



Tratamento de lamas residuais ricas em compostos celulósicos para sua valorização energética

Carlos Filipe Amaral Baptista

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia do Ambiente

Júri

Presidente:

Prof. Dr. António Rui de Almeida Figueiredo

Orientadores:

Prof. Dr. Jorge Manuel dos Santos Rocha

Prof.^a Dr.^a Maria da Graça Videira Sousa Carvalho

Vogal:

Prof.^a Dr.^a Margarida Maria João de Quina

Junho de 2008

AGRADECIMENTOS

Do fundo do meu ser, digo um muito obrigado aos meus orientadores, professor **Dr. Jorge Manuel dos Santos Rocha** e à professora **Dr.ª Maria da Graça Videira Sousa Carvalho**, ambos professores no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

À Engenheira Cátia Mendes, deixo apenas a força da seguinte mensagem: *“Projectar positivo”*.

Expresso também os meus agradecimentos ao **RAIZ: Instituto de Investigação da Floresta e Papel**, (Eixo, Aveiro) pela cedência das Lamas Primárias, originárias da Portucel/Soporcel da Figueira da Foz.

Obrigado!!!

RESUMO

Pretendeu-se com este trabalho avaliar a possibilidade da valorização energética das lamas resultantes do tratamento primário dos efluentes da indústria de produção de pasta e papel, ricas em compostos celulósicos (celulose e hemicelulose). Esta valorização consiste na produção de etanol por fermentação dos açúcares simples (monossacarídeos), como a glucose e a xilose, resultantes da hidrólise química desses compostos celulósicos.

Este estudo incidiu em dois pontos fundamentais, que correspondem à caracterização físico-química de lamas primárias provenientes de uma unidade de produção de pasta papeleira, e à maximização do rendimento e produtividade da hidrólise química dos hidratos de carbono presentes nas lamas, com o objectivo de obter monossacarídeos.

Estudaram-se diferentes variantes de hidrólise química: a) uma hidrólise alcalina, por vezes seguida de hidrólise secundária ácida, b) uma hidrólise ácida em uma só etapa, e c) uma hidrólise ácida em duas etapas. Testaram-se temperaturas desde os 20°C até aos 133°C (pressão atmosférica e pressão superior à atmosférica), tempos de reacção que variaram desde 30 minutos a 4 horas, com diferentes concentrações de hidróxido de sódio e de ácido sulfúrico.

Após a caracterização das lamas primárias, verificou-se que estas continham uma grande quantidade de carbonato (cerca de 50% do teor de sólidos), o que levou a iniciar o trabalho com as hidrólises alcalinas, as quais evitavam a destruição desta preciosa matéria-prima com a conseqüente libertação de dióxido de carbono para a atmosfera.

Para avaliar as eficiências das hidrólises, definiram-se dois rendimentos principais que traduzem 1) a quantidade de açúcares simples que foram extraídos da fracção orgânica das lamas analisadas, em base seca, 2) a quantidade de açúcares totais presentes na mesma fracção.

Dos ensaios alcalinos que foram planeados verificou-se que usando 12g de lamas (b.h.) em 50 mL de líquido não se conseguiu extrair mais de 5 % de açúcares simples da fracção orgânica das lamas em base seca, rendimento este que corresponde a concentrações de equivalentes de xilose na ordem dos 2 g/L. Usando as condições das hidrólises secundárias ácidas aplicadas aos hidrolisados alcalinos verificou-se que o rendimento em açúcares simples se mantinha nos 5 %; contudo, uma vez que se alcançaram rendimentos mássicos de extracção de açúcares

totais na ordem dos 10%, existe ainda a possibilidade de se poder obter uma maior quantidade de açúcares simples, se forem testadas outras condições de hidrólise ácida secundária.

Pela análise dos resultados das hidrólises ácidas de uma etapa, alcançou-se um rendimento mássico de extracção de açúcares simples de 23,2 % relativamente à fracção orgânica, para as condições de hidrólise a 133°C, 2 atmosferas relativas, 30 minutos, com concentrações de ácido sulfúrico cerca de 32 %(m/m) usando 12 g de lamas (b.h.) em 50 mL de líquido. Nestas condições foi possível alcançar uma concentração cerca de 9 g/L de equivalentes de xilose que revela num bom indício para uma futura fermentação dos açúcares em bioetanol. Contudo, esta opção só seria viável, do ponto de vista ambiental, se houvesse uma separação dos efluentes de elevada carga orgânica daqueles que contêm elevadas concentrações de CaCO₃. Na prática, e para a indústria da pasta e do papel, isso significa evitar juntar os efluentes não fibrosos provenientes da produção de papel com os fibrosos provenientes da produção de pasta, de modo a implementar processos de recuperação distintos.

Palavras-chave: biorefinaria, lamas primárias, efluentes, hidrólise, pasta e papel bioetanol, extracção

ABSTRACT

The aim of this work was to study the energetic valorization of residual sludge, coming from the primary treatment of pulp and paper effluents, which are rich in cellulosic compounds (cellulose and hemicellulose). This valorization consists in the production of ethanol by fermentation of simple sugars (monosaccharide), such as glucose and xylose, obtained from the chemical hydrolysis of those compounds.

The study comprised two main purposes: the physical and chemical characterization of the primary sludge from a pulp and paper plant, and the study of the carbohydrates hydrolysis operating conditions that leads to maxima yields and productivities to obtain monosaccharides.

Different kinds of chemical hydrolysis were studied, such as: a) an alkaline hydrolysis (seldom followed by a secondary acid hydrolysis), b) an one-step acid hydrolysis and c) a two-steps acid hydrolysis. These hydrolysis were carried out at temperatures between 20 and 133 °C (pressure equal and higher than atmospheric pressure), with reaction times in the range 30 min – 4 h, and different catalyst concentrations (NaOH or H₂SO₄).

After the chemical characterization of the primary sludge, it was verified that these contained a great amount of carbonate (about 50% of total solids). The presence of such compound would be prejudicial in the acid hydrolysis industrial process, due to carbon dioxide formation and release to the atmosphere. Therefore, alkaline hydrolysis was the first procedure adopted to begin the study of carbohydrates extraction.

To evaluate the efficiency of each hydrolysis process, two different yields were defined, 1) one based on the reducing sugars amount extracted from the organic fraction of the dry sludge, and 2) the second one based on the total sugars amount extracted from the same fraction.

Only 5% of reducing sugars was extracted from dry sludge organic matter in the alkaline hydrolysis when 12 g of wet sludge was used in 50 mL of liquid, corresponding to a xylose equivalents concentration of 2 g/L. The same results for the reducing sugars extraction were obtained by applying a secondary acid hydrolysis after the alkaline process. Nevertheless a 10% yield on total sugars extraction was obtained, indicating the presence of non reducing

sugar monomers or oligosaccharides. Therefore the yield can eventually be increased if other conditions are used for the secondary acid hydrolysis.

The one-step acid hydrolysis led to a reducing sugars extraction yield of 23.2 % (related to the dry sludge organic phase) at a temperature of 133 °C and a gauge pressure of 2 atm, during 30 min with H₂SO₄ 32% (w/w), when using 12 g of wet sludge in 50 mL of liquid. The corresponding xylose equivalents concentration obtained was 9 g/L, which may be a good start-up for sugars fermentation into bioethanol. However, this is only true if the pulp and paper industry provides a previous separation of effluents with high levels of CaCO₃, in order to perform two different recuperation/destination processes.

Key words: biorefinery, primary sludge, effluents, hydrolysis, pulp and paper, bioethanol, extraction

ÍNDICE

| | |
|--|-----|
| AGRADECIMENTOS..... | i |
| RESUMO | i |
| ABSTRACT | iii |
| ÍNDICE..... | v |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. PROCESSO KRAFT DE PRODUÇÃO DE PASTA PARA PAPEL..... | 5 |
| 2.1 Matéria-prima | 5 |
| 2.2 Composição Química da Madeira | 5 |
| 2.3 Fases do Processo de Produção de Pasta..... | 9 |
| 2.4 Produção de papel e o método PCC..... | 14 |
| 3. EFLUENTES LÍQUIDOS GERADOS PELA INDÚSTRIA PAPELEIRA | 18 |
| 3.1 Características dos efluentes líquidos | 18 |
| 3.2 Tratamento de efluentes líquidos | 19 |
| 3.3 O caso Soporcel | 20 |
| 4. LAMAS RESIDUAIS | 23 |
| 4.1 Tipos de lamas residuais e suas características..... | 23 |
| 4.2 Métodos utilizados para o processamento de lamas residuais | 25 |
| 4.2.1 Espessamento..... | 25 |
| 4.2.2 Estabilização | 25 |
| 4.2.3 Desidratação..... | 27 |
| 4.2.4 Secagem | 30 |
| 4.2.5 Incineração e Deposição | 30 |
| 4.3 Tratamento de lamas da indústria da pasta e papel: Métodos mais frequentes | 31 |
| 5. HIDRÓLISE E FERMENTAÇÃO DE COMPOSTOS CELULÓSICOS..... | 33 |

| | |
|---|----|
| 5.1 Pré-tratamento e Hidrólise de compostos celulósicos | 33 |
| 5.2 Crescimento celular e Processos fermentativos | 36 |
| 6. MATERIAL E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 40 |
| 6.1 Caracterização das amostras – lamas primárias da Soporcel | 40 |
| 6.2 Extração/Hidrólise dos compostos celulósicos das lamas..... | 41 |
| 6.3 Hidrólise Alcalina | 42 |
| 6.4 Hidrólise Secundária Ácida aplicada a hidrolisados alcalinos | 47 |
| 6.5 Hidrólise Ácida de uma etapa..... | 50 |
| 6.6 Hidrólise Ácida de duas etapas | 53 |
| 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 57 |
| 7.1 Caracterização das amostras: Lamas primárias da Soporcel | 57 |
| 7.2 Hidrólises Alcalinas..... | 58 |
| 7.3 Hidrólise Secundária Ácida a hidrolisados alcalinos..... | 64 |
| 7.4 Hidrólises Ácidas..... | 65 |
| 7.5 Hidrólise Ácida de duas etapas | 68 |
| 8. CONCLUSÃO | 70 |
| 9. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO | 72 |
| 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 73 |
| ANEXO A: Diagramas do processo industrial de produção de pasta e papel..... | 79 |
| ANEXO B: Método DNS para determinação quantitativa de açúcares redutores | 82 |
| ANEXO C: Método Fenol Ácido Sulfúrico para determinação quantitativa de açúcares totais | 84 |
| ANEXO D: Exemplificação de cálculos | 85 |

1. INTRODUÇÃO

Actualmente, a necessidade de um desenvolvimento sustentável a nível industrial, torna-se crescente a cada dia que passa. Como tal, assistimos hoje ao aparecimento de novas áreas da ciência como a ecologia industrial, que visa, de grosso modo, a forte integração das preocupações ambientais e respectivos modos de actuação para a mitigação e/ou minimização de impactes no ambiente, gerados pela indústria, levando à adopção de estratégias de responsabilidade ambiental e social.

Com o surgimento de uma nova crise petrolífera e com a preocupação acrescida de todas as consequências ambientais que as tradicionais refinarias de petróleo podem causar, é de todo interesse a aplicação dos conhecimentos que a ecologia industrial nos proporciona. Também os efluentes líquidos e os resíduos sólidos industriais são uma preocupação crescente, quer pela consciência de desperdício de recursos, quer pelas exigências ambientais que obrigam ao seu tratamento ou eliminação. Surge então por analogia aos processos de refinação petrolíferos, um novo conceito alternativo designado por *Biorefinaria*. Entende-se por biorefinaria a refinaria capaz de efectuar a total utilização da biomassa, e outras matérias-primas para produção simultânea de fibras para o papel, energia e outros compostos químicos (Axegard, 2005; Ostle, 2006).

A ideia principal de uma biorefinaria é de efectuar uma valorização ecológica quer dos seus sub produtos, quer dos vulgarmente designados produtos de fim de linha, procurando soluções que passam não só pela maximização de rendimentos e produtividades nos processos industriais para reduzir a quantidade de produtos secundários ou parasitas, mas também pela procura de estratégias de aproveitamento desses resíduos, tirando assim partido do valor que ainda possuem como matéria-prima em eventuais novos processos. Esta é uma alternativa à sua simples eliminação em estações de tratamento, onde são entendidos como produtos de fim de linha.

Por exemplo, na indústria de produção de pasta para papel, é possível aproveitar um constituinte químico da madeira, a hemicelulose, que hidrolisada por via química ou enzimática poderá ser usada na produção biológica de etanol. O que normalmente acontece neste tipo de indústria é que existe uma determinada quantidade de hemicelulose no efluente resultante do processo de cozimento das aparas de madeira (licor negro), que é simplesmente queimada. Esta hemicelulose poderá ser extraída das aparas de madeira (matéria prima), através da realização de pré tratamentos à biomassa florestal antes do cozimento, e assim ser usada para obter produtos de valor acrescido (*Rocha, 2007*).

De forma paralela a esta possível valorização, pensa-se que também as lamas resultantes do tratamento primário de efluentes industriais da indústria de pasta e papel, ricas em compostos celulósicos, possam ser valorizadas do ponto de vista energético através da formação de bioetanol, apesar deste tipo de lamas serem constituídas por alguns compostos químicos inorgânicos usados no processo, o que poderá trazer dificuldades acrescidas no seu processamento.

Sabendo à partida que estas lamas primárias são essencialmente constituídas por fibras (celulose e hemicelulose), poderá pensar-se então em processos de hidrólise química (ácida e/ou alcalina) destes hidratos de carbono, a fim de obter açúcares fermentáveis, que possam ser usados na produção de bioetanol, por exemplo, cuja procura nos mercados é enorme. A procura crescente de etanol requer o incremento de produção, pelo que a obtenção de etanol a partir de biomassa celulósica ou resíduos ricos nestes compostos, poderá ser a única via que garanta uma sustentabilidade económica, social e ambiental. Além do mais sabe-se que já existe mercado garantido para este composto e que o conteúdo energético ‘líquido’ do etanol proveniente do material lenho-celulósico não é, de todo, desprezável (*Kerstetter et al, 1997; Jeffries et al, 1999; Jeffries, 2004; Rogers, 2005; Rocha 2007*).

