,3	-0,2
E57	16,5	13,5	36,4	6	13,0	13,2	-0,2
E58	18,1	14,3	41,7	7,5	12,2	12,2	0,0
E62	16,6	12,8	45,2	7,5	12,9	13,3	-0,4
E68	17	15,5	17,9	3,1	14,4	13,9	0,5
E72	17	13,6	39,8	6,7	12,6	12,9	-0,3
E81	14	12	28,4	4	15,8	15,5	0,3
E85	14	10,9	44,8	6,3	15,5	15,4	0,1
E87	14	11,6	34,9	4,9	15,2	15,3	-0,1
E88	14	11,2	39,9	5,6	15,3	15,4	-0,1
E94	20	15	50,5	10,1	11,5	11,3	0,2
E98	24	20,4	30,1	7,2	9,3	9,5	-0,2
103	17	16,2	10	1,7	16,5	17,0	-0,5

**Comentário:** Restringindo a gama de IS de 20 a 50%, o modelo  $IK = A + B_1/SU + B_2/AE$  origina um bom ajuste, o que não impede todavia a selecção de outros modelos não lineares, como o sugerido por Tasman<sup>(338-339)</sup> que se analisa em seguida.

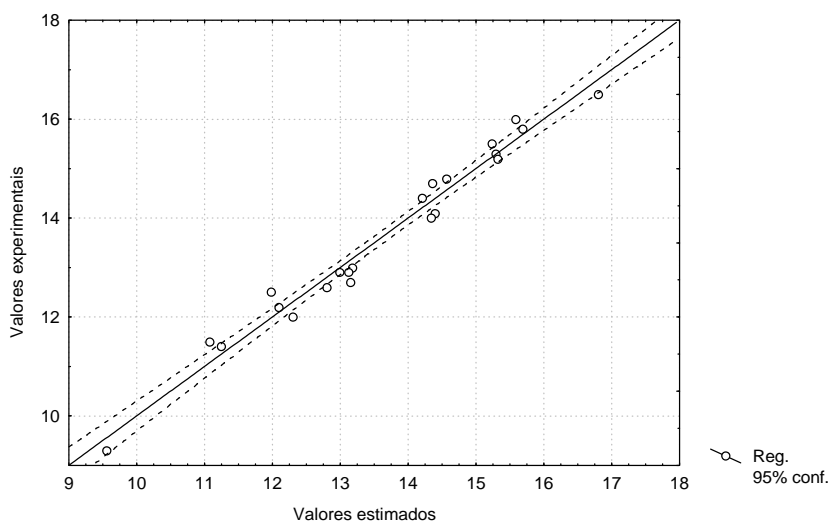
**Equação de regressão:  $IK = A + B_1/AE \cdot \log_{10} IS$  (IS entre 10 a 100%) (V.3)**

**Tabela V.4 - Análise da regressão (N=22 cozimentos, T=161°C, t=90 min).**

	Valor absoluto (e normalizado)	Desvio padrão absoluto (e normalizado)	$T_{(N-J-1)}$	p	$R^2$	$F_{(J,N-J-1)}$
A	1,14	0,45	2,5	0,021		
$B_1$	253,8(0,987)	9,2 (0,036)	28	<0,00001		
Regressão		0,29		<0,00001	0,9746	767

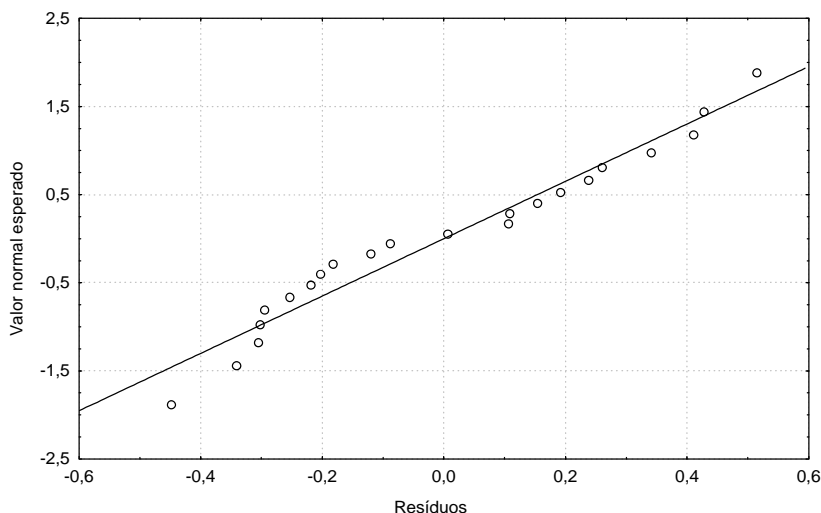


(a)



(b)

**Figura V.3 - Distribuição dos resíduos (a) e valores experimentais do índice kappa (b) em função dos valores estimados pela regressão  $IK = 1,14 + 253,8 / (AE \cdot \log_{10} IS)$ .**



**Figura V.4** - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos. Regressão:  $IK = 1,14 + 253,8/(AE \cdot \log_{10} IS)$ .

**Tabela V.5** - Valores experimentais e calculados de IK e respectivos resíduos (T=161°C, t=90min).

Ref <sup>a</sup>	AE (%)	IS (%)	AE*log <sub>10</sub> (IS)	Valor experimental	IK=1,14+253,8/(AE*log <sub>10</sub> (IS))	
					calculado	Resíduo
E22	12,8	30	18,9	14,8	14,6	0,2
E57	13,5	36,4	21,1	13,0	13,2	-0,2
E58	14,3	41,7	23,2	12,2	12,1	0,1
E62	12,8	45,2	21,2	12,9	13,1	-0,2
E46	14,5	30	21,4	12,9	13,0	-0,1
E48	17	30	25,1	11,4	11,2	0,2
E56	12,4	35	19,1	14,1	14,4	-0,3
E38	12	40	19,2	14,0	14,3	-0,3
E44	11,3	50	19,2	14,7	14,4	0,3
E41	13,5	20	17,6	16,0	15,6	0,4
E71	11,7	100	23,4	12,5	12,0	0,5
E84	11,9	81,4	22,7	12,0	12,3	-0,3
E67	11,9	59,7	21,1	12,7	13,1	-0,4
E85	10,9	44,8	18,0	15,5	15,2	0,3
E88	11,2	39,9	17,9	15,3	15,3	0,0
E72	13,6	39,8	21,8	12,6	12,8	-0,2
E87	11,6	34,9	17,9	15,2	15,3	-0,1
E81	12	28,4	17,4	15,8	15,7	0,1
E68	15,5	17,9	19,4	14,4	14,2	0,2
E94	15	50,5	25,5	11,5	11,1	0,4
E98	20,4	30,1	30,2	9,3	9,6	-0,3
103	16,2	10	16,2	16,5	16,8	-0,3

**Comentário:** O factor  $AE \cdot \log_{10} IS$  é uma variável adequada para descrever a alcalinidade do licor quando IS se situa entre 10 e 100% . Idêntica equação foi obtida para outra temperatura:

$$IK = 1,38 + 220,3/(AE \cdot \log_{10} IS), \text{ para } T=166^{\circ}\text{C} \quad (R^2 = 0,9695) \quad (\text{V.4})$$



## ii) Efeito das condições operatórias do digestor

As variáveis temperatura e tempo de cozimento podem ser envolvidas n<sup>(a)</sup>a única variável, o factor H. A variação de IK com o factor H pode ser descrita por qualquer uma das seguintes equações:  $IK=A \cdot H^2+B_1 \cdot H+B_2$ ,  $IK=A \cdot H^B$  ou ainda por  $IK = A \cdot \log_{10}H+B$  (equação de Hatton) onde A e B (ou B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>) dependem da alcalinidade e sulfidez do licor como se exemplifica para a última equação.