Só para ter alguma noção acerca da importância económica do papel na fileira industrial, alguns dados relativos à produção de pasta e papel mostram que já em 1999 se produziram mais de 300 milhões de toneladas de papel a nível mundial, o que representou movimentos anuais de mais de 100 mil milhões de dólares, estimando-se um crescimento para 420 milhões de toneladas até ao ano de 2010, a uma taxa média de crescimento de 2,8% ao ano. Prevendo - se para 2025 uma produção global de pasta Kraft de cerca de 170 Mton, sendo a América do Sul a principal responsável por esta produção, continuando os grandes produtores mundiais a

ser a América do Norte (E.U.A. e Canadá), América do Sul (Brasil, Chile e Argentina) e a Europa (Escandinávia, Suécia, Portugal e Espanha) (Jaakko Pöyry, 1999; Jeffries, 2004; Rogers, 2005; Mbendi, 2007).

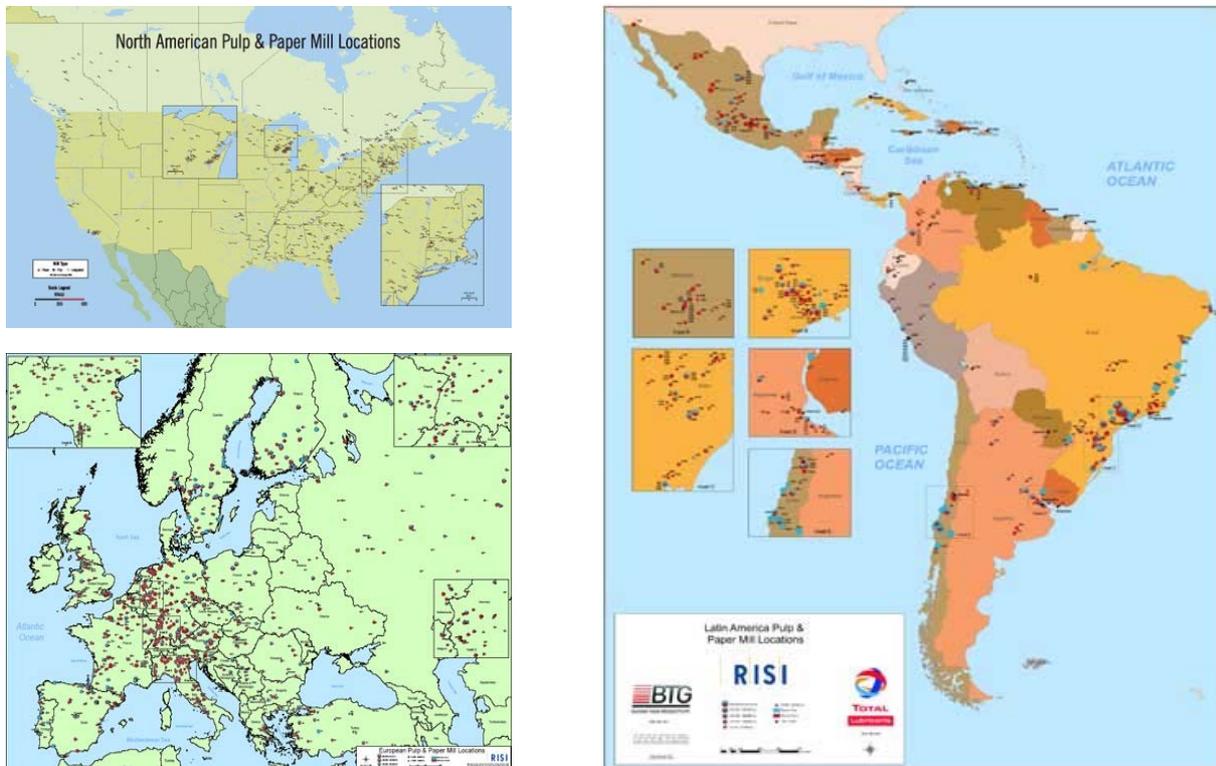


Figura 1 Localização de unidades industriais relacionadas com a produção de pasta e papel. Na América do Norte e do Sul, assim como na Europa (Adaptado de Mbendi, 2007)

No que respeita ao consumo de papel UWF (papel não revestido de impressão e escrita) a nível mundial, estima-se um aumento a uma taxa anual de cerca de 1,5% entre 2007 e 2012. Prevendo-se que este consumo recue 3,3% na América do Norte, e cresça cerca de 3,8% em países emergentes como a China e cerca de 5,0% em toda a África, durante o mesmo período. Relativamente ao consumo mundial deste tipo de papel, este ascende a 46 milhões de toneladas por ano (Honório, 2008).

A indústria da pasta e do papel tem um peso significativo na economia portuguesa, em particular na região Centro, tendo sido usada preferencialmente a madeira de eucalipto como matéria-prima, pela qualidade dos produtos obtidos. A carga orgânica associada aos efluentes da produção de pasta é, contudo elevada, contribuindo para os elevados índices de Carência

Química de Oxigênio (CQO) e Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO), pelo que são utilizados grandes tanques de lamas activadas, com elevados consumos de potência de agitação para efeitos de arejamento e homogeneização.

Neste âmbito, o objectivo do trabalho proposto para esta dissertação de Mestrado é o de estudar o potencial de valorização energética das lamas primárias resultantes do processo de fabrico de pasta para papel e do próprio papel. A ideia é promover a hidrólise química dos hidratos de carbono existentes nestas lamas, a fim de obter açúcares fermentáveis, que possam ser usados na produção de bioetanol.

2. PROCESSO KRAFT DE PRODUÇÃO DE PASTA PARA PAPEL

2.1 Matéria-prima

No processo produtivo de pasta e papel, a fibra de madeira mais frequentemente usada como matéria-prima pertence às árvores da classe das angiospérmicas dicotiledóneas, do tipo resinosas ou folhosas. Segundo a terminologia inglesa estas designam-se por *softwoods* e *hardwoods* respectivamente. Como exemplo de folhosas temos as árvores do género do eucalipto, cujas fibras apresentam um tamanho compreendido entre 0,5 e 2 mm de comprimento, tamanhos estes que são capazes de conferir uma elevada opacidade, suavidade e boas características de impressão no papel. Contudo, dentro do género do eucalipto, as características das suas fibras variam de espécie para espécie e de região para região. Na indústria portuguesa a espécie de eucalipto mais frequente e mais utilizada é o *Eucalyptus globulus* (Carvalho, 1999).

2.2 Composição Química da Madeira

Os componentes químicos principais da madeira são a celulose, a hemicelulose e a lenhina, que constituem, em média, cerca de 45, 25 e 25 % (m/m) respectivamente. Contudo, estas percentagens diferem com o tipo de árvore (folhosas ou resinosas), variam dentro do género eucalipto, e variam mesmo dentro da mesma espécie. Pode dizer-se que a celulose é o componente principal da parede celular das células vegetais e que a lenhina é uma substância incrustante que intervém na função de suporte da árvore. As hemiceluloses correspondem ao elemento de ligação entre ambas (Carvalho, 1999).

A figura 2 dá uma indicação genérica de quais são os componentes químicos da madeira. A nível molecular a madeira é composta por substâncias de elevado e baixo peso molecular; como exemplo de substâncias de elevado peso molecular, temos os polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e a lenhina; como exemplo de substâncias de baixo peso molecular, podem-se referir os extractáveis e as cinzas (Carvalho, 1999).

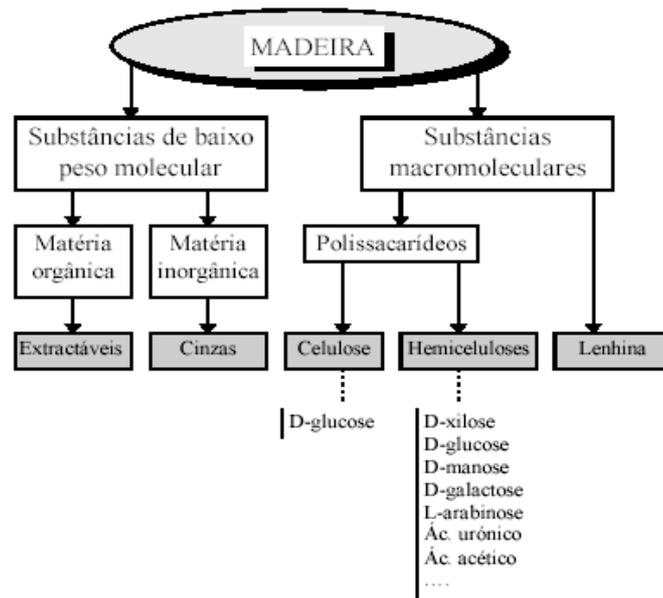


Figura 2 Constituintes químicos da madeira segundo Fengel e Wegner (Adaptado de Carvalho, 1999).

Celulose

A fórmula química geral da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$, em que n representa o grau de polimerização médio, podendo tomar valores de 10 000 na madeira e de 1000 para pasta químicas. É um homopolímero formado por unidades de anidro-glucopiranoose, apresentando ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$. A unidade estrutural que se repete é um dissacarídeo designado por celobiose. Nas zonas terminais do polímero existe um grupo terminal não redutor e um grupo terminal redutor, de diferente reactividade química. O grupo não redutor é mais estável e o grupo redutor é de maior reactividade (Carvalho, 1999).

A figura 3 mostra a estrutura microscópica e sub microscópica, e respectiva estrutura química de uma fibra celulósica. Nesta figura, a molécula de celulose é uma molécula linear, que estabelece ligações de hidrogénio no mesmo plano, quer intra moleculares quer inter moleculares, apresentando também forças de Van der Waals entre diferentes planos. O resultado deste conjunto de forças confere uma estrutura cristalina à celulose. As propriedades da pasta para papel resultam do grau de cristalinidade, pois quanto maior a cristalinidade, maior a densidade, maior a rigidez, maior a resistência à tracção das fibras e menor a

reactividade química e a capacidade de absorção de solventes. No *Eucalyptus globulus* a cristalinidade é cerca de 60%, mas durante o processo de cozimento da pasta de papel, ocorre a remoção de material amorfo e conseqüentemente a cristalinidade pode aumentar para valores até 80%. Esta é a razão porque a celulose é insolúvel na maioria dos solventes e possui baixa reactividade química (Carvalho, 1999).

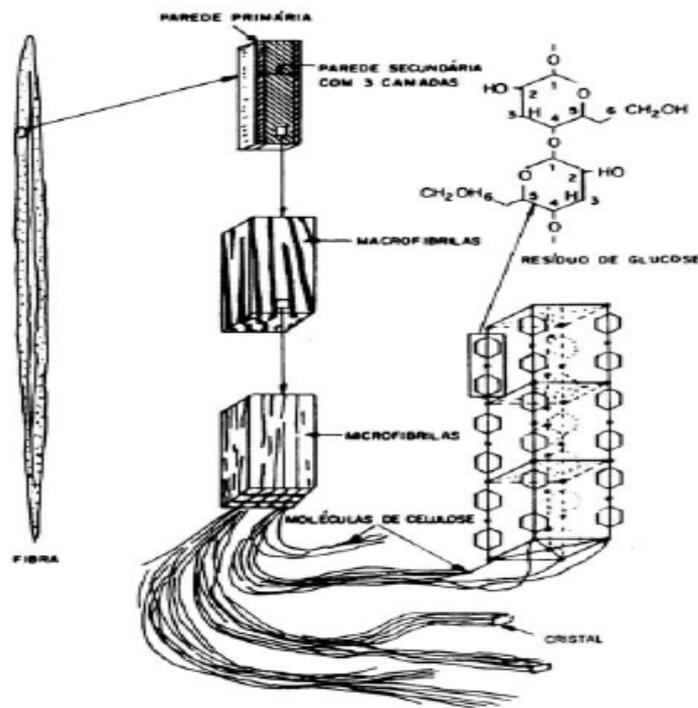


Figura 3 Estrutura microscópica e sub microscópica de uma fibra celulósica (Adaptado de Carvalho, 1999).

Hemicelulose

As hemiceluloses são polissacarídeos não celulósicos e diferem da celulose por apresentarem cadeias mais curtas, geralmente ramificadas, diferindo também por apresentarem uma estrutura aparentemente amorfa. As unidades de açúcar que constituem os polímeros de hemicelulose são do tipo hexoses e pentoses: como hexoses tem-se, por exemplo, glucose, manose ou galactose; como pentoses tem-se, por exemplo, xilose ou arabinose. Se a unidade estrutural do polímero for uma hexose, o polímero correspondente é uma hexosana e se a unidade estrutural for uma pentose, o polímero correspondente é uma pentosana. Por exemplo, as xilanas são pentosanas cuja unidade estrutural mais frequente é a xilose; as glucomananas são hexosanas que por hidrólise dão origem a uma mistura dos

monossacarídeos glucose e manose. As ligações mais frequentes neste tipo de polímeros são as ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$ (Carvalho, 1999; Testova, 2006).

Na madeira das folhosas, como o eucalipto, a hemicelulose mais abundante (15 a 30 %m/m) é uma pentosana designada por glucuronoxilana (xilana com ligações laterais de ácidos metilglucurónicos e de grupos acetilo), seguindo-se (em quantidade, inferior a 5 % (m/m) a glucomanana. Da totalidade das hemiceluloses presentes na madeira das folhosas, 99 % (m/m) destas correspondem à soma das xilanas com glucomananas. Na espécie *Eucalyptus globulus* a glucuronoxilana possui um grau de polimerização médio de 160 (Carvalho, 1999).

A existência de cadeias curtas e ramificadas dos polímeros de hemicelulose permitem uma maior acessibilidade aos solventes e reagentes durante o cozimento. O grupo funcional mais frequente nas hemiceluloses é o grupo hidroxilo, tal como na celulose. As hemiceluloses possuem também grupos carboxilos provenientes dos ácidos urónicos, facilmente ionizáveis, que fazem com que as fibras quando suspensas em meio aquoso sejam afectadas pelo pH, temperatura e natureza do contra ião (Carvalho, 1999). A figura 4 mostra parte da estrutura da hemicelulose de uma folhosa.

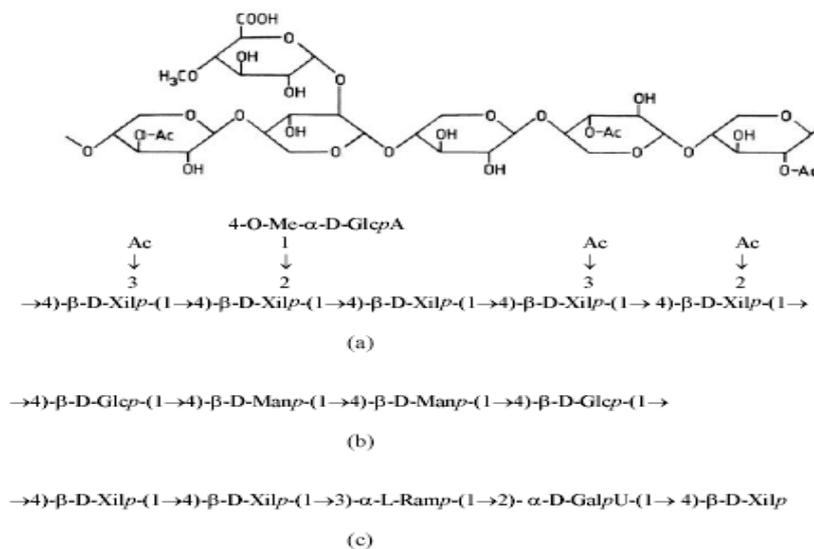


Figura 4 Estrutura parcial das hemiceluloses de folhosas: (a) estrutura e fórmula abreviada da glucuronoxilana (O-Acetil-4-metilglucurono- β -D-xilana); (b) fórmula abreviada da glucomanana; (c) sequência terminal da xilana. Xilp-xilopiranoose, Ac-grupo acetilo, Me-Glcp-glucopiranoose, GalpA-ácido galacturónico, Ramp-raminopirose (Adaptado de Carvalho, 1999).

Lenhina

A lenhina é um componente químico que confere rigidez à parede celular e que une as fibras entre si. Apresenta vários tipos de ligação entre as diferentes unidades monoméricas, sendo as mais frequentes, as do tipo β -O-4. É um polímero fenólico, altamente ramificado, cujas unidades estruturais provêm do fenilpropano, figura 5 (Carvalho, 1999).

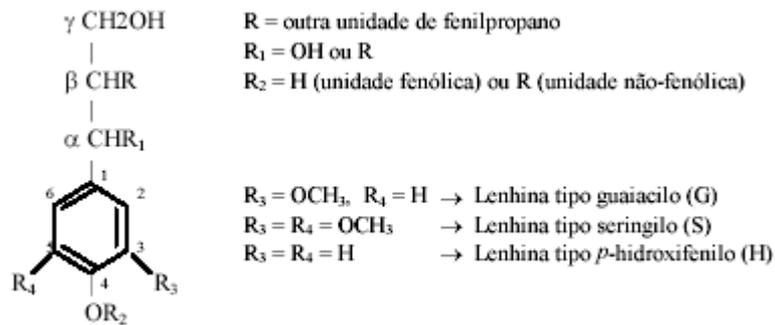


Figura 5 Fórmula geral de uma unidade derivada do fenilpropano (Adaptado de Carvalho, 1999).

Contrariamente à hemicelulose e à celulose, a lenhina é predominantemente de carácter hidrofóbico. A sua presença dificulta a refinação das pastas por inibir a absorção de água e o intumescimento das fibras (Carvalho, 1999).

2.3 Fases do Processo de Produção de Pasta

O objectivo na indústria de pasta para papel é libertar as fibras que se encontram na madeira. Isto pode ser conseguido por meios mecânicos com elevados rendimentos (95-99 kg de pasta mecânica por cada 100 kg de madeira) mas os papéis daí resultantes (papel de jornal, p.e.) possuem propriedades mecânicas pobres uma vez que a presença de lenhina não permite estabelecer ligações fortes entre as fibras aquando da formação do papel.

Assim, embora a produção de pasta possa ser obtida a partir de processos mecânicos, semi-químicos e químicos, a matéria-prima mais utilizada para a produção de papel é a pasta química. Nesta, as fibras estão individualizadas, já que nos processos químicos ocorre a dissolução de lenhina que une as fibras entre si. Além disso, grande parte da lenhina que se

encontra na parede da própria fibra também é removida tornando-a mais flexível e mais apropriada para o fabrico de papéis de elevada qualidade.

As principais fases do processo de produção de pasta química na indústria da pasta de papel são:

1. Selecção da matéria-prima;
2. Descasque e destroçamento da matéria-prima;
3. Cozimento;
4. Lavagem e crivagem;
5. Branqueamento;
6. Secagem;
7. Recuperação de químicos.

O papel por sua vez, é fabricado a partir da pasta por deposição das suas fibras, sendo a água removida por prensagem e secagem, à medida que a folha atravessa uma sequência de cilindros aquecidos com vapor, podendo ser adicionados agentes químicos (ex.: carbonatos ou pigmentos), para melhorar as propriedades específicas ou dar cor ao papel (*World Bank Group, 1998*).

Como exemplo de uma unidade de produção de pasta e papel, apresenta-se na figura 6 o diagrama de processos referente ao grupo Portucel Soporcel, um dos maiores produtores de pasta e papel a nível europeu constituído por três instalações industriais, em Setúbal, Cacia e Figueira da Foz.

Para um melhor conhecimento das etapas envolvidas na produção de pasta para papel, aconselha-se a consulta do diagrama do processo industrial (processo Kraft/Sulfato), do esquema das linhas de produção de pasta e do esquema da produção de energia e recuperação de químicos, presentes no final do ANEXO A. Tais diagramas e esquemas são referentes à empresa *CELBI: Celulose da Beira, S.A.* com localização em Leirosa, Figueira da Foz, Portugal.

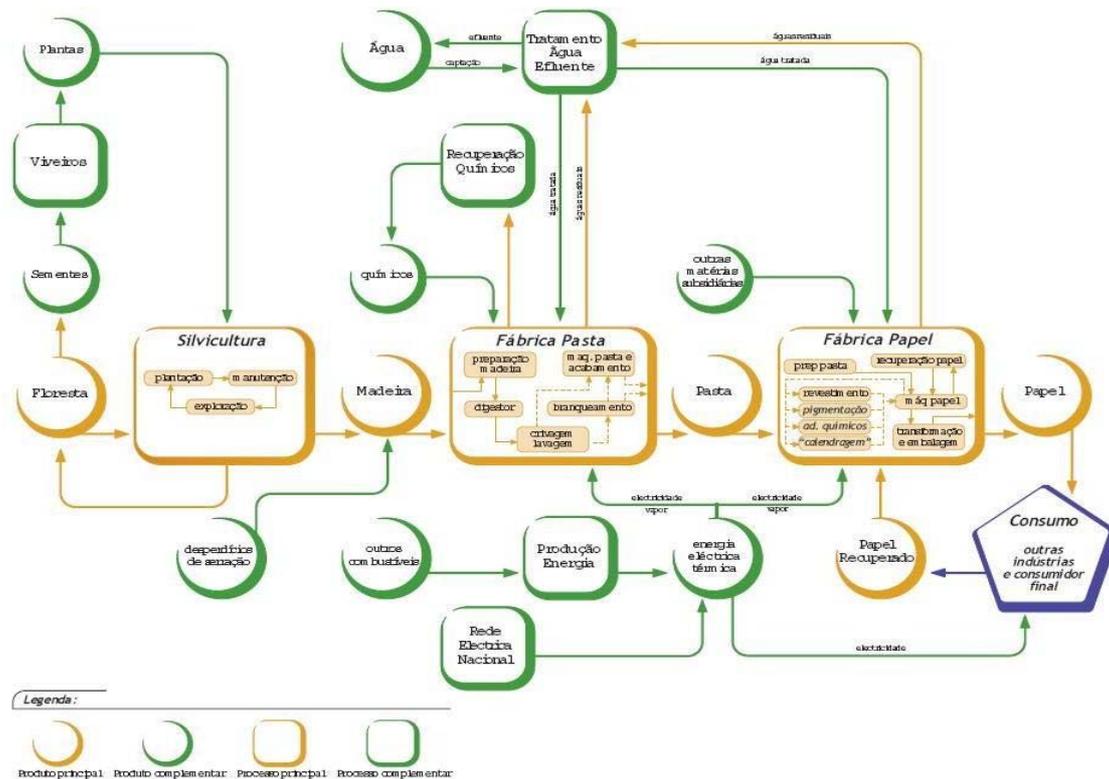


Figura 6 Esquema de produção da Pasta e Papel numa fábrica do grupo Portucel Soporcel (Adaptado de *Leal, 2001*).

Descasque e Destroçamento da Matéria-prima

O processo de descasque é efectuado em grandes tambores rotativos, que provoca a separação da casca, devido à fricção com a estrutura metálica interna do tambor. Esta pode ser triturada e servir de alimento para caldeiras de produção de vapor, capaz de gerar energia eléctrica, podendo ser assim valorizada. O destroçamento consiste na passagem dos toros de madeira através de grandes discos rotativos, com lâminas que cortam estes toros em pequenos pedaços de madeira, que se designam por aparas.

Cozimento

A pasta química pode ser obtida por cozimento em meio alcalino, ácido ou neutro. A forma de cozimento mais conhecido e utilizado a nível mundial é o cozimento *Kraft*, termo que surge pela primeira vez no séc. XIX e que se refere ao cozimento de aparas de madeira com o designado licor Kraft branco, em que os seus componentes principais são os iões OH^- e HS^- , provenientes dos compostos hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na_2S) (*Testova, 2006*).

Existem alguns valores importantes que são usados para caracterizar o licor branco. À quantidade total de componentes deste licor chama-se Alkali Total; ao conjunto NaOH + Na₂S chama-se Alkali Activo; ao conjunto NaOH+1/2Na₂S chama-se Alkali Efectivo; à razão entre o Na₂S e Alkali Activo chama-se Índice de Sulfureto; existe ainda um outro parâmetro que deve ser tido em conta no cozimento que é a razão Líquido/Sólido, que geralmente toma valores de 3.5 a 4 L/kg (Carvalho, 1999; Testova, 2006).

Antes do cozimento propriamente dito as aparas de madeira são impregnadas com o licor branco, com uma determinada razão líquido/sólido. O cozimento das aparas de madeira é efectuado num digestor em condições de altas temperaturas (normalmente entre 140 e 170°C), a pressões compreendidas entre 7 e 12 bar, durante 1 a 3 horas, também na presença de licor branco. Este processo permite a dissolução da lenhina existente na madeira e assim individualizar as fibras, originando pasta química crua. O líquido, contendo os químicos residuais, a lenhina e outras substâncias, dá origem a um efluente designado por licor negro que pode ser valorizado para produção de electricidade e vapor de água. (Carvalho, 1999).

Os rendimentos totais (massa de pasta obtida por massa de madeira utilizada), que usualmente são obtidos no cozimento Kraft situam-se entre os 40 e 55 %, devido não só à dissolução de grande parte da lenhina e extractivos, mas também, inevitavelmente, à dissolução de parte dos polissacarídeos. A perda de polissacarídeos representa cerca de 20 % da madeira, correspondendo a 10-15 % da celulose inicial e 50-60 % das hemiceluloses iniciais (Carvalho, 1999). As figuras 7 e 8 mostram o efeito das variáveis tempo e temperatura, na remoção de lenhina e de xilanas durante o cozimento Kraft.

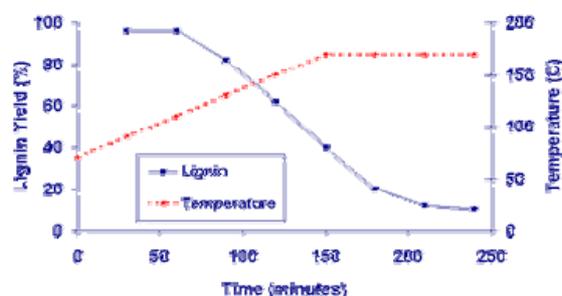


Figura 7 Efeito das variáveis tempo e temperatura na remoção de lenhina durante o cozimento Kraft em madeira do tipo resinosa (<http://www.cfr.washington.edu/classes/PSE.480/references.htm>, Adaptado de Carvalho, 2006).

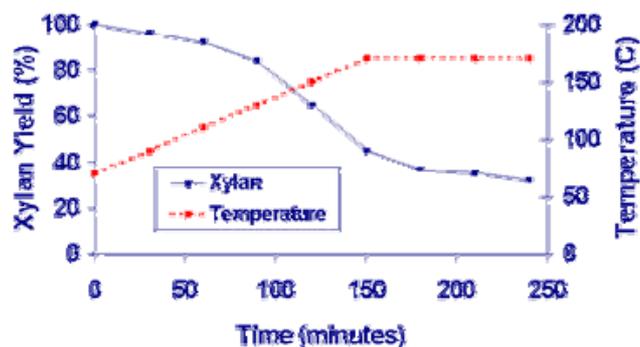


Figura 8 Efeito das variáveis tempo e temperatura na remoção de xilanas durante o cozimento Kraft em madeira do tipo resinosa (<http://www.cfr.washington.edu/classes.PSE.480/references.htm>, Adaptado de *Carvalho, 2006*).

Branqueamento

Quando a pasta chega à unidade de branqueamento apresenta ainda uma pequena percentagem de lenhina residual, o que faz com que esta apresente uma cor acastanhada devido à presença de grupos cromóforos, sendo que o cozimento Kraft é o responsável pelo seu maior número na pasta, em consequência do elevado pH. O branqueamento é conseguido por acção de agentes químicos fortemente oxidantes, por etapas sucessivas, tais como o Oxigénio, o Peróxido de hidrogénio e o Dióxido de cloro, capazes de degradar e/ou descorar a lenhina ainda presente na pasta, segundo um processo do tipo ECF (Elemental Chlorine free). Existe ainda um outro tipo de branqueamento designado por TCF (Totally chlorine free), onde não é utilizado qualquer tipo de oxidante que contenha cloro na sua composição. Estas operações são efectuadas em reactores aquecidos, com temperatura, pressão e pH adequados (*Carvalho, 1999*).