$$IK = 96,0-26,2 \cdot \log_{10}H, \quad IS=10\%, \quad AA=15\% \quad \text{ou} \quad AE \cdot \log_{10}IS = 14,4 \quad (R^2=0,9938) \quad (V.5)$$

$$IK = 57,1-14,4 \cdot \log_{10}H, \quad IS=20\%, \quad AA=15\% \quad \text{ou} \quad AE \cdot \log_{10}IS = 17,7 \quad (R^2=0,9579) \quad (V.6)$$

$$IK = 51,0-12,6 \cdot \log_{10}H, \quad IS=30\%, \quad AA=15\% \quad \text{ou} \quad AE \cdot \log_{10}IS = 18,9 \quad (R^2=0,9646) \quad (V.7)$$

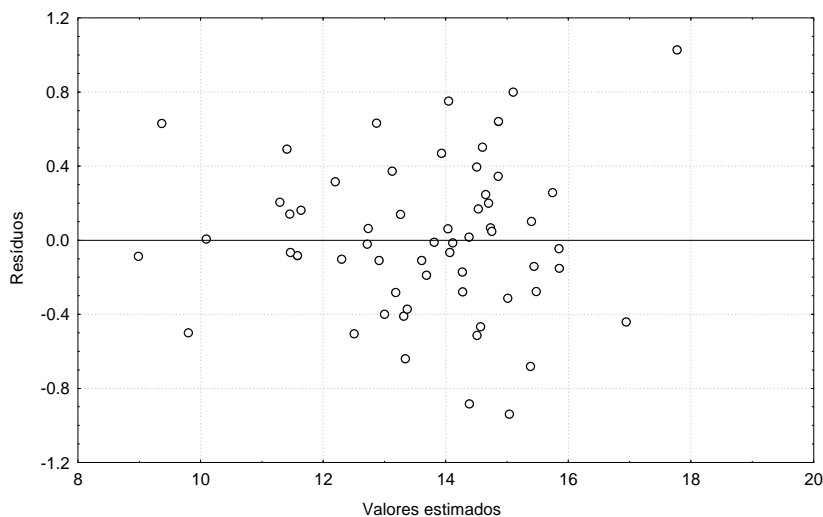
$$IK = 34,0-7,3 \cdot \log_{10}H, \quad IS=30\%, \quad AA=17\% \quad \text{ou} \quad AE \cdot \log_{10}IS = 21,4 \quad (R^2=0,9642) \quad (V.8)$$

## iii) Efeito conjunto da composição do licor e do factor H

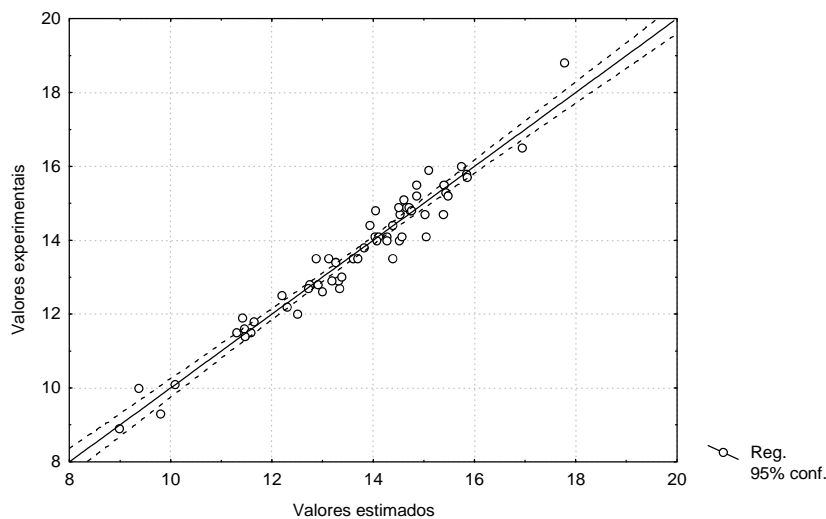
$$\text{Equação de regressão: } IK=A+B_1/(AE \cdot \log_{10}IS)+B_2 \log_{10}H/(AE \cdot \log_{10}IS) \quad (V.9)$$

**Tabela V.6** - Análise da regressão (N=59 cozimentos).

	Valor absoluto (e normalizado)	Desvio padrão absoluto (e normalizado)	T <sub>(N-J-1)</sub>	p	R <sup>2</sup>	F <sub>(J,N-J-1)</sub>
A	1,53	0,40	4	0,000339		
B <sub>1</sub>	788 (3,48)	31 (0,13)	26	<0,00001		
B <sub>2</sub>	-189,5 (-2,82)	9,1 (0,13)	-21	<0,00001		
Regressão		0,42		<0,00001	0,9483	514

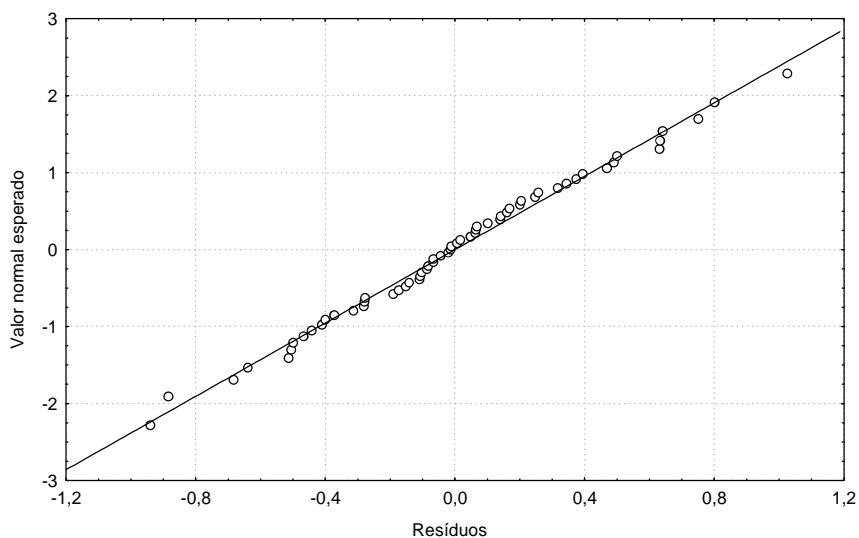


(a)



(b)

**Figura V.5** - Distribuição dos resíduos (a) e valores experimentais do índice kappa (b) em função dos valores estimados pela regressão :  $IK=1,53+788/(AE*\log_{10}IS)-189,5*\log_{10}H/(AE*\log_{10}IS)$ .



**Figura V.6** - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos.  
Regressão:  $IK=1,53+788/(AE*\log_{10}IS)-189,5*\log_{10}H/(AE*\log_{10}IS)$ .

Tabela V.7 - Valores experimentais e calculados de IK e respectivos resíduos\*.