Secagem

Após o branqueamento a pasta seguirá para uma instalação de crivagem e depuração que deve existir antes da máquina de secagem para que possa ser limpa de impurezas existentes. A água em suspensão na pasta é removida quase na sua totalidade, de forma a facilitar o transporte da pasta para as fábricas de papel. A suspensão de pasta é primeiramente injectada numa mesa de formação, onde se forma uma folha de pasta. A folha é consolidada na mesa de formação com o auxílio de uma tela e por acção de vácuo, permitindo também a drenagem da maior parte da água. A secagem é efectuada por acção de rolos aquecidos com vapor de água e por secagem adicional com ar seco, ocorrendo assim uma secagem progressiva, atingindo a folha um teor

de 90 % em fibra e 10 % de humidade. Nas fábricas integradas, esta etapa é eliminada, seguindo a suspensão de pasta para a fábrica de papel.

Recuperação de químicos

Este processo compreende a recuperação de químicos presentes no efluente resultante da digestão da pasta (licor negro), de forma a originar novamente os químicos essenciais ao cozimento da pasta para papel (licor branco). Contudo, este processo é também caracterizado pela queima da matéria orgânica, extraída durante o cozimento da madeira, com o objectivo de aproveitar o seu potencial energético, usando-o como combustível para a produção combinada de vapor e de energia eléctrica.

Neste processo as unidades fundamentais para a recuperação de químicos são:

- Evaporação, cujo objectivo é a extracção de água para concentrar o licor negro, tornando-o combustível;
- Caldeira de Recuperação, onde ocorre a queima de matéria orgânica, a transformação dos químicos presentes no licor negro por redução de todas as formas de enxofre a S^{2-} , a produção de Na_2CO_3 e a geração de vapor de água; o produto resultante (Smelt) é dissolvido dando origem ao licor verde.
- Caustificação e Forno de Cal, nos quais os químicos provenientes da Caldeira de Recuperação (licor verde, contendo principalmente Na_2S e Na_2CO_3) são transformados em químicos de cozimento (licor branco), contendo maioritariamente Na_2S e $NaOH$.

O processo acima descrito representa apenas, uma sequência genérica de todo o ciclo de produção de pasta para papel.

Apesar das etapas de fabrico da pasta para papel integrarem um ciclo ecológico complicado, uma adequada gestão florestal é essencial para que se possa garantir o balanceamento sustentável dos ecossistemas naturais, visto que a madeira é um recurso renovável importante e valioso.

2.4 Produção de papel e o método PCC

Nas fábricas integradas de produção de papel, a pasta em suspensão segue para a fábrica de produção de papel, onde sofre mais um conjunto de tratamentos, que poderão depender do tipo de papel que se pretende alcançar no final de todo o processo (por exemplo, papel para impressão e escrita, cartão, cartolina, etc...). O tratamento chave é a refinação que consiste basicamente numa acção intensiva de tensões de corte que rompe parcialmente a estrutura da fibra individual, levando à fibrilação. Esta 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 flexibilidade e colapsabilidade. No conjunto, estes fenómenos fazem aumentar a resistência mecânica do papel ao rebentamento e à tracção embora diminuam 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 (*Carvalho, 1999*).

Como forma de promover o tão chamado “Desenvolvimento sustentável” o reaproveitamento das fibras de celulose de papel velho, tem sido cada vez mais utilizado para a produção de papel novo. Contudo, para obter papel de grande qualidade é muito importante que se faça uma selecção criteriosa do tipo de papel a reciclar pois a qualidade do produto final dependerá em grande medida desta selecção. Após esta selecção, o papel é transformado numa suspensão de fibras por acção de hélices capazes de macerar o papel velho, separando assim as fibras de celulose. Esta suspensão é então crivada, centrifugada, sofre um processo de destintagem, seguindo-se um branqueamento em condições mais suaves do que as necessárias para as fibras ‘virgens’. Dependendo do tipo de papel que se pretende obter, poder-se-á juntar ou não os dois tipos de pasta, provenientes de fibras virgens e recicladas, juntamente com material não fibroso como cargas minerais, agentes de retenção e de colagem, amidos etc.

Esta suspensão de pasta (fibras e material não fibroso) segue então para a máquina de papel, onde passa por diferentes etapas como revestimento, pigmentação, adição de químicos, como por exemplo carbonato de cálcio (PCC) e por fim uma fase de calandragem. A razão pela qual ocorre a adição de PCC é pelo facto de se verificar um reforço das propriedades ópticas e das características de impressão do papel. Além disso, verifica-se também que o uso de PCC melhora a produtividade da máquina de papel, visando uma redução de custos através da

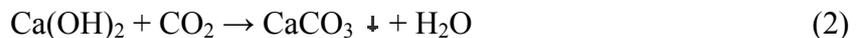
substituição de agentes de branqueamento e de fibras de celulose, produzindo assim mais papel, com a mesma qualidade, possuindo menor quantidade de material fibroso.

O método utilizado para a produção do carbonato de cálcio necessário para o papel, designa-se por “Método PCC”, em que PCC significa “Precipitated Calcium Carbonate”, ou seja, pode-se entender o PCC como uma forma purificada do Carbonato de Cálcio, extremamente branco, constituído por partículas cujo tamanho é de distribuição granulométrica uniforme.

Quase todas as formas de PCC são produzidas a partir de rochas calcárias, ricas em carbonato de cálcio e de magnésio, que sofrem um processo de britagem, até se encontrarem praticamente em pó, ao qual é removido todas as impurezas. Este pó é então calcinado, formando óxido de cálcio e dióxido de carbono, o qual poderá ser capturado para futura reutilização. A reacção química que traduz a calcinação é a seguinte:



Ao óxido de cálcio é-lhe adicionado água de forma a produzir hidróxido de cálcio (cal apagada), o qual é purificado por remoção de impurezas; logo de seguida o dióxido de carbono anteriormente capturado é injectado nesta solução, de forma a produzir carbonato de cálcio que precipita uma vez que este composto é insolúvel na água.



O carbonato é então removido da solução, purificado, moído e seco para que possa ser utilizado na produção do papel. O esquema abaixo representado na figura 9 apresenta uma instalação produtora de PCC, numa fábrica integrada de produção de pasta e papel.

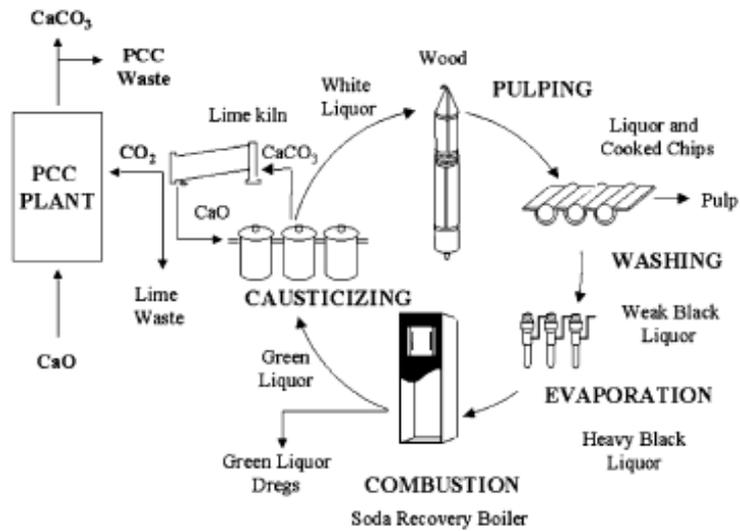


Figura 9 Esquema de produção de PCC numa fábrica integrada de produção de Pasta e Papel (Adaptado de Poykio, 2007).

No entanto, deve-se referir ainda que das fábricas de produção de papel e das instalações de produção de PCC, são gerados efluentes líquidos, de baixa Carência Química de Oxigénio, devido à grande concentração de inorgânicos, característicos das mesmas instalações que deverão ser apropriadamente tratados.

3. EFLUENTES LÍQUIDOS GERADOS PELA INDÚSTRIA PAPELEIRA

Tomando a consciência de que os impactes ambientais mais significativos provocados pela indústria de pasta e papel resultam dos processos de produção de pasta e branqueamento, que obrigam à descarga de uma grande quantidade de águas residuais, e que também existem outro tipo de impactes originados pelos compostos de enxofre, óxidos de azoto, compostos organo-clorados, e metais pesados, torna-se obrigatória a definição de estratégias ambientais, de forma a mitigar este impactes tendo sempre em conta a melhor tecnologia disponível no mercado e ao melhor preço (*Straub, 1989; World Bank Group, 1998*).

3.1 Características dos efluentes líquidos

Os grandes consumos de água necessários a este tipo de indústria conduzem à necessidade de utilização de circuitos fechados de água, o que de facto traz algumas vantagens económicas e ambientais quanto ao consumo de água fresca em todo o circuito de produção. Contudo, esta forma de reutilização de águas resulta na acumulação de poluentes, diminuindo de uma forma lenta e gradual a qualidade da água, até que esta atinge um estado em que é necessário o seu tratamento e purificação.

O uso de peróxido, ozono e outros químicos no processo de branqueamento tornam necessária a utilização de agentes complexantes para metais pesados. Neste tipo de águas residuais é frequente encontrar alguns metais pesados como os de Crómio, Cobre, Mercúrio, Chumbo e Níquel. Estes efluentes apresentam-se com valores extremos de pH, muito alto e/ou baixo, sólidos dissolvidos, sólidos suspensos, apresentando também outros produtos resultantes da degradação de polissacáridos ou ácidos carboxílicos, compostos fenólicos derivados da lenhina e pequenas quantidades de outros poluentes, como por exemplo agentes tensoactivos. Nutrientes como o fósforo e o azoto podem ser encontrados, sendo estes provenientes do tipo de matéria-prima utilizada (madeira) (*Straub, 1989; World Bank Group, 1998; Amat et al., 2005*).

Outras características que se devem também ter em conta são:

- (1) Variabilidade de caudais;
- (2) Concentrações de CBO;
- (3) Concentrações de CQO;
- (4) Sólidos suspensos
- (5) Concentrações dos AOX, compostos organo-clorados,

De acordo com o World Bank Group, os valores de caudal dos efluentes variam entre os 20 a 250 m³/ton ADP (*air-dried pulp*)*. A CBO situa-se entre os 10 e os 40 kg/ton ADP, a CQO entre os 20 e os 200kg/ton ADP, os sólidos suspensos totais entre 10 a 50 kg/ton ADP e os AOX entre 0 a 4 kg/ton ADP (*World Bank Group, 1998*).

3.2 Tratamento de efluentes líquidos

De forma geral, o tratamento de efluentes líquidos pode passar por três níveis, mediante o seu grau e tipo de poluição e consoante a utilização ou destino final da água tratada, dependendo dos critérios de rejeição segundo a Legislação Ambiental em vigor.

O primeiro nível de tratamento de efluentes é designado por tratamento primário e tem como objectivo remover 85% de sólidos orgânicos e inorgânicos suspensos nas águas residuais, recorrendo a operações unitárias físico-químicos como a sedimentação, a flotação e a floculação. Por vezes, adicionam-se agentes químicos coagulantes para aumentar a eficiência dos processos de agregação das partículas sólidas e assim facilitar a sua separação.

Num segundo nível de tratamento tem-se o tratamento secundário, que se baseia em processos naturais de biodegradação de materiais orgânicos dissolvidos, podendo ser usados dois tipos de tratamento diferentes: (i) os aeróbios, que se processam, dependendo da característica do efluente, em tanques de lamas activadas, lagoas de oxidação, filtros de percolação e discos biológicos, e (ii) os anaeróbios, onde podem ser utilizados lagoas anaeróbias ou digestores anaeróbios. As lamas resultantes deste tratamento são secas em leitos de secagem, sacos filtrantes ou filtros de prensa.

* Nota: Em geral, a unidade base usada nesta indústria é a tonelada de pasta seca exposta ao ar (ou ton ADP, *air-dried pulp*) a que corresponde uma humidade próxima dos 10%.

O tratamento terciário, constituído por processos físico-químicos mais avançados, consiste essencialmente na remoção de compostos de difícil degradação por processos biológicos, para além de eliminar a cor, odores e sabores do efluente. Normalmente são utilizados processos de ultra-filtração, osmose inversa e têm sido desenvolvidos processos avançados de oxidação, entre os quais a ozonólise e o processo de Fenton. Procede-se igualmente à remoção de organismos patogénicos através de lagoas de maturação e nitrificação. Em certos casos pode ser necessário remover determinados nutrientes, como o azoto e o fósforo, que podem potenciar, isolada ou conjuntamente, a eutrofização do meio receptor. A água resultante pode ser sujeita a desinfecção através de um processo de adsorção com carvão activado e, se necessário, tratamento com cloro e ozono, tudo dependendo do receptor final da água tratada.

3.3 O caso Soporcel

Um dos exemplos que se pode tomar é a forma como o complexo industrial do grupo Portucel/Soporcel localizado na Figueira da Foz (fábrica integrada de pasta e papel) realiza o tratamento dos seus efluentes líquidos. O tratamento dos efluentes líquidos é efectuado na ETAR instalada no complexo, que realiza as formas de tratamento primário e secundário/biológico dos efluentes (Lamas Activadas). As lamas biológicas são aproveitadas para a actividade agrícola (correção de solos e compostagem). A gestão dos resíduos passa pela existência de um Ecoparque e de um Aterro, onde são acondicionados e tratados todos os resíduos processuais e não processuais (Leal, 2001).

Pegando como exemplo o complexo industrial da Figueira da Foz, este origina três linhas principais de efluentes líquidos a serem tratados na ETAR (figura 10), sendo elas:

- (1) Linha de baixo CQO, composta por efluentes resultantes do forno da cal e das instalações produtoras de carbonatos pelo método PCC;
- (2) Linha de efluentes ácidos, de pH próximo de 2, essencialmente constituída pelos efluentes provenientes dos processos de preparação da madeira, de branqueamento (fase ácida) e da produção de outros produtos químicos necessários ao processo produtivo;
- (3) Linha de efluentes alcalinos originados pelas unidades de recuperação de químicos, principalmente da unidade de evaporação de Licor negro, pelos processos de branqueamento

(fase alcalina) e depuração. Esta linha de efluentes alcalinos apresenta valores de pH próximos de 10 e caracteriza-se por uma elevada carga orgânica à semelhança da linha dos efluentes ácidos (*Grupo Portucel Soporcel, 2003*).

Como se pode verificar pela figura 11, o tratamento dos efluentes da Soporcel passam pelos três tipos de tratamento, primário, secundário e terciário, conforme o descrito nos parágrafos anteriores. Contudo antes de ser realizado o tratamento primário, estes efluentes sofrem um tratamento preliminar, para remoção de eventuais sólidos grosseiros de dimensões superiores através de um conjunto de grelhas, com espaçamento entre barras e de espessura definida, processo este designado por gradagem/tamização.

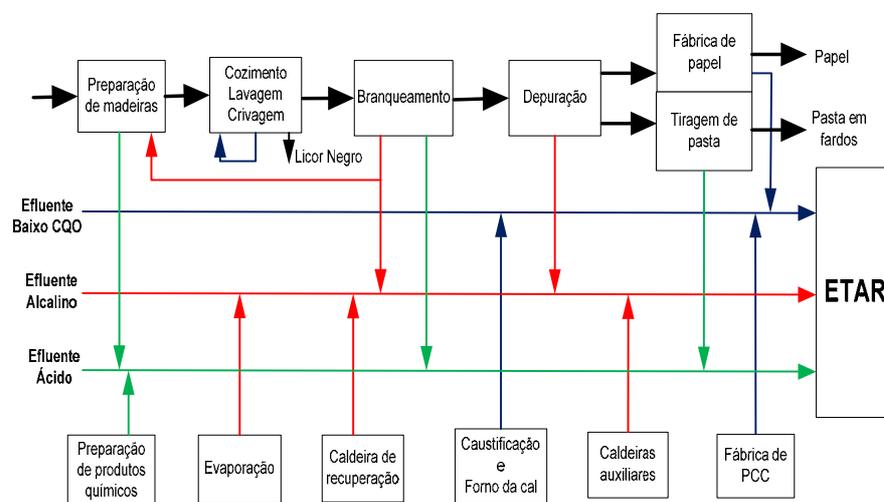


Figura 10 Diagrama das linhas de efluentes tratados na ETAR da Soporcel (adaptado de *Grupo Portucel Soporcel, 2003*).

O efluente de baixo CQO sofre apenas tratamento primário, uma vez que apresenta carga orgânica reduzida, enquanto que os efluentes ácidos e alcalino, para além de tratamento primário, sofrem um tratamento secundário e terciário (*Grupo Portucel Soporcel, 2003*). O tratamento primário é constituído por dois sedimentadores primários. O efluente de baixo CQO entra directamente num dos sedimentadores primários, enquanto que os efluentes ácidos e alcalino são tratados preliminarmente antes de dar entrada no outro sedimentador primário. Estes dois efluentes são primeiramente direccionados para a torre de espuma e posteriormente são tratados com cal apagada ou ácido sulfúrico na câmara de neutralização, dependendo do seu carácter ácido ou alcalino. Após a sua neutralização são então direccionados para o sedimentador primário. Nestes sedimentadores efectua-se a separação de partículas sólidas em

suspensão na fase líquida, sendo esta operação facilitada pela adição de flocculante. As lamas resultantes desta fase são separadas e enviadas para um espessador de lamas primárias. Parte do efluente à saída dos sedimentadores primários é descarregado para o mar (em situações de “Over-flow”), enquanto que a outra sofre um tratamento secundário.

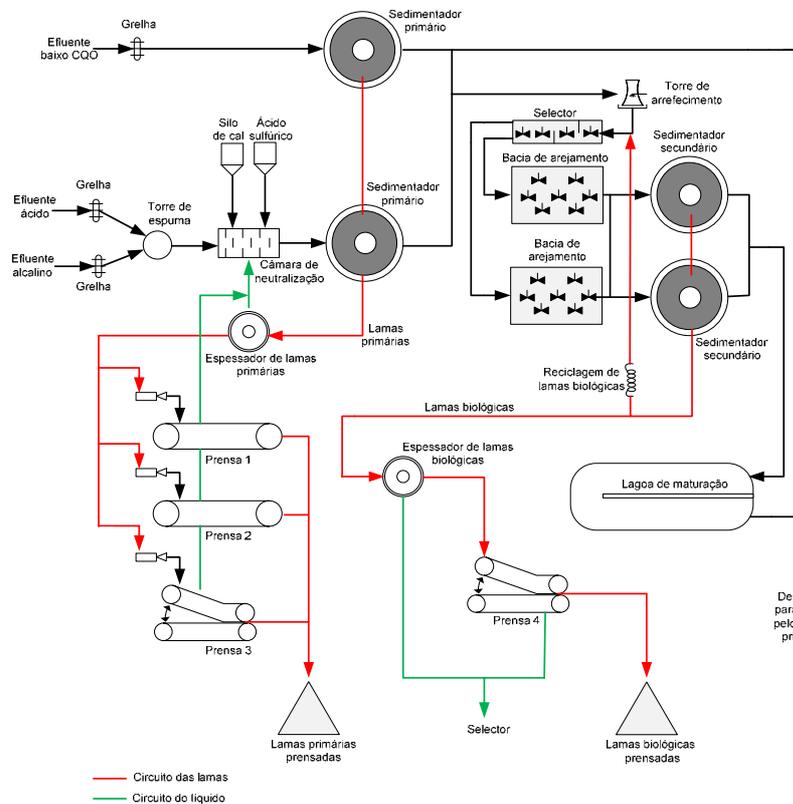


Figura 11 Diagrama da ETAR da Soporcel (adaptado de *Grupo Portucel Soporcel, 2003*).

No tratamento secundário, o efluente passa por duas bacias de arejamento, onde, através de digestão aeróbia, se procede à remoção da matéria orgânica contida no efluente líquido sob a forma de sólidos dissolvidos e suspensos de reduzidas dimensões. Nestas bacias, o ar é insuflado por arejadores de superfície, adicionando-se também anti-espuma e nutrientes (por exemplo, ureia ou ácido fosfórico). Seguem-se dois sedimentadores secundários, onde se procede à decantação das lamas biológicas provenientes das bacias de arejamento. As lamas biológicas são conduzidas para um espessador de lamas biológicas e prensadas.

O efluente passa finalmente por um tratamento terciário, constituído por uma lagoa de maturação, onde se adiciona cloro e se processa a adsorção de partículas existentes na interface com auxílio de carvão activado. O efluente resultante é então descarregado no mar (*Grupo Portucel Soporcel, 2003*).

4. LAMAS RESIDUAIS

4.1 Tipos de lamas residuais e suas características

Durante o processo de tratamento de efluentes, os resíduos por este gerados, são tradicionalmente designados por Sólidos ou Lamas, contudo estes termos por si só podem tornar-se “politicamente incorrectos” uma vez que lhes falta o reconhecimento de uma potencial reutilização.

Lama é um termo que deverá apenas ser utilizado após terem sido discutidos e alcançados todas os critérios de uma possível utilização benéfica deste tipo de resíduos. Geralmente este termo é utilizado em conjunto com um descritor do processo de tratamento, como Lamas primárias (resultantes do tratamento primário de efluentes), Resíduo de Lamas activadas e Lamas secundárias (resultantes do tratamento secundário, que geralmente é um tratamento biológico). Podem encontrar-se em particular nas lamas primárias, os sólidos suspensos presentes no efluente, assim como precipitados químicos resultantes do fenómeno de floculação/coagulação ocorrentes, por exemplo, em decantadores primários.

De uma forma geral, os vários tipos de lamas resultantes dos processos de tratamento, segundo a American Water Works Association (AWWA) e a American Society of Civil Engineers (ASCE), podem incluir-se nas seguintes categorias: (1) Lamas ricas em coagulantes de ferro e alumínio e (2) Lamas brandas ou suavizadas e (3) Sólidos resultantes da água de lavagem de filtros.

No tratamento primário de efluentes tornou-se prática corrente a utilização de polímeros sintéticos como agentes coagulantes, como sejam compostos de Ferro e Alumínio, cujas concentrações podem variar entre os 5 mg/L e os 50 mg/L. Os compostos mais utilizados são então o Sulfato de Alumínio, caso o efluente apresente um valor de pH compreendido entre 5.0 e 7.5, o Cloreto de Ferro para pH inferiores a 4.5 e o Sulfato de Ferro para um valor de pH superior a 9.5, compostos estes que permitem a classificação das lamas “coagulantes”. Da utilização destes coagulantes resultam lamas inorgânicas que em meio alcalino promovem a formação de compostos tais como, hidróxidos de ferro, hidróxidos de alumínio, assim como

argilas, siltes e outros precipitados de matéria orgânica e inorgânica (*Burton et al., 2003; Baruth, 2005*).

De uma forma geral, as lamas férreas possuem uma maior concentração de sólidos do que as lamas aluminizadas, cuja adição de polímeros sintéticos e/ou de cal permite ainda aumentar a concentração de sólidos nas mesmas. Este tipo de lamas são essencialmente inertes do ponto de vista biológico, contêm baixo conteúdo orgânico e biodegradável, de pH próximo do neutro (*Burton et al., 2003; Baruth, 2005*).

Lamas resultantes da suavização dos efluentes com cal ou cinzas de soda cáustica produzem lamas contendo precipitados sob a forma de carbonatos de cálcio, sulfatos de cálcio, hidróxidos de magnésio, sílica, óxidos de ferro e de alumínio e cal não reactiva. As substâncias orgânicas e inorgânicas que foram coaguladas constituem tipicamente uma pequena fracção de toda a massa de lamas. Estas lamas são relativamente estáveis e biologicamente inertes devido ao aumento de pH resultante da elevada alcalinidade (elevada concentração de CaCO_3) e da cal que não foi utilizada. As lamas “suavizadas” de uma forma geral, são mais fáceis de concentrar do que as lamas coagulantes e possuem uma concentração de sólidos entre 2 a 15% (m/m). A vantagem da formação de precipitados de carbonatos de cálcio em relação aos hidróxidos de magnésio reside no facto de possuir uma estrutura cristalina e discreta, o que permite uma maior facilidade de desidratação das lamas, já que o precipitado de hidróxido de magnésio tem um carácter gelatinoso e com um comportamento similar aos precipitados de ferro e de alumínio (*Burton et al., 2003; Baruth, 2005*).

Os problemas de lidar com as lamas são complexos pelo seu carácter ofensivo; se não forem devidamente tratadas, as lamas resultantes das formas de tratamento biológico trazem consigo a matéria orgânica que sofre processos de decomposição, tornando-se também elas próprias ofensivas para o ambiente. Uma das preocupações do ponto de vista ambiental, para além da existência de metais sob a forma de precipitados de Ferro, Alumínio presentes nas lamas é o surgimento de um acréscimo de outros metais, como é no caso da fabricação de Pasta e Papel em que pode ocorrer o surgimento de metais pesados de Cu, Cr, Pb e Ni (*Straub, 1989; Burton et al., 2003; Baruth, 2005*).

4.2 Métodos utilizados para o processamento de lamas residuais

Os principais métodos utilizados para o processamento de lamas consistem na realização de operações de: (1) Espessamento e/ou concentração; (2) Estabilização; (3) Desidratação; (4) Secagem; (5) Incineração e/ou deposição final em Aterro (*Straub, 1989; Burton et al., 2003; Baruth, 2005*).

4.2.1 Espessamento

O espessamento é um procedimento que é utilizado com o intuito de aumentar a concentração de sólidos existentes nas lamas através da remoção da fracção líquida que é recuperada novamente para o processo de tratamento. Existem três tipos de espessamento: (1.1) Gravítico; (1.2) Flotação e (1.3) Mecânico por meio de centrifugadoras, tambores rotativos e cintos mecânicos em que o excesso de água escorre por gravidade.

O método mais frequente de espessamento é o espessamento gravitacional, que ocorre geralmente num tanque semelhante às bacias de sedimentação ou decantadores. Normalmente é utilizado um tanque circular, alimentado por lamas diluídas ao centro do tanque, apresentando uma base cónica que permite a concentração e deposição das lamas. O sobrenadante resultante volta geralmente para os tanques de sedimentação primária em condições de refluxo.

4.2.2 Estabilização

Este é um processo através do qual se pode reduzir a acção de agentes patogénicos nas lamas residuais, eliminar odores ofensivos e inibir, reduzir ou até mesmo eliminar qualquer potencial de putrefacção das lamas. Apesar de não ser utilizado em muitas das formas de tratamento, acaba sempre por ser bem-vindo e reconhecido, não só por razões de saúde mas também por razões estéticas. O objectivo deste processo consiste na redução do volume das lamas, no eventual aproveitamento de gás metano, e na facilitação de processos posteriores de desidratação.

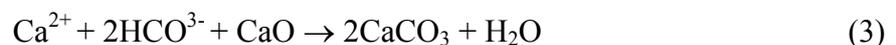
Os principais métodos de estabilização de lamas são:

- (1) Estabilização Alcalina, geralmente com cal;
- (2) Digestão Anaeróbia;
- (3) Digestão Aeróbia
- (4) Compostagem

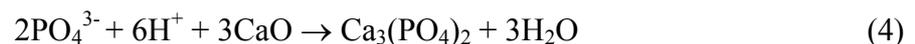
No processo de estabilização alcalina, usualmente é adicionada cal (CaO) às lamas não tratadas em quantidades suficientes para elevar o seu pH até 12 ou valores ainda superiores, permitindo a criação de um ambiente retardador das reacções microbianas que geram a produção de odores e de outros vectores; assim, deste modo, as lamas não entram em putrefacção, inactivando vírus, bactérias, e outros microrganismos presentes, minimizando quaisquer riscos para a saúde e para o ambiente. Por vezes, em vez da utilização deste composto, recorre-se a cinzas e a resíduos cimentados, resultantes de processos de queima.