Ref <sup>a</sup>	IS (%)	AE (%)	H	AE*log <sub>10</sub> IS	IK experimental	IK calculado	resíduo
E1	10,0	16,2	1017	16,2	14,7	15,0	-0,3
E4	10,0	16,2	1150	16,2	13,5	14,4	-0,9
E6	15,0	14,0	1058	16,5	15,1	14,6	0,5
E8	10,0	14,4	1280	14,4	14,7	15,4	-0,7
E11	10,0	14,4	1180	14,4	15,7	15,8	-0,1
E12	15,0	14,0	1078	16,5	14,9	14,5	0,4
E14	25,0	13,2	754	18,5	14,9	14,7	0,2
E15	15,0	13,9	976	16,3	15,9	15,1	0,8
E18	20,0	13,5	860	17,6	14,8	14,7	0,1
E19	20,2	13,6	823	17,7	15,5	14,8	0,7
E22	30,0	12,8	696	18,9	14,8	14,7	0,1
E29	30,0	12,8	860	18,9	13,8	13,8	0,0
E30	25,0	13,2	860	18,5	14,1	14,1	0,0
E31	20,0	13,6	976	17,7	14,0	14,1	-0,1
E32	20,0	14,0	860	18,2	14,0	14,3	-0,3
E38	40,0	12,0	696	19,2	14,0	14,5	-0,5
E39	30,0	12,8	976	18,9	13,4	13,3	0,1
E40	10,0	14,3	860	14,3	18,8	17,8	1,0
E41	20,0	13,5	696	17,6	16,0	15,7	0,3
E42	19,7	13,6	1058	17,7	13,5	13,8	-0,3
E43	30,0	12,8	1058	18,9	12,8	12,9	-0,1
E44	50,0	11,3	696	19,2	14,7	14,5	0,2
E46	30,0	14,5	696	21,4	12,9	13,2	-0,3
E47	30,0	14,4	536	21,3	14,1	14,3	-0,2
E48	30,0	17,0	696	25,1	11,4	11,5	-0,1
E50	40,0	12,0	860	19,2	13,5	13,6	-0,1
E53	30,0	14,5	450	21,4	15,2	14,9	0,3
E54	30,0	17,0	316	25,1	14,8	14,1	0,7
E55	40,0	12,0	1058	19,2	12,7	12,7	0,0
E56	35,0	12,4	696	19,1	14,1	14,6	-0,5
E57	36,4	13,5	696	21,1	13,0	13,4	-0,4
E58	41,7	14,3	696	23,2	12,2	12,3	-0,1
E59	50,0	11,3	1058	19,2	12,8	12,7	0,1
E62	45,2	12,8	696	21,2	12,9	13,3	-0,4
E63	10,0	14,4	1360	14,4	14,1	15,0	-0,9
E67	59,7	11,9	696	21,1	12,7	13,3	-0,6
E68	17,9	15,5	696	19,4	14,4	14,4	0,0
E71	100,0	11,7	696	23,4	12,5	12,2	0,3
E72	39,8	13,6	696	21,8	12,6	13,0	-0,4
E73	29,9	14,5	1058	21,4	11,5	11,6	-0,1
E74	39,9	13,6	1058	21,8	11,9	11,4	0,5
E75	60,7	10,5	860	18,7	14,4	13,9	0,5
E76	36,7	13,6	1058	21,3	11,8	11,6	0,2
E78	29,8	12,8	711	18,9	14,9	14,7	0,2
E79	29,8	14,5	1884	21,4	10,0	9,4	0,6
E80	33,3	11,3	1058	17,2	14,1	14,0	0,1
E81	28,4	12,0	696	17,4	15,8	15,8	0,0
E83	29,8	11,2	1486	16,5	13,5	12,9	0,6
E84	81,4	11,9	696	22,7	12,0	12,5	-0,5
E85	44,8	10,9	696	18,0	15,5	15,4	0,1
E86	29,7	12,8	1486	18,9	11,6	11,5	0,1
E87	34,9	11,6	696	17,9	15,2	15,5	-0,3
E88	39,9	11,2	696	17,9	15,3	15,4	-0,1
E94	50,5	15,0	696	25,5	11,5	11,3	0,2
E95	29,9	17,0	1486	25,1	8,9	9,0	-0,1
E97	60,8	10,4	1058	18,6	13,5	13,1	0,4
E98	30,1	20,4	696	30,2	9,3	9,8	-0,5
E103	10,0	16,2	696	16,2	16,5	16,9	-0,4
E104	30,4	17,0	1058	25,1	10,1	10,1	0,0

\* - Regressão:  $IK = 1,53 + 788 / (AE * \log_{10} IS) - 189,5 * \log_{10} H / (AE * \log_{10} IS)$ .

## V.2 - Viscosidade intrínseca

### i) Efeito da composição do licor

**Tabela V.8** - Matriz dos coeficientes de correlação linear envolvendo as variáveis viscosidade (VISC), carga de hidróxido de sódio (NA) e de sulfureto de sódio (SU), carga alcalina activa (AA) e efectiva (AE) e índice de sulfureto (IS). N=24 cozimentos, T=161°C, t=90min.

	VISC	NA	SU	AA	AE	IS
VISC	1					
NA	-0,88 <sup>(1)</sup>	1				
SU	0,34 n.s.	-0,71 <sup>(1)</sup>	1			
AA	-0,82 <sup>(1)</sup>	0,20 n.s.	0,54 <sup>(2)</sup>	1		
AE	-0,97 <sup>(1)</sup>	0,92 <sup>(1)</sup>	-0,38 n.s.	0,83 <sup>(1)</sup>	1	
IS	0,57 <sup>(2)</sup>	-0,86 <sup>(1)</sup>	0,96 <sup>(1)</sup>	-0,25 n.s.	-0,6 <sup>(1)</sup>	1

(1) -  $p < 0,001$ ; (2) -  $p < 0,01$ ; n.s. - coeficiente de correlação não significativo do ponto de vista estatístico ( $p > 0,05$ ).

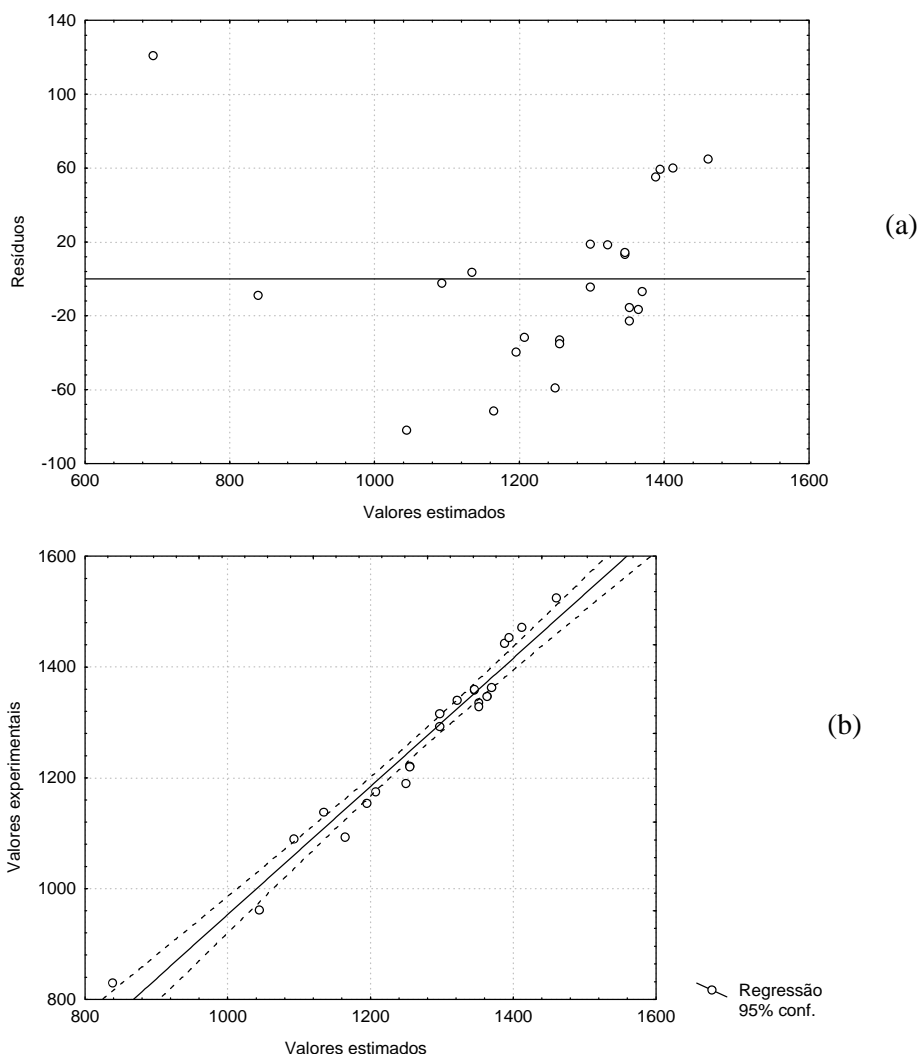
Da matriz de correlação univariável facilmente se deduz que a variável que melhor se correlaciona com a viscosidade é a alcalinidade efectiva (AE), sendo o teor de sulfureto (sob a forma de SU ou de IS) a pior.