Este tipo de estabilização envolve um conjunto de reacções químicas que alteram a composição química das lamas. As equações simplificadas que se apresentam de seguida ilustram os diferentes tipos de reacção que podem ocorrer (WEF, 1998, citado por Tchobanoglous et al., 2003).

Cálcio:



Fósforo:



Dióxido de Carbono:



Ácidos:



Gorduras:



Contudo, outras reacções podem ocorrer, tal como a hidrólise de polímeros, especialmente hidratos de carbono poliméricos e proteínas, assim como a libertação de amónia em aminoácidos.

Frequentemente utilizam-se três métodos de estabilização alcalina: (1) Adição de Cal antes da operação de desidratação, designado por pré tratamento; (2) Adição de Cal após a desidratação, designado de pós tratamento e (3) Estabilização recorrendo a tecnologias avançadas (WEF, 1998, citado por Tchobanoglous et al., 2003).

4.2.3 Desidratação

A desidratação não é mais do que uma operação unitária utilizada para reduzir o conteúdo de águas das lamas residuais, por uma ou mais das seguintes razões:

- o custo de transporte das lamas até ao local da sua deposição final diminui quando o volume de lamas é mais reduzido, ou seja, maior quantidade de lamas por viagem efectuada;
- as lamas desidratadas são mais fáceis de manipular do que lamas líquidas ou espessadas. Na maioria dos casos podem ser mais facilmente movidas com a ajuda de tractores, ou transportadas por telas;
- a desidratação torna-se uma exigência aquando está em vista o processo de incineração, aumentando assim o seu poder calorífico por remoção do excesso de humidade;
- quando está em vista o processo de compostagem;
- em alguns casos, a remoção do excesso de humidade é uma necessidade para que as lamas não libertem odores e não se tornem tão facilmente putrescíveis.

Os processos de desidratação são normalmente divididos em duas categorias: os naturais e os mecânicos. A desidratação natural refere-se aos métodos de evaporação natural, por gravidade ou por drenagem induzida, e são processos menos complexos, de maior facilidade de operação, requerendo menores quantidades de energia quando comparados com os processos mecânicos, apenas dependentes das condições climáticas e de mão-de-obra intensiva. Os principais mecanismos de concentração consistem na sedimentação de sólidos, evaporação e decantação, que podem ocorrer quer em leitos ou em lagoas de secagem.

Desidratação natural

A forma típica dos leitos de secagem é rectangular, com uma baixa profundidade, elevada

área superficial de forma a permitir um encurtamento de períodos cíclicos de secagem de lamas residuais. As quatro categorias clássicas de leitos de secagem são: (1) Leitos de secagem de areia, situada no fundo do leito, que comunica com condutas de drenagem, capaz de remover a água percolada; (2) Leitos de secagem solar, cujo fundo se encontra selado com asfalto ou betão, de forma a prevenir a ocorrência de fenómenos de percolação, oferecendo um maior ênfase à evaporação e à decantação; (3) Leitos de secagem assistida por vácuo, em que o vácuo é aplicado por debaixo de placas porosas e rígidas, onde previamente se colocam lamas quimicamente estáveis, sendo a água drenada, formando-se uma camada de lamas de espessura uniforme que ficam retidas; (4) O sistema lagunar é uma das formas mais antigas de tratar os resíduos do tratamento de efluentes. As lagoas têm como objectivo o armazenamento, espessamento, desidratação e secagem das lamas, e nalguns casos servem também de local para disposição final de resíduos. As suas profundidades podem variar entre 1.2 a 6.1 metros com áreas superficiais desde 2000 m² a 60 000 m², projectadas com sistemas de drenagem semelhantes aos leitos de secagem. Os sistemas de decantação são projectados de forma diferente devido às maiores profundidades e áreas. Como a área é maior nestes casos, o sistema de drenagem exige múltiplos nós de junção da canalização, assim como válvulas de alimentação (*Burton et al., 2003; Baruth, 2005*).

Desidratação mecânica

O equipamento de desidratação deste tipo mais utilizado inclui filtros de prensa, prensas de cinto e centrifugadoras.

Nos filtros de prensa a desidratação ocorre devido a aplicação de pressões elevadas sobre as lamas residuais, situadas entre duas superfícies designadas por telas, forçando a água a sair. Os tipos de prensa mais comumente utilizados são as de volume fixo (1) e de volume variável (2);

Quanto às condições operatórias dos filtros de prensa de volume fixo, as lamas após terem sido tratadas quimicamente são bombeadas para o espaço existente entre as duas superfícies e sujeitas a pressões entre 690 e 1550 kN/m² durante 1 a 3 horas, ocorrendo após esse tempo a separação das placas e a remoção das lamas desidratadas, assim como o encaminhamento dos fluidos libertados para tratamento. A espessura das lamas desidratadas após filtração pode variar desde os 25 a 38 mm, com teores de humidade que variam entre os 48 e 78% (m/m). O tempo do ciclo de filtração varia entre as 2 e as 5 horas, incluindo já o tempo de enchimento

da prensa, o tempo de manutenção de pressão, o tempo de abertura da prensa, de lavagem e descarregamento e por fim o tempo de fecho da prensa. Independentemente do grau de automação deste equipamento as fases de alimentação, descarga e lavagem são as que requerem uma maior vigilância do operador.

Relativamente às prensas de filtro de volume variável, ou prensas de diafragma, como geralmente são designadas, o seu modo de operação é similar às anteriores; contudo, a única excepção ocorre a nível da existência de um diafragma de borracha que é colocado em torno das placas, que aquando do seu fecho expandem, permitindo a redução do volume das lamas filtradas através da aplicação de maiores valores de pressão. De uma forma geral são necessários cerca de 10 a 20 minutos para enchimento da prensa a uma pressão constante. Num estado inicial de desidratação é aplicada uma variação de pressão de 690 a 860 kN/m², valor que após a expansão do diafragma aumenta para 1380 a 2070 kN/m² numa compressão final. Este tipo de prensa é capaz de operar com uma maior variedade de tipos de lamas, com um bom desempenho e com bons resultados; requer, no entanto, uma manutenção considerável.

Usualmente, na indústria, quando é exigida a separação de líquidos de diferentes densidades ou remoção de sólidos, o processo de centrifugação é largamente usado. Da mesma forma também esta operação é aplicável a lamas residuais, sendo os tipos de centrifugadoras mais conhecidas a *Solid-Bowl Centrifuge* e a *High Solids Centrifuge* (Burton et al., 2003; Baruth, 2005).

As centrifugadoras do tipo Solid-Bowl operam de uma forma contínua com as lamas em co corrente ou contra corrente, separando a parte líquida designada por centrado, que contém partículas finas e de baixa densidade que voltam para o sistema de tratamento. O bolo sólido que fica retido pode conter até cerca de 70 a 80% de humidade e dependendo do tipo de lamas que foram tratadas, assim como da concentração de sólidos, elas podem seguir caminhos distintos, desde a incineração até à deposição em aterro. Para além da separação da parte líquida, este tipo de equipamento também é utilizado para efectuar uma separação selectiva de hidróxidos de magnésio a partir de carbonato de cálcio, o que pode ser vantajoso quando se tem em vista a recalcinação das lamas residuais.

4.2.4 Secagem

Após a realização de operações de desidratação, as lamas sofrem um processo de secagem por acção do calor com o objectivo de evaporar a água, reduzindo ainda mais o teor de humidade. As vantagens da secagem por acção do calor incluem a redução dos custos de transporte, pois transporta-se uma maior quantidade de lamas por cada viagem efectuada, redução da sua capacidade como vector patogénico, e melhora ainda a capacidade de armazenamento (WEF, 1998).

De forma semelhante aos processos de desidratação, os processos de secagem também podem ocorrer ao ar livre, ou então com recurso a equipamentos mecânicos. Visto que a secagem depende única e exclusivamente do fenómeno evaporativo, uma das formas de acelerar o processo de secagem ao ar livre é através da utilização de misturadores mecânicos de forma a arejar as lamas, permitindo uma maior exposição ao sol e ao ar. Por vezes, devido a razões ambientais surgem necessidades de restringir o espaço de secagem; então nesse caso recorre-se à secagem mecânica através de equipamentos que geram calor para evaporar a água ainda contida nas lamas e daí a designação de secagem térmica.

As duas categorias de processos de secagem térmica são as seguintes: (1) Secagem térmica directa (ao qual se associa o mecanismo de convecção de calor) e (2) Secagem térmica indirecta (ao qual se associa o mecanismo de condução de calor) (*Burton et al., 2003; Baruth, 2005*).

4.2.5 Incineração e Deposição

Este é um processo que tradicionalmente é tido em conta como um processo de fim de linha de tratamento. Entende-se por incineração de lamas a total conversão de sólidos orgânicos a produtos finais oxidados como dióxido de carbono, água e cinzas, seguindo estas últimas para aterro.

A grande vantagem da incineração reside no facto de permitir a maior redução de volume de lamas, a destruição de compostos tóxicos e agentes patogénicos, permitindo ainda a recuperação de energia.

No entanto, tanto o custo energético como o de manutenção é elevado, sendo a última frequente e realizada por operadores qualificados. Para além disso, os resíduos produzidos, tais como as cinzas e as emissões atmosféricas podem produzir efeitos ambientais adversos, surgindo também a necessidade de classificação dos resíduos como perigosos ou não, de acordo com a concentração de diversos compostos poluentes.

Qualquer que seja o método de incineração de lamas residuais ele contribui para a poluição da atmosfera. Os contaminantes atmosféricos resultantes da incineração dividem-se em duas categorias, uma relativa ao odor e outra relativa à combustão. Os odores gerados são normalmente muito ofensivos ao ser humano, exigindo deste modo, especial atenção às diferentes formas de minimização de odores emitidos. As emissões resultantes da combustão em si mesmo, nomeadamente de partículas finas, óxidos de azoto, gases ácidos, hidrocarbonetos e metais pesados, requerem uma monitorização ambiental frequente.

As lamas que normalmente são processadas por incineração, geralmente são lamas desidratadas e não tratadas, visto que, por norma não é necessária a estabilização antes da incineração, pois as formas de digestão anaeróbia e digestão aeróbia diminuem a quantidade de compostos voláteis que as lamas podem libertar, exigindo assim uma maior quantidade de combustível auxiliar (*Burton et al., 2003; Baruth, 2005*).

4.3 Tratamento de lamas da indústria da pasta e papel: Métodos mais frequentes

Os processos referidos no ponto anterior são tidos em conta no tratamento dos efluentes e respectivas lamas residuais na indústria da pasta e papel. Contudo, frequentemente a opção de tratamento das lamas resultantes do tratamento primário, consiste na incineração das lamas para valorização energética, processo a partir do qual as quantidades de Carbonato de Cálcio remanescentes da linha de produção da pasta e papel podem ser recuperadas sob a forma de Óxido de Cálcio, que poderá ser integrado novamente na linha de produção.

Outra solução mais frequente para este tipo de lamas consiste no tratamento tradicional de fim de linha de produção, a deposição directa em aterro sanitário, após estabilização química.

Pensando do ponto de vista da reutilização de materiais aparentemente sem qualquer valor,

desenvolveram-se alternativas ao tratamento, que apesar de não serem recentes, são soluções que se têm tornado cada vez mais frequentes, como a sua utilização em materiais de construção, como azulejos e ladrilhos, assim como a sua utilização para a fabricação das tradicionais caixas de ovos.

Uma outra solução, adoptada pela fábrica de Portucel/Soporcel, não deixa de ser também interessante do ponto de vista ambiental. Como esta empresa também produz lamas biológicas, as lamas primárias de carácter inorgânico são misturadas com as lamas biológicas, numa razão de 45/55% aproximadamente, sendo utilizadas posteriormente como correctores de solos. Outra solução adoptada, consiste no reencaminhamento das lamas para compostagem, contudo as lamas biológicas parecem ser as mais eficazes.

Uma outra possível utilização dos resíduos fibrosos que se explora neste trabalho é a extracção/hidrólise de hidratos de carbono para posterior fermentação para produção de bioetanol. Para este efeito, estes resíduos não deveriam ser misturados aos efluentes de baixo CQO (figuras 10 e 11) como de facto acontece actualmente.

5. HIDRÓLISE E FERMENTAÇÃO DE COMPOSTOS CELULÓSICOS

5.1 Pré-tratamento e Hidrólise de compostos celulósicos

Para atingir elevados rendimentos de hidrólise da biomassa em que o objectivo é a total conversão da biomassa em produtos energéticos, é necessário que esta seja sujeita a diversos pré tratamentos, quer da redução de tamanho, quer térmicos e/ou químicos. No caso do material lenhocelulósico, a redução de tamanho sob a forma de aparas ou estilhas e o pré-tratamento destas é essencial para quebrar a estrutura cristalina da celulose, para a remoção da lenhina e conseqüentemente a exposição das moléculas de celulose e hemicelulose, tendo em vista a obtenção de altos rendimentos de hidrólise da fracção de celulose e da fracção hemicelulósica (*Testova, 2006*).

Um exemplo dos tratamentos térmicos (nos quais se pode utilizar, ou não, vapor) com o objectivo de extrair/hidrolisar a matéria prima é a termo-hidrólise (ou auto-hidrólise). Esta consiste num processo descontínuo sob fortes pressões e a altas temperaturas, permitindo uma solubilização completa das hemiceluloses e uma solubilização significativa da lenhina (*Harris et al, 1982; Ogier, 1999; Badger, 2002; Testova, 2006*). A hidrólise dos compostos celulósicos consiste na quebra das ligações glicosídicas na presença de água, podendo esta reacção ser catalisada pela presença de ácido. Contudo, quando a matéria prima é a madeira, a hidrólise dos grupos acetilo das hemiceluloses desenvolve acidez quando ela é tratada com água a temperaturas elevadas (auto-hidrólise). De facto, o pH do extracto pode descer até valores de 3-4.

Por sua vez, o tratamento químico pode ser realizado em meio alcalino ou em meio ácido (hidrólise ácida); este último é realizado por aquecimento em presença de um ácido forte (usualmente Ácido Sulfúrico) na forma concentrada e/ou diluída. Este tipo de procedimento conduz a bons rendimentos de hidrólise de hemiceluloses a açúcares monoméricos. Esta é uma técnica eficaz para uma variada gama de substratos como folhosas, plantas herbáceas e co-produtos agrícolas. Contudo, torna-se necessário um posterior tratamento de neutralização (*Harris et al, 1982; Ogier, 1999; Badger, 2002; Testova, 2006*).