De entre as variáveis independentes, é possível também observar na matriz que, como era expectável, NA e AE estão bastantes relacionadas entre si (Eq. 3), o mesmo acontecendo com IS e SU (Eq. 10).

$$\text{Equação de regressão : } \text{VISC} = \text{A} + \text{B} * \text{AE} \quad (\text{V.10})$$

**Tabela V.9** - Análise da regressão (N=24 cozimentos, T=161°C, t=90min).

	Valor absoluto (e normalizado)	Desvio padrão absoluto (e normalizado)	$T_{(N-J-1)}$	p	$R^2$	$F_{(J,N-J-1)}$
A	2070	47	44	<0,00001		
B	-60,3 (-0,968)	3,4 (0,054)	-18	<0,00001		
Regressão		48		<0,00001	0,9362	323



**Figura V.7** - Distribuição dos resíduos (a) e dos valores experimentais da viscosidade (b) em função dos valores estimados pela regressão  $VISC = 2070 - 60,3*AE$ .

**Comentário:** A análise de resíduos revelou uma distribuição não aleatória, além disso a linha de regressão encontra-se deslocada em relação à diagonal, pelo que este modelo linear não é o mais adequado, apesar de explicar 94% da variação total da viscosidade. Ao tentar estabelecer relações entre a viscosidade e outras variáveis que não AE obtiveram-se as seguintes regressões lineares múltiplas, para  $T=161^{\circ}C$ :

$$VISC = 2381 + 39*SU - 84*AA \quad R^2 = 0,9805 \quad (V.11)$$

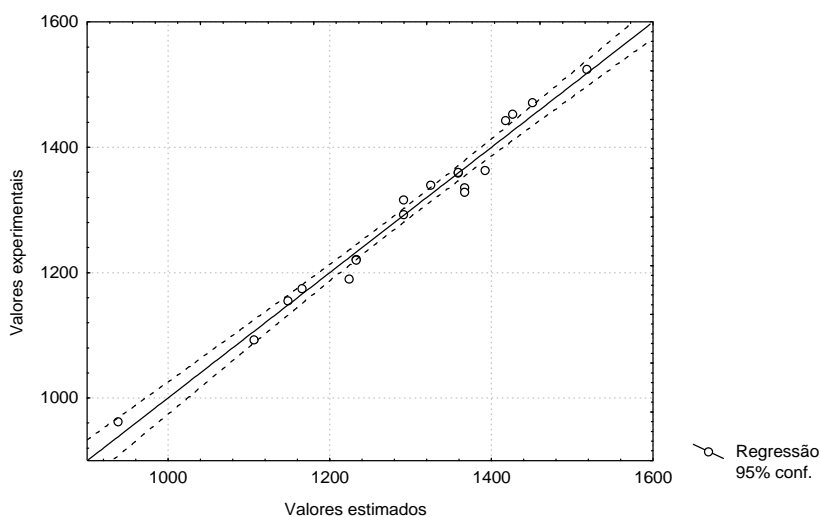
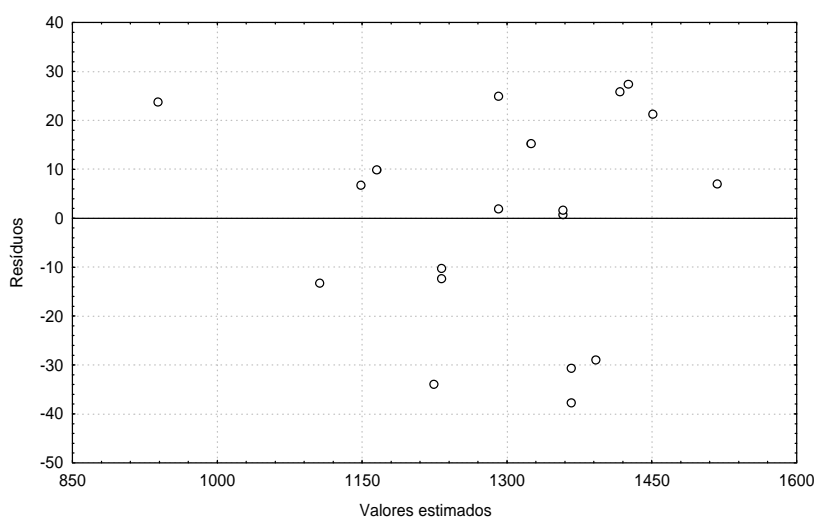
$$VISC = 2378 - 44*SU - 84*NA \quad R^2 = 0,9791 \quad (V.12)$$

Como se pode verificar, o coeficiente de AA (NaOH+Na<sub>2</sub>S) ou de NA (NaOH) é cerca do dobro do coeficiente de SU (Na<sub>2</sub>S). Como AE é igual à soma de NaOH com  $\frac{1}{2}Na_2S$ , estas regressões são equivalentes à regressão já apresentada (V.10), pelo que a análise de resíduos exhibe as mesmas limitações. De seguida, tentou-se restringir a regressão V.10 a valores de AE menores que 17%.

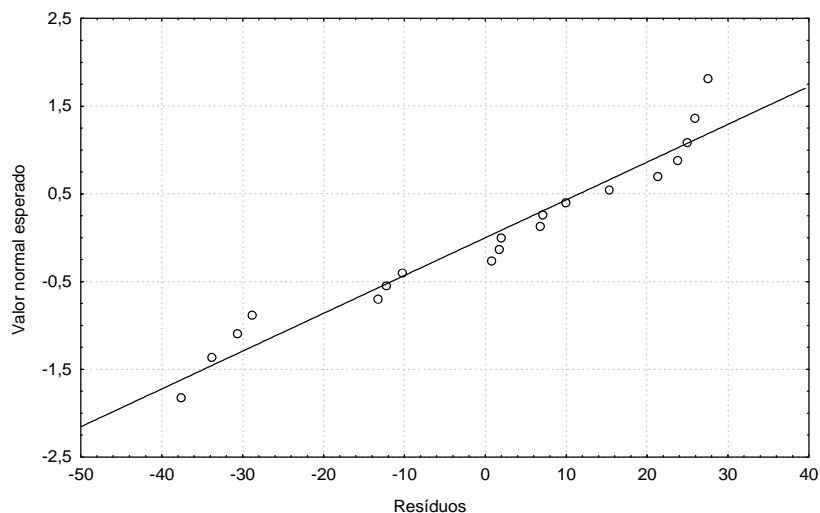
**Equação de regressão:  $VISC = A + B*AE$  ( $AE \leq 17\%$ )** (V.13)

**Tabela V.10** - Análise da regressão (N=19 cozimentos, T=161°C, t=90min).

	Valor absoluto (e normalizado)	Desvio padrão absoluto (e normalizado)	$T_{(N-J-1)}$	p	$R^2$	$F_{(J,N-J-1)}$
A	2366	40	58	<0,00001		
B	-84,0 (-0,988)	3,1 (0,037)	-27	<0,00001		
Regressão		22		<0,00001	0,9768	716



**Figura V.8** - Distribuição dos resíduos (a) e valores experimentais da viscosidade (b) em função dos valores estimados pela regressão  $VISC = 2366 - 84,0*AE$ .



**Figura V.9** - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos. Regressão:  $VISC = 2366 - 84,0*AE$ .

**Tabela V.11** - Valores experimentais e calculados e respectivos resíduos ( $T=161^{\circ}C$ ,  $t=90min$ ).

Ref <sup>a</sup>	Viscosidade experimental	VISC= 2366-84,0*AE (N=19)	
		calculada	resíduo
E22	1316	1291	25
E38	1359	1358	1
E41	1220	1232	-12
E44	1443	1417	26
E46	1155	1148	7
E48	962	938	24
E56	1340	1325	15
E57	1222	1232	-10
E58	1175	1165	10
E62	1293	1291	2
E67	1329	1367	-38
E72	1190	1224	-34
E81	1360	1358	2
E82	1525	1518	7
E84	1336	1367	-31
E85	1472	1451	21
E87	1363	1392	-29
E88	1453	1425	28
E94	1093	1106	-13

**Comentário:** O modelo linear é válido, na gama de  $AE \leq 17\%$ ; de igual modo se obtiveram equações para outras temperaturas:

$$VISC = 2420 - 92,0*AE \quad \text{para } T=163,5^{\circ}C \quad (R^2 = 0,9826) \quad (V.14)$$

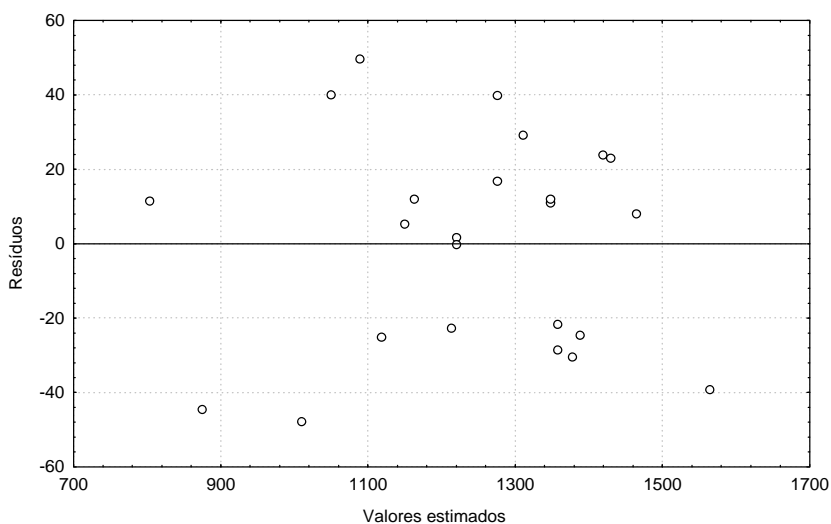
$$VISC = 2434 - 98,1*AE \quad \text{para } T=166^{\circ}C \quad (R^2 = 0,9657) \quad (V.15)$$

A inclusão de todos os pontos implica a adopção de um modelo não linear, como a seguir se explicita.

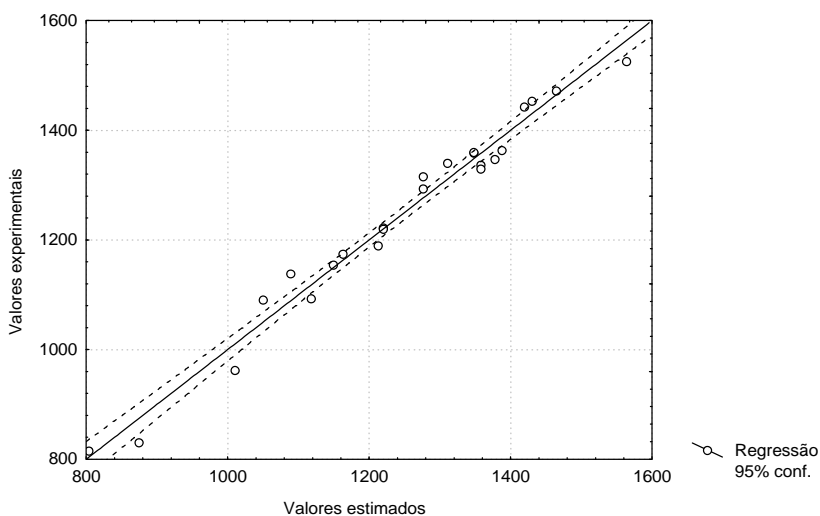
**Equação de regressão:  $VISC = A + B \cdot (1/AE)$**  (V.16)

**Tabela V.12** - Análise da regressão (N=24 cozimentos, T=161°C, t=90min).

	Valor absoluto (e normalizado)	Desvio padrão absoluto (e normalizado)	T <sub>(N-J-1)</sub>	p	R <sup>2</sup>	F <sub>(J,N-J-1)</sub>
A	201	36	6	0,00001		
B	13754 (0,988)	464 (0,033)	30	<0,00001		
Regressão		29		<0,00001	0,9756	880



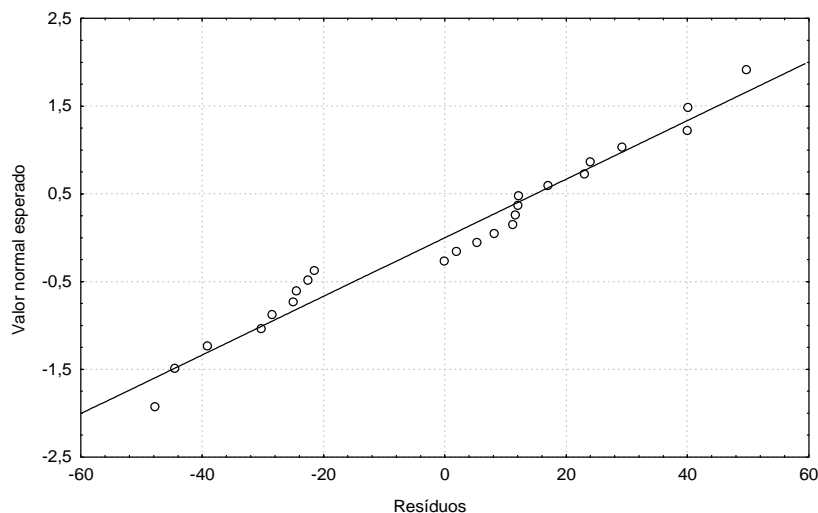
(a)



(b)

**Figura V.10** - Distribuição dos resíduos (a) e valores experimentais da viscosidade (b) em função dos valores estimados pela regressão  $VISC = 201 + 13,75 \cdot 10^3 (1/AE)$ .





**Figura V.11** - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos. Regressão  $VISC=201+13,75 \cdot 10^3 \cdot (1/AE)$ .

**Tabela V.13** - Valores experimentais e calculados e respectivos resíduos (T=161°C, t=90min).

Ref <sup>a</sup>	Viscosidade experimental	VISC=201+13,75.10 <sup>3</sup> *(1/AE) (N=24)	
		calculada	resíduo
E22	1316	1275	41
E38	1359	1347	12
E41	1220	1220	0
E44	1443	1418	25
E46	1155	1149	6
E48	962	1010	-48
E56	1340	1310	30
E57	1222	1220	2
E58	1175	1163	12
E62	1293	1275	18
E67	1329	1357	-28
E68	1138	1088	50
E71	1330	1376	-46
E72	1190	1212	-22
E81	1360	1347	13
E82	1525	1563	-38
E84	1336	1357	-21
E85	1472	1463	9
E87	1363	1386	-23
E88	1453	1429	24
E94	1093	1118	-25
E98	830	875	-45
E101	815	804	11
E103	1090	1050	40

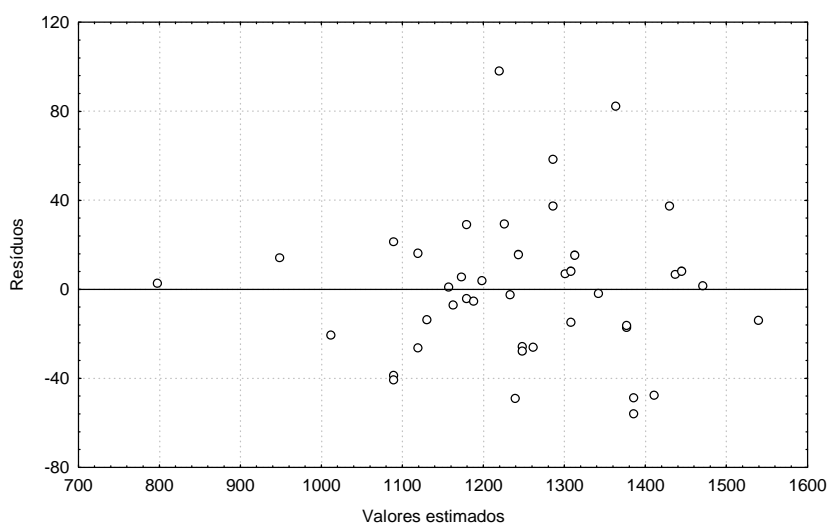
**Comentário:** Os resultados experimentais obtidos para toda a gama de AE (entre 10 e 23%) são descritos por um modelo não linear, que inclui a variável 1/AE (em vez de AE anteriormente proposta).