A hidrólise ácida diluída, ilustrada na figura 12, é realizada a temperaturas elevadas (da ordem dos 200°C) e altas pressões, com tempos de reacção na ordem de minutos, o que facilita a utilização de processos contínuos, mas possui baixos rendimentos de obtenção de açúcares. A hidrólise com ácido diluído ocorre normalmente em duas etapas para maximizar a obtenção de açúcares a partir da fracção de hemicelulose e de celulose da biomassa. Visto que os açúcares com 5 carbonos se degradam mais rapidamente que os de 6 carbonos, a primeira etapa ocorre em condições mais suaves para permitir a recuperação dos açúcares de 5 carbonos, enquanto que a segunda etapa ocorre com condições mais severas para permitir a recuperação dos açúcares de 6 carbonos. Porém a degradação dos açúcares ainda constitui um problema (Badger, 2002).

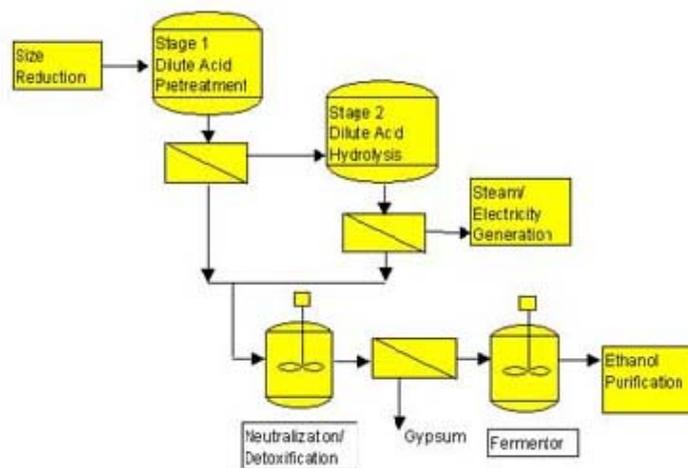


Figura 12: Exemplo de um processo de hidrólise em duas fases com ácido diluído. Fase 1: 0.7% de ácido sulfúrico, 190°C e tempo de residência de 3 min. Fase 2: 0.4% de ácido sulfúrico, 215°C e tempo de residência de 3 min. (Adaptado de: <http://www.eere.energy.gov>).

Estudos de pré tratamento da madeira do género da faia, demonstram que o ácido sulfúrico diluído (0.4 % (m/m)) é mais selectivo para a xilana do que água a alta temperatura, permitindo assim extrair uma maior quantidade deste polímero e que para taxas de extracção de 85-86 % de xilana apenas 6 % de glucana se liberta da madeira após um tratamento com ácido diluído a 170°C, enquanto que para o tratamento com água quente a altas temperaturas (auto hidrólise) o valor de glucana aumentaria para 13 %, o que significa que condições mais suaves de tratamento ácido podem ser favoráveis à remoção de xilana e à preservação de glucana (Springer et al, 1982).

A hidrólise ácida concentrada (figura 13) ocorre sob condições mais suaves, a temperaturas mais baixas (da ordem dos 100°C) e a pressões menores. A principal vantagem da utilização deste tipo de hidrólise é que permite uma eficiência de recuperação de açúcar da celulose e hemicelulose que pode alcançar os 90 %. As temperaturas e pressões utilizadas permitem o uso de material de baixo custo, mas infelizmente este é um processo relativamente mais lento e o custo efectivo associado a um sistema de recuperação de químicos leva a que este processo seja difícil de se desenvolver. Para ocorrer a neutralização do ácido, terão que ser usadas grandes quantidades, por exemplo, de sulfato de cálcio, o que requer a deposição em aterro, criando custos adicionais (Badger, 2002).

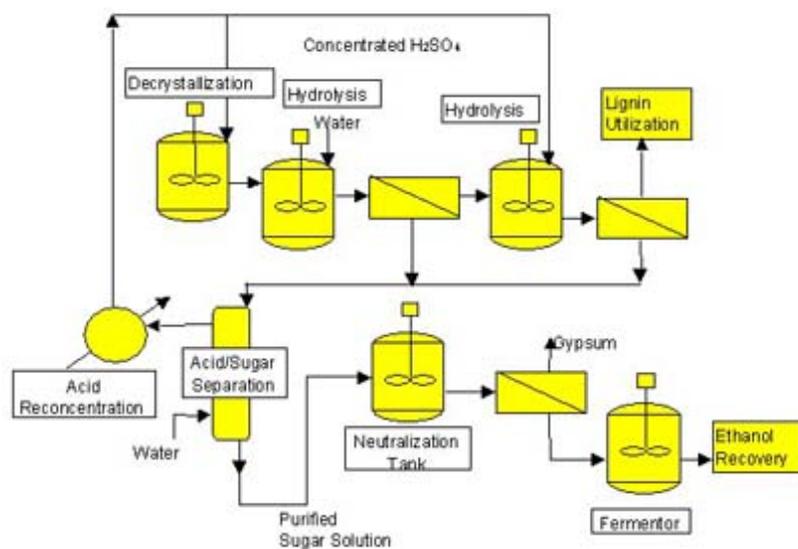


Figura 13: Exemplo de um processo de hidrólise com ácido sulfúrico concentrado. (Adaptado de: <http://www.eere.energy.gov>).

Factores que afectam a hidrólise dos hidratos de carbono

No caso de produção de pasta para papel as lamas primárias contêm material celulósico que é essencialmente constituído por celulose, hemicelulose e alguma lenhina. Para efectuar a sua hidrólise, é necessário otimizar as condições deste tratamento, nomeadamente a razão líquido/sólido, o tempo e a temperatura.

A razão líquido/sólido afecta os aspectos tecnológicos e económicos. Por um lado, a utilização de uma grande quantidade de líquido pode ajudar a promover a extracção/hidrólise dos compostos celulósicos. Por outro lado, do ponto de vista económico, tornar-se-ia mais

rentável ter maiores concentrações de açúcares no hidrolisado para posterior produção de etanol. O tempo é um factor determinante se o processo de hidrólise ocorrer a uma escala industrial pois longos períodos de pré tratamento tornam o processo economicamente desfavorável, uma vez que se torna essencial a procura de equipamentos de maior escala e mais eficientes do ponto de vista do consumo energético (Testova, 2006). Assim como o factor tempo, a temperatura é um factor determinante pois, se for demasiado elevada, pode degradar os próprios monossacrídeos que são a matéria prima para a produção de etanol.

5.2 Crescimento celular e Processos fermentativos

A fermentação etanólica requer, obviamente, a utilização de microrganismos, os quais utilizam açúcares simples como glucose ou xilose, como fontes de carbono e energia. A conversão dos monossacarídeos de glucose (hexose) e de xilose (pentose) em etanol é traduzida pelas seguintes reacções globais (Stryer, 1997).



De uma forma geral, uma cultura de microrganismos apresenta quatro fases distintas de crescimento: a fase de adaptação, a fase exponencial, a fase estacionária e a fase de morte, o que se pode verificar pela figura 14.

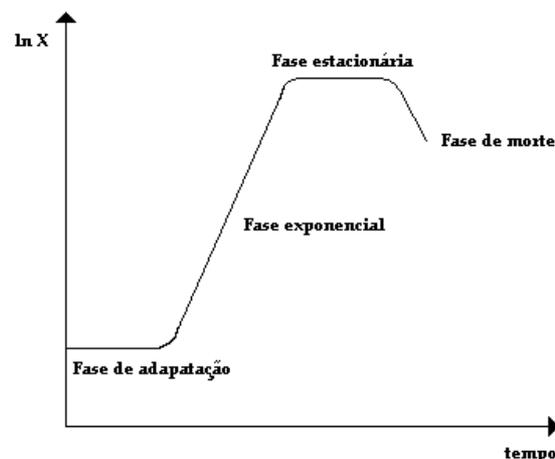


Figura 14 Fases de crescimento celular de uma cultura microbiana. (Adaptado de Rocha, 1999)

A fase exponencial de crescimento celular é a mais importante, visto que é nesta fase que se verifica a maior velocidade de crescimento dos microrganismos e, em simultâneo, embora desfasada no tempo, a maior taxa de produção de etanol, já que este se trata de um metabolito primário, que depende não só de factores extrínsecos relativos às condições ambientais envolventes, mas também de factores intrínsecos que se relacionam com a espécie do microrganismo. Desta forma, deve ter-se sempre em atenção parâmetros como a fonte de carbono, nutriente limitante, o pH, a temperatura, o tipo e grau de agitação, o arejamento, e o estado do inóculo (*Skoog et Hagerdal, 1990; Rocha, 1999*).

Pode entender-se uma fermentação como sendo um processo biológico de conversão catalítica de monossacarídeos (como hexoses e pentoses) em etanol, através de uma sequência de reacções redox, por acção de microrganismos sintetizadores de enzimas. A figura 15 mostra diferentes fases de conversão biológica de glucose (hexose) e xilose (pentose) em etanol através da bactéria *Zymomonas mobilis*.

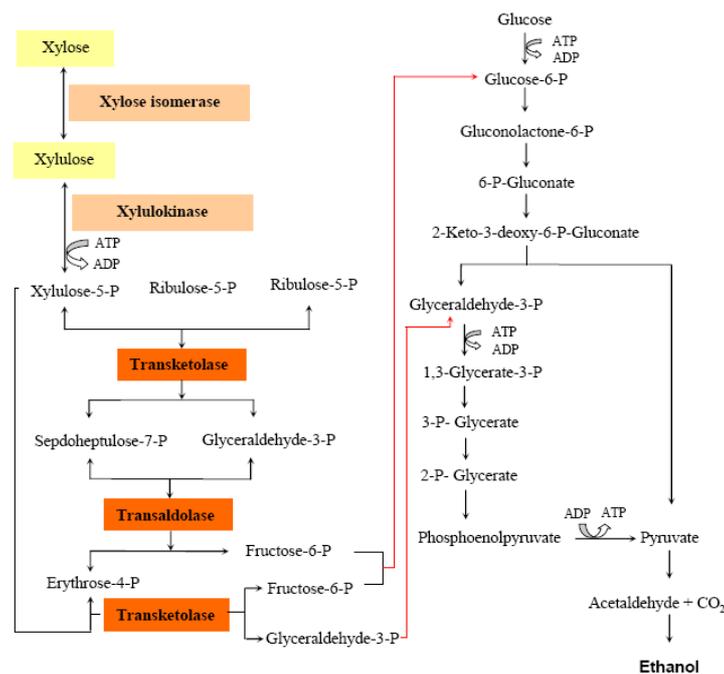


Figura 15 Metabolismo da bactéria *Z. mobilis* na conversão de xilose e glucose a etanol (adaptado de *Rogers, 2005*).

Um dos microrganismos mais conhecidos para a produção de bioetanol é a *Saccharomyces cerevisiae*, levedura frequentemente utilizada para a produção de bioetanol a partir da cana-de-açúcar e do amido do milho hidrolisado com rendimentos de produção de cerca 0,47

$g_{\text{etanol}}/g_{\text{glucose}}$, cerca de 92% em termos de rendimento teórico, alcançando-se uma concentração, ao fim de 7 dias, entre os 40-50 g/L. As condições de operação para esta levedura, correspondem a um intervalo de temperatura compreendido entre os 25-35°C, para valores de pH compreendidos entre 4,5 a 6 (Ogier et al., 1999).

Outras leveduras também conhecidas para a produção de bioetanol é a *Pichia stipitis*, a *Candida shehatae* e a *Pachysolen tannophilus*, leveduras estas que se pensam ser as mais eficientes no processo fermentativo das pentoses, apresentando rendimentos de produção de 0,3 a 0,4 $g_{\text{etanol}}/g_{\text{xilose}}$, cerca de 60 a 75% do rendimento teórico, alcançando-se uma concentração final de etanol compreendida entre 10 a 20g/L (Ogier et al., 1999).

No entanto com o desenvolvimento e o avanço da engenharia genética, criaram-se bactérias, que foram alteradas geneticamente, entre elas a *Zymomonas mobilis*, cujo processo fermentativo já foi apresentado e a *Escherichia coli*. Estas apresentam rendimentos de cerca 0,44 g_{etanol}/g , convertendo quer a glucose quer a xilose, revelando-se como sendo resistentes e tolerantes perante a presença de elementos ou compostos inibidores (Ogier et al. 1999).

Após a realização dos pré-tratamentos referidos anteriormente, existem duas formas processuais de produção de etanol a partir de biomassa (rica em celulose) designadamente a **SHF**: *Separated Hydrolysis and Fermentation* e a **SSF**: *Simultaneous Sacarification and Fermentation*. Na SHF a reacção de hidrólise química (normalmente com ácido diluído e/ou ácido concentrado) ou enzimática ocorre antes do processo de fermentação e só depois a glucose é fermentada a etanol, ou seja, após as reacções de hidrólise, o hidrolisado resultante entra no reactor de fermentação, produzindo etanol que é destilado logo de seguida; pode ainda ocorrer mais uma fase sequencial de fermentação de pentoses ainda existentes no hidrolisado. Na SSF, o processo de formação de açúcares simples ocorre no mesmo reactor de fermentação, ocorrendo uma hidrólise enzimática dos polissacarídeos, com formação das unidades de açúcar e fermentação simultânea da glucose em etanol (Bollók, 1999; Ogier et al, 1999; Sreenath et al, 2001).

A primeira aplicação de enzimas para a hidrólise da madeira, no processo de produção de etanol, teve como objectivo simplificar e/ou substituir a hidrólise em meio ácido. Para as enzimas poderem funcionar, estas devem ter acesso às moléculas que vão ser hidrolisadas, sendo necessário haver pré tratamentos à madeira. Contudo, se os processos enzimáticos se desenvolverem e se tornarem mais económicos, trarão consigo vantagens, como a diminuição

das necessidades de energia e um melhor controlo da produção de subprodutos. Além disso, uma vez que este tipo de hidrólise ocorre em condições suaves, não serão necessários equipamentos de elevado custo. O problema surge quando a temperatura para a realização da hidrólise enzimática é diferente da temperatura de fermentação. Por exemplo, no caso da temperatura óptima para o desenvolvimento dos organismos estiver compreendida entre 30-35°C, e a temperatura óptima para a hidrólise enzimática estiver compreendida entre os 45-50°C (Bollók, 1999).