## ii) Efeito conjunto da temperatura e da carga alcalina

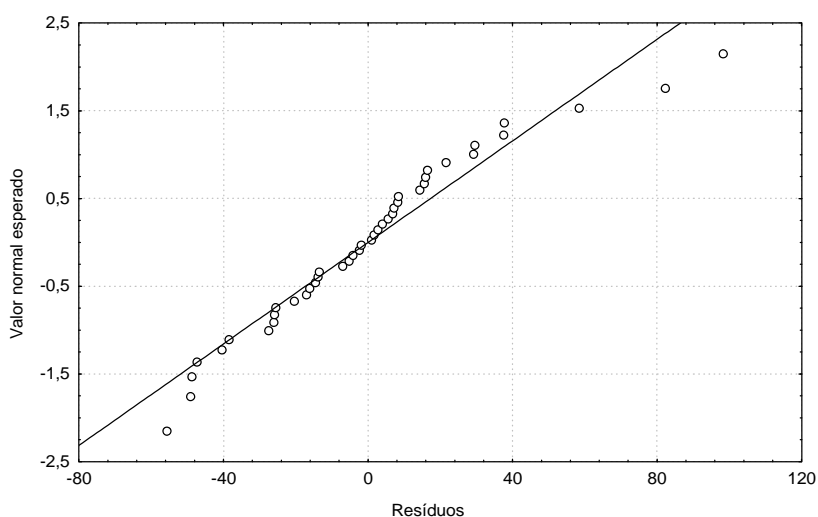
$$\text{Equação de regressão: } \text{VISC} = A + B_1 \cdot \text{AE} + B_2 \cdot T \quad (\text{V.17})$$

Tabela V.14 - Análise da regressão (N=42 cozimentos, t=90min).

	Valor absoluto (e normalizado)	Desvio padrão absoluto (e normalizado)	$T_{(N-J-1)}$	p	$R^2$	$F_{(J,N-J-1)}$
A	7253	312	23	<0,00001		
$B_1$	-85,7 (-0,943)	3,3 (0,036)	-26	<0,00001		
$B_2$	-30,1 (-0,589)	1,8 (0,036)	-16	<0,00001		
Regressão		34		<0,00001	0,9530	396



(a)



(b)

**Figura V.12** - Distribuição dos resíduos (a) e respectivo gráfico de probabilidade normal (b); regressão:  $\text{VISC} = 7,25 \cdot 10^3 - 85,7 \cdot \text{AE} - 30,1 \cdot T$ .

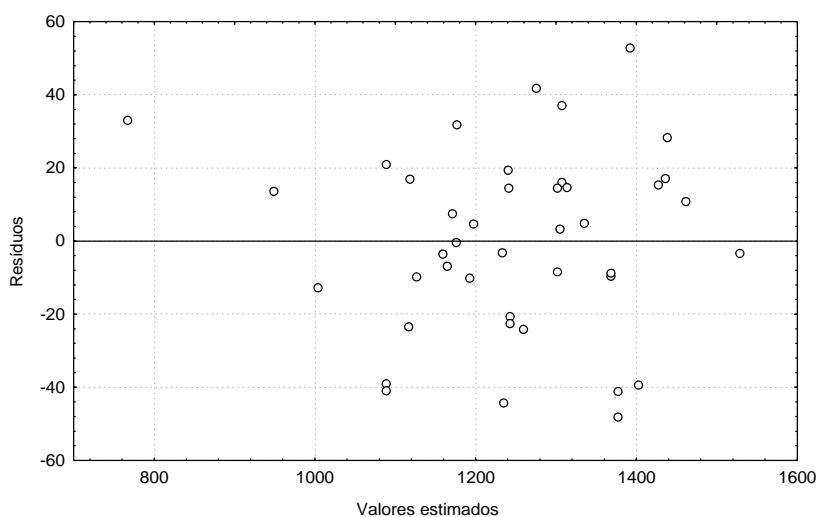
**Comentário:** apesar do coeficiente de determinação ser de 0,9530 e da distribuição dos resíduos não mostrar tendência informativa de falta de ajuste, o gráfico de

probabilidade normal apresentado na figura V.12(b) indica que o modelo não é adequado, particularmente nos extremos. A introdução de variáveis como  $AE^2$  ou  $T^2$ , não melhorou significativamente o coeficiente de determinação, o que só foi conseguido após a introdução do termo cruzado  $AE*T$ , como se vê em seguida.

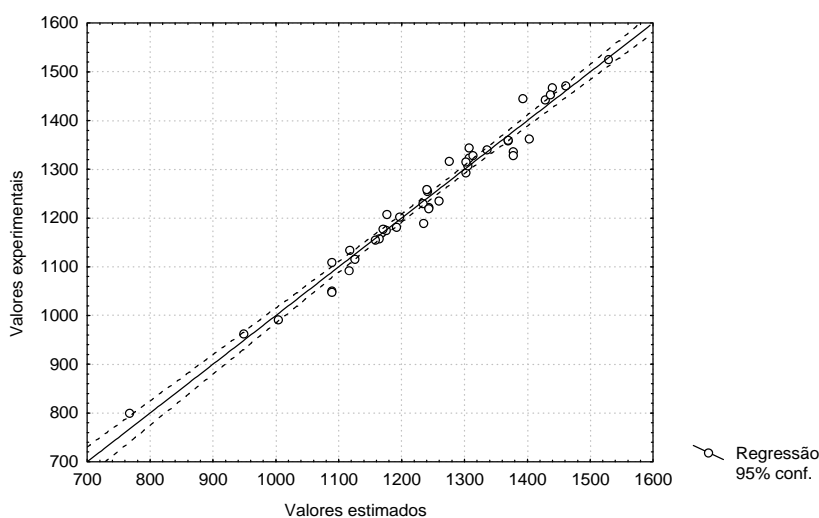
$$\text{Equação de regressão: } VISC = A + B_1*AE + B_2*AE*T \tag{V.18}$$

Tabela V.15 - Análise da regressão (N=42 cozimentos, t=90min).

	Valor absoluto (e normalizado)	Desvio padrão absoluto (e normalizado)	$T_{(N-J-1)}$	p	$R^2$	$F_{(J,N-J-1)}$
A	2377	33	72	<0,00001		
$B_1$	260 (2,86)	15 (0,17)	17	<0,00001		
$B_2$	-2,14 (-3,70)	0,10 (0,17)	-22	<0,00001		
Regressão		25		<0,00001	0,9729	701

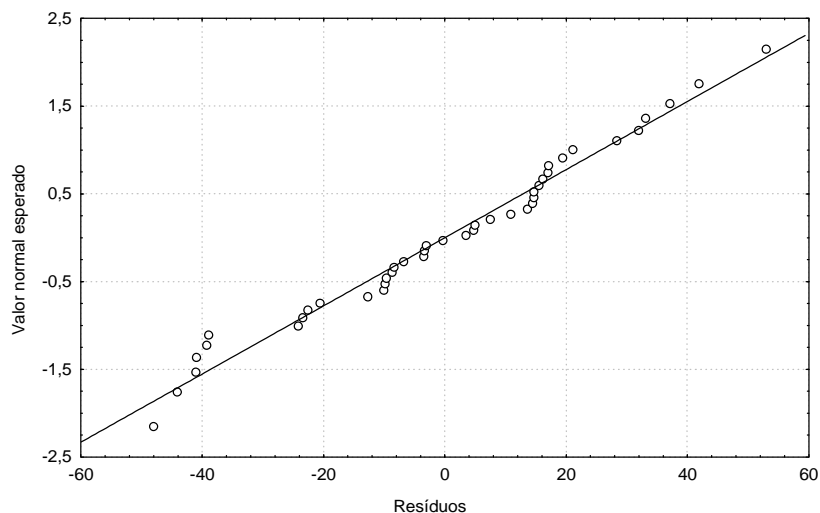


(a)



(b)

Figura V.13 - Distribuição dos resíduos (a) e valores experimentais da viscosidade (b) em função dos valores estimados pela regressão  $VISC = 2377 + 260*AE - 2,14*AE*T$ .



**Figura V.14** - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos. Regressão:  $VISC = 2377 + 260*AE - 2,14*AE*T$ .

**Tabela V.16** - Valores experimentais e calculados da viscosidade intrínseca e respectivos resíduos (AE de 10,1 a 17%, T de 156 a 169°C, IS de 20 a 80% e t=90 min).

Ref <sup>a</sup>	Viscosidade experimental	VISC=2377+260*AE-2,14*AE*T (N=42)	
		calculada	resíduo
E14	1259	1240	19
E18	1178	1171	7
E19	1208	1176	32
E22	1316	1301	15
E29	1230	1233	-3
E30	1202	1197	5
E31	1135	1118	17
E32	1116	1126	-10
E38	1359	1369	-10
E39	1182	1192	-10
E41	1220	1243	-23
E42	1110	1089	21
E43	1158	1165	-7
E44	1443	1428	15
E46	1155	1159	-4
E47	1235	1259	-24
E48	962	948	14
E50	1308	1304	3
E53	1328	1313	15
E54	1317	1275	42
E55	1255	1241	14
E56	1340	1335	5
E57	1222	1243	-21
E58	1175	1175	0
E59	1344	1307	37
E62	1293	1301	-8
E67	1329	1377	-48
E72	1190	1234	-44
E73	991	1004	-13
E74	1050	1089	-39
E75	1467	1439	28
E76	1048	1089	-41
E80	1323	1307	16
E81	1360	1369	-9
E82	1525	1528	-3
E84	1336	1377	-41
E85	1472	1461	11
E87	1363	1402	-39
E88	1453	1436	17
E94	1093	1117	-24
E97	1445	1392	53
E104	800	767	33

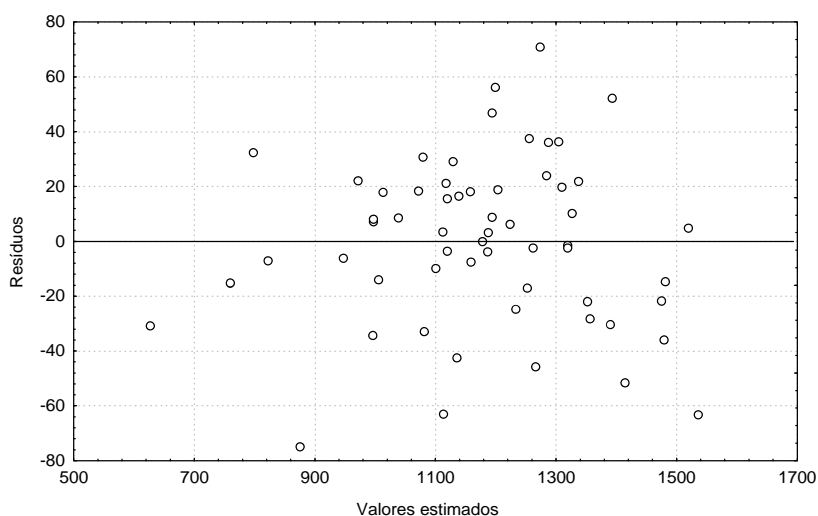
### iii) Interdependência Viscosidade/Índice kappa

Dado que a viscosidade revelou um comportamento paralelo ao índice kappa, em certas situações, julgou-se conveniente tentar obter uma relação matemática entre estas duas características.

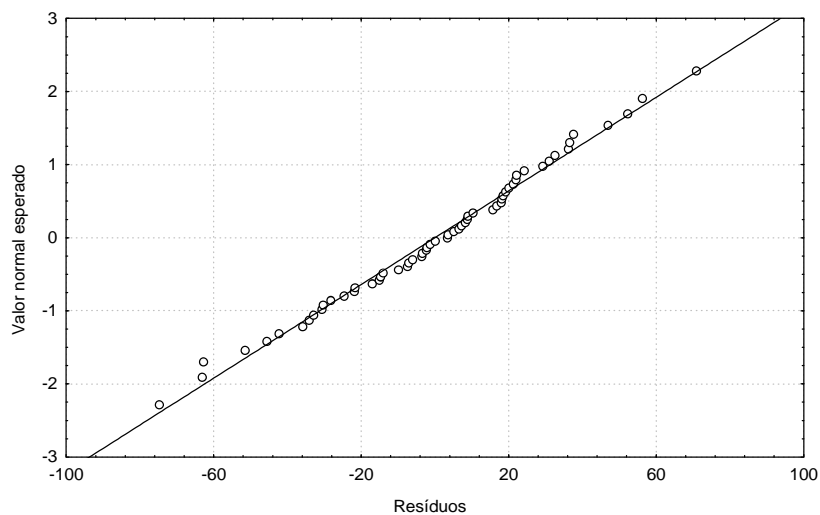
$$\text{Equação de regressão: } \text{VISC} = A + B_1 \cdot \text{IS} + B_2 \cdot \text{IS}^2 + B_3 \cdot \text{IS} \cdot \text{IK} + B_4 \cdot \text{IS}^2 \cdot \text{IK} \quad (\text{V.19})$$

**Tabela V.17** - Análise da regressão (N=59 cozimentos).

	Valor absoluto (e normalizado)	Desvio padrão absoluto (e normalizado)	$T_{(N-J-1)}$	p	$R^2$	$F_{(J,N-J-1)}$
A	787	16	50	<0,00001		
B <sub>1</sub>	-45,6 (-4,33)	2,0 (0,19)	-23	<0,00001		
B <sub>2</sub>	0,552 (5,04)	0,037 (0,33)	15	<0,00001		
B <sub>3</sub>	4,65 (5,97)	0,15 (0,20)	30	<0,00001		
B <sub>4</sub>	-0,050 (-6,05)	0,003 (0,35)	-17	<0,00001		
Regressão		20		<0,00001	0,9749	523



**Figura V.15** - Distribuição dos resíduos em função dos valores estimados pela regressão  $\text{VISC} = 787 - 45,6 \cdot \text{IS} + 0,552 \cdot \text{IS}^2 + 4,65 \cdot \text{IS} \cdot \text{IK} - 0,050 \cdot \text{IS}^2 \cdot \text{IK}$ .



**Figura V.16** - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos da regressão:  $VISC = 787 - 45,6 \cdot IS + 0,552 \cdot IS^2 + 4,65 \cdot IS \cdot IK - 0,050 \cdot IS^2 \cdot IK$ .

**Tabela V.18** - Valores experimentais e calculados da viscosidade intrínseca e respectivos resíduos.

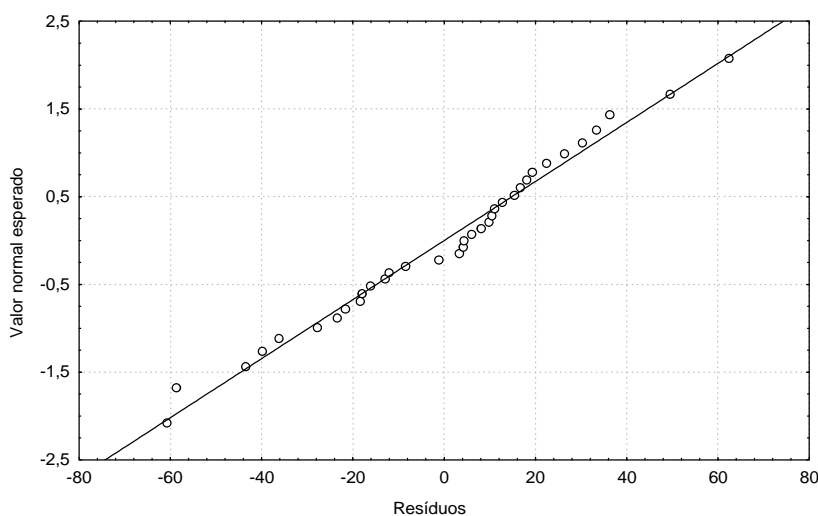
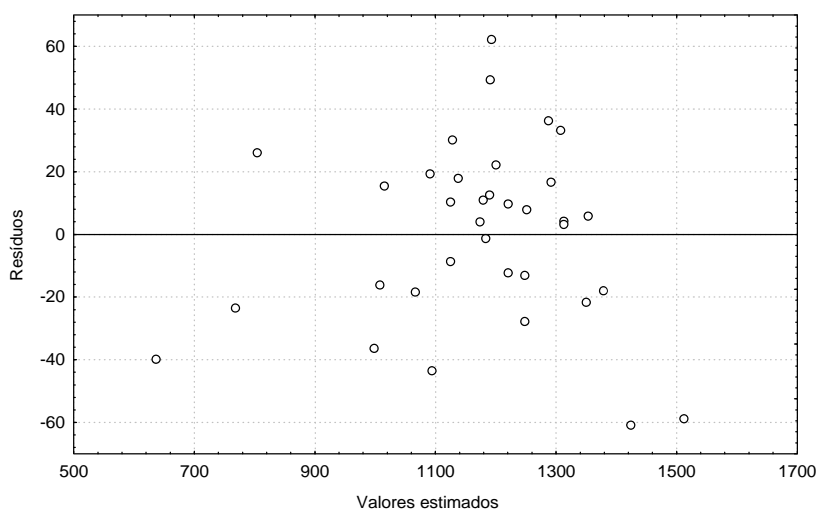
Ref <sup>#</sup>	IS (%)	IK	VISC experimental	VISC=787-45,6*IS+0,552*IS <sup>2</sup> + 4,65*IS*IK-0,05*IK*S <sup>2</sup>	
				Calculada	Resíduo
E1	10,0	14,7	1005	997	8
E4	10,0	13,5	941	947	-6
E6	15,0	15,1	1115	1112	3
E8	10,0	14,7	1004	997	7
E11	10,0	15,7	1047	1038	9
E12	15,0	14,9	1090	1100	-10
E14	25,0	14,9	1259	1261	-2
E15	15,0	15,9	1151	1158	-7
E18	20,0	14,8	1178	1178	0
E19	20,2	15,5	1208	1233	-25
E22	30,0	14,8	1316	1318	-2
E29	30,0	13,8	1230	1224	6
E30	25,0	14,1	1202	1193	9
E31	20,0	14,0	1135	1119	16
E32	20,0	14,0	1116	1119	-3
E38	40,0	14,0	1359	1337	22
E39	30,0	13,4	1182	1186	-4
E41	20,0	16,0	1220	1266	-46
E42	19,7	13,5	1110	1079	31
E43	30,0	12,8	1158	1129	29
E44	50,0	14,7	1443	1479	-36
E46	30,0	12,9	1155	1138	17
E47	30,0	14,1	1235	1252	-17
E48	30,0	11,4	962	996	-34
E50	40,0	13,5	1308	1284	24
E53	30,0	15,2	1328	1356	-28
E54	30,0	14,8	1317	1318	-1
E55	40,0	12,7	1255	1199	56
E56	35,0	14,1	1340	1304	36
E57	36,4	13,0	1222	1203	19
E58	41,7	12,2	1175	1157	18
E59	50,0	12,8	1344	1273	71
E62	45,2	12,9	1293	1255	38
E63	10,0	14,1	994	972	22
E67	59,7	12,7	1329	1309	20
E68	17,9	14,4	1138	1117	21
E71	100,0	12,5	1330	1352	-22
E72	39,8	12,6	1190	1187	3
E73	29,9	11,5	991	1005	-14
E74	39,9	11,9	1050	1113	-63
E75	60,7	14,4	1467	1482	-15
E76	36,7	11,8	1048	1081	-33
E80	33,3	14,1	1323	1287	36
E81	28,4	15,8	1360	1390	-30
E82	81,7	16,0	1525	1520	5
E83	29,8	13,5	1240	1193	47
E84	81,4	12,0	1336	1326	10
E85	44,8	15,5	1472	1535	-63
E86	29,7	11,6	1031	1013	18
E87	34,9	15,2	1363	1415	-52
E88	39,9	15,3	1453	1475	-22
E94	50,5	11,5	1093	1135	-42
E95	29,9	8,9	744	759	-15
E97	60,8	13,5	1445	1393	52
E98	30,1	9,3	830	798	32
E99	30,2	7,5	596	627	-31
E101	9,9	10,5	815	822	-7
E103	10,0	16,5	1090	1072	18
E104	30,4	10,1	800	875	-75

**Comentário:** O modelo tentado, não obstante corresponda a um bom ajuste, revelou-se complexo, do ponto de vista matemático, o que levou a propor uma segunda regressão, confinada à gama de valores para a variável IS de maior interesse industrial (IS de 20 a 50%).

**Equação de regressão:**  $VISC = A + B_1 \cdot IS + B_2 \cdot IS \cdot IK$  (IS 20 a 40%) (V.26)

**Tabela V.19** - Análise da regressão (N=35 cozimentos).

	Valor absoluto (e normalizado)	Desvio padrão absoluto (e normalizado)	T <sub>(N-J-1)</sub>	p	R <sup>2</sup>	F <sub>(J,N-J-1)</sub>
A	896	25	36	<0,00001		
B <sub>1</sub>	-31,7 (-1,12)	1,3 (0,05)	-24	<0,00001		
B <sub>2</sub>	3,08 (1,62)	0,09 (0,05)	35	<0,00001		
Regressão		29		<0,00001	0,9753	631



**Figura V.17** - Distribuição dos resíduos (a) e respectivo gráfico de probabilidade normal (b) da regressão  $VISC = 896 - 31,7 \cdot IS + 3,08 \cdot IS \cdot IK$ .



**Tabela V.20** - Valores experimentais e calculados da viscosidade e respectivos resíduos.

Ref <sup>a</sup>	IS (%)	IK	Valor experim.	VISC= 896 - 31,7*IS + 3,08*IS*IK	
				calculado	Resíduo
E14	25,0	14,9	1259	1251	8
E18	20,0	14,8	1178	1174	4
E19	20,2	15,5	1208	1220	-12
E22	30,0	14,8	1316	1313	3
E29	30,0	13,8	1230	1220	10
E30	25,0	14,1	1202	1189	13
E31	20,0	14,0	1135	1124	11
E32	20,0	14,0	1116	1124	-8
E38	40,0	14,0	1359	1353	6
E39	30,0	13,4	1182	1183	-1
E41	20,0	16,0	1220	1248	-28
E42	19,7	13,5	1110	1091	19
E43	30,0	12,8	1158	1128	30
E46	30,0	12,9	1155	1137	18
E47	30,0	14,1	1235	1248	-13
E48	30,0	11,4	962	998	-36
E50	40,0	13,5	1308	1291	17
E53	30,0	15,2	1328	1350	-22
E54	30,0	14,8	1317	1313	4
E55	40,0	12,7	1255	1193	62
E56	35,0	14,1	1340	1307	33
E57	36,4	13,0	1222	1200	22
E72	39,8	12,6	1190	1179	11
E73	29,9	11,5	991	1007	-16
E74	39,9	11,9	1050	1094	-44
E76	36,7	11,8	1048	1066	-18
E80	33,3	14,1	1323	1287	36
E81	28,4	15,8	1360	1378	-18
E83	29,8	13,5	1240	1191	49
E86	29,7	11,6	1031	1016	15
E87	34,9	15,2	1363	1424	-61
E88	39,9	15,3	1453	1512	-59
E95	29,9	8,9	744	768	-24
E98	30,1	9,3	830	804	26
E99	30,2	7,5	596	636	-40

**Comentário:** Na gama mais restrita de IS (20 a 40%) o modelo englobando termos lineares de IS e IK mostrou ser satisfatório.