A figura 16 mostra um esquema simplificado da produção de etanol a partir da biomassa pelos processos de SHF e SSF.

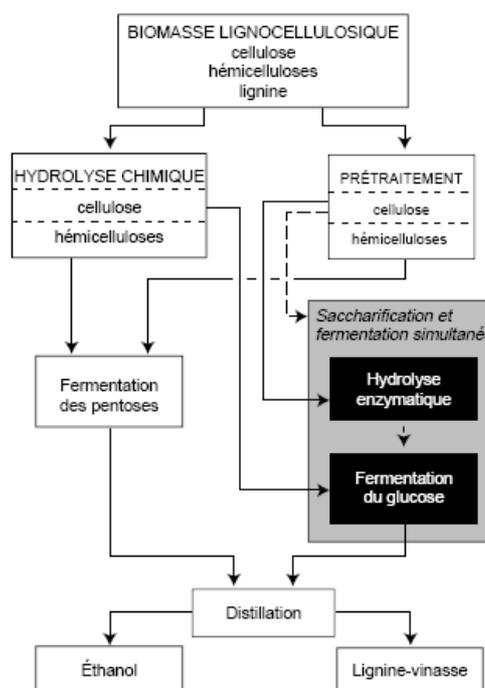


Figura 16: Esquema simplificado da produção de etanol a partir de biomassa lenhocelulósica. (Adaptado de Ogier *et al*, 1999)

6. MATERIAL E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.1 Caracterização das amostras – lamas primárias da Soporcel

A matéria-prima objecto de estudo neste trabalho foi as lamas resultantes do tratamento primário dos efluentes, de acordo com a figura 11, na E.T.A.R. da fábrica do grupo Portucel/Soporcel, localizada na Figueira da Foz. Como se pode ver pelas figuras 10 e 11, estas lamas primárias são lamas conjuntas, provenientes da fábrica da pasta e da fábrica do papel, contendo, por isso, elevado teor de carga inorgânica (maioritariamente carbonato de cálcio). Além disso, a proporção de lamas das duas proveniências nem sempre é constante, o leva a que a composição global das lamas primárias conjuntas tenha uma composição química que pode variar no tempo.

A amostra de lamas primárias que foi fornecida pelo Grupo Portucel/Soporcel, trazia associada a seguinte composição química, em base seca: 1) Matéria orgânica – 46 %; 2) carbonato de cálcio - 44%; 3) areias – 10%. Todos os estudos efectuados neste trabalho foram feitos com esta mesma amostra de lamas primárias que continha cerca de 63% de água.

Ao contrário do que inicialmente se pretendia, as lamas primárias que foram disponibilizadas continham uma percentagem elevada de carbonatos. Por isso, começou-se por efectuar uma caracterização prévia das lamas, determinando o seu teor de humidade e de inorgânicos. Para tal, o procedimento seguido baseou-se nas normas TAPPI 211 om-93; TAPPI 264 om-88. Colocaram-se diferentes quantidades de lamas húmidas (*m b.h.*)[†] em diferentes recipientes metálicos previamente tarados, que foram colocados durante 4 horas e 30 minutos, a 105°C numa estufa (marca *Memmert*, modelo *Modell 700*). Depois de retiradas da estufa, as lamas foram colocadas num excicador durante cerca de 10 minutos para arrefecer e serem pesadas (*m b.s.*). O procedimento foi repetido até se conseguir alcançar um peso constante. O teor de humidade foi determinado de acordo com a equação seguinte:

[†] b.h. – base húmida; b.s. base seca

$$\text{Humidade (\%)} = \frac{m(b.h) - m(b.s)}{m(b.h)} \times 100 \quad (10)$$

Para determinação do teor de inorgânicos as lamas secas anteriormente, foram colocadas em cadinhos de porcelana previamente tarados, colocadas numa mufla a uma temperatura de 550°C durante uma noite. Assumiu-se que a percentagem de cinzas corresponderia à matéria inorgânica presente nas lamas secas (maioritariamente carbonato de cálcio).

A percentagem de cinzas foi determinada pela seguinte equação:

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{m \text{ cinzas}}{m \text{ amostra (b.s)}} \times 100 \quad (11)$$

6.2 Extração/Hidrólise dos compostos celulósicos das lamas

Nas lamas pretendia aplicar-se um processo de extração/hidrólise, de forma a obter uma solução de hidratos de carbono potencialmente fermentáveis para a produção de etanol. O objectivo último era o de estudar as melhores condições do processo de forma a obter o maior rendimento possível de açúcares.

Para a quantificação dos monossacarídeos utilizou-se o método colorimétrico do DNS (ácido dinitrosalicílico) que quantifica os açúcares redutores. Neste método adiciona-se 1 mL de reagente DNS a 1 mL de amostra (a qual deve ter um pH neutro ou alcalino). Coloca-se esta solução num banho de água em ebulição, à pressão atmosférica, durante 5 minutos. Findo este tempo, adicionou-se 10 mL de água destilada, agitou-se e deixou-se arrefecer durante 15 minutos antes de se efectuar as leituras de absorvância a 540 nm num Espectrofotómetro de Visível/U.V *Beckman D.U. 650*. As concentrações de açúcares redutores (g/L) foram determinadas pela aplicação da curva de calibração construída com diferentes concentrações de xilose, apresentada no anexo B.

Em algumas amostras também foram determinados os açúcares totais pelo método espectrofotométrico Fenol-Ácido Sulfúrico, que se baseia na formação de um complexo cor de laranja, devido à reacção dos açúcares com o fenol em meio ácido. Para cada ensaio mediram-se 200 µL de algumas amostras de hidrolisado, aos quais foram adicionados 1,8 mL

de água destilada e 50 µL de fenol, agitando-se o tubo de ensaio, sendo adicionados depois 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. A absorvância das amostras foi lida a 485 nm após 30 minutos, contra um branco constituído por 2 mL de água destilada que sofreu o mesmo tratamento. Este ensaio permite averiguar se o tratamento aplicado extraiu açúcares simples (devendo neste caso obter-se um resultado semelhante ao do método do DNS) ou na forma de oligossacarídeos sendo o resultado obtido superior ao do método do DNS. Também aqui foi usada uma curva de calibração, como descrito no apêndice C.

Do ponto de vista químico, a extracção/hidrólise dos compostos celulósicos poderia ser efectuada por dois processos: extracção/hidrólise alcalina e hidrólise ácida. No entanto, vivendo todos nós numa época de preocupações ambientais acrescidas, a realização da hidrólise ácida a lamas primárias ricas em carbonatos, implica a dissolução dos mesmos formando dióxido de carbono. Tal facto, parece condicionar desde já o aproveitamento energético das fibras existentes nas lamas, para além de se poder estar a eliminar um composto tão importante para a indústria papeleira.

Para a realização das extracções/hidrólises químicas às lamas, planeou-se então três diferentes variantes de ensaios: 1) extracção/hidrólise alcalina, usando hidróxido de sódio; 1.1) hidrólise secundária ácida aplicada a alguns hidrolisados alcalinos, usando ácido sulfúrico, 2) hidrólise ácida com ácido sulfúrico em uma só etapa, e ainda 3) hidrólise ácida com ácido sulfúrico em duas etapas consecutivas. Ao longo do trabalho assumir-se-á que toda a fracção inorgânica é CaCO_3 .

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico de uso corrente no laboratório.

6.3 Hidrólise Alcalina

Para um primeiro planeamento das hidrólises alcalinas, seguiu-se um desenho factorial de experiências do tipo 2^k (Montgomery, 2001), em que k corresponde ao número de variáveis e a base 2 da potência corresponde ao número de níveis estudados para cada variável. Inicialmente k tomou o valor 2, sendo as duas variáveis e os respectivos níveis os seguintes:

- Tempo de hidrólise: 1 e 2 h
- Concentração de hidróxido de sódio: 0,5 M e 1 M

Estabeleceu-se *a priori* um volume de líquido de 50 mL, utilizando 6 g de lamas (b.h.). A tabela 1 apresenta o desenho experimental factorial 2². Para preparar os 50 mL de fase líquida usou-se hidróxido de sódio no estado sólido para alcançar a concentração de 0,5 e 1 M. Uma vez conhecido o teor de humidade, determinou-se previamente a quantidade de água existente nas 6 g de lamas (b.h.); considerando a massa volúmica da água 1 g/cm³, determinou-se o volume de água existente nas lamas, tendo sido a mesma descontada ao volume necessário para perfazer os 50 mL.

As soluções a hidrolisar foram colocadas em balões de destilação de 100 mL, sendo aquecidas até à temperatura de 100°C recorrendo a mantas de aquecimento, e a condensadores colocados na vertical, à saída do balão para evitar a perda de água por evaporação e não alterar a concentração no hidrolisado (ebulição com refluxo à pressão atmosférica). Findo o tempo de operação, transferiu-se cada amostra de hidrolisado para uma proveta e efectuou-se uma pequena correcção do volume do hidrolisado relativamente à pequena quantidade de água perdida por evaporação, adicionando-se água destilada gota a gota até perfazer correctamente os 50 mL. Após esta correcção de volume, o hidrolisado foi filtrado e centrifugado durante 15 minutos a 3500 rotações por minuto, numa centrifugadora de marca *Hettich Zentrifugen*, modelo *Universal 32* e guardado em frascos escuros para posterior quantificação dos açúcares. Os sólidos suspensos removidos por filtração e por centrifugação, foram secos em estufa, a uma temperatura de 105°C e pesados para posterior determinação do seu conteúdo inorgânico, conforme descrito anteriormente.

Tabela 1 Planeamento da hidrólise alcalina aplicada a 6 g de lamas húmidas (T=100°C).

| Vol. Hidrolisado (mL) | Lamas (b.h) (g) | [NaOH] (M) | Referência do ensaio | |
|--------------------------|--------------------|---------------|----------------------|------------|
| | | | Tempo: 1 h | Tempo: 2 h |
| 50 | 6 | 0,5* | E1 | E2 |
| 50 | 6 | 1** | E3 | E4 |

* - adição de 1 g de NaOH sólido e 45,2 mL de água; ** - adição de 2 g de NaOH sólido e 44,2 mL de água.

No sentido de averiguar a influência do teor de sólidos (quantidade de lamas) no volume total de 50 mL, realizou-se um segundo planeamento (tabela 2), seguindo-se a mesma metodologia acima descrita mas usando 1 g de lamas (b.h.).

Tabela 2 Planeamento da hidrólise alcalina aplicada a 1 g de lamas húmidas (T=100°C).

| Vol. Hidrolisado (mL) | Lamas (b.h) (g) | [NaOH] (M) | Referência do ensaio | |
|--------------------------|--------------------|---------------|----------------------|------------|
| | | | Tempo: 1 h | Tempo: 2 h |
| 50 | 1 | 0,5* | E5 | E6 |
| 50 | 1 | 1** | E7 | E8 |

* - adição de 1 g de NaOH sólido e 48,4 mL de água; ** - adição de 2 g de NaOH sólido e 47,4 mL de água.

Num terceiro planeamento (tabela 3), definiu-se uma quantidade de 12 g de lamas húmidas para a hidrólise. As concentrações mantiveram-se as mesmas, mas desta vez, utilizou-se uma solução 7 M de NaOH em vez do NaOH no estado sólido para obter com maior rigor as concentrações planeadas para as condições de hidrólise. Nestes ensaios a determinação do teor de inorgânicos dos sólidos removidos por filtração e centrifugação não foi efectuada.

Tabela 3 Planeamento da hidrólise alcalina aplicada a 12 g de lamas húmidas (T=100°C).

| Vol. Hidrolisado (mL) | Lamas (b.h) (g) | [NaOH] (M) | Referência do ensaio | |
|--------------------------|--------------------|---------------|----------------------|------------|
| | | | Tempo: 1 h | Tempo: 2 h |
| 50 | 12 | 0,5 | E9 | E10 |
| 50 | 12 | 1 | E11 | E12 |

* - adição de 3,6 mL de NaOH 7 M e 38,9 mL de água; ** - adição de 7,1 mL de NaOH 7 M e 35,4 mL de água.

Numa tentativa de estudar o efeito da temperatura da hidrólise alcalina, efectuou-se mais um conjunto de ensaios, usando dois níveis de concentração de NaOH (Tabela 4), mas desta vez fixando o tempo em 1 h e a temperatura em 120°C, a 1 atmosfera relativa, sendo esta alcançada com recurso a uma microclave de marca *Selecta* (Seigel S.A.).

Tabela 4 Planeamento da hidrólise alcalina com 6 g de lamas húmidas à temperatura de 120°C, 1 atmosfera relativa.

| Vol. Hidrolisado (mL) | Lamas (b.h) (g) | [NaOH] (M) | Tempo: 1 h |
|--------------------------|--------------------|---------------|------------|
| 50 | 6 | 0,5* | E1.A |
| 50 | 6 | 1** | E3.A |

* - adição de 3,6 mL de NaOH 7 M e 42,7 mL de água; ** - adição de 7,1 mL de NaOH 7 M e 39,1 mL de água.

Num quinto planeamento, decidiu-se recorrer a condições mais drásticas de hidrólise alcalina, utilizando maiores concentrações de NaOH, a uma temperatura mais elevada, 133°C a 2 atmosferas relativas, fixando-se um tempo de hidrólise de 2 horas. O objectivo destas condições era extrair/hidrolisar completamente a fracção orgânica das lamas. O planeamento destas hidrólises encontra-se na tabela 5.

Tabela 5 Planeamento da hidrólise alcalina com 6 g de lamas húmidas à temperatura de 133°C, 2 atmosferas relativa, durante 2 horas.

| Vol. Hidrolisado (mL) | Lamas (b.h) (g) | [NaOH] (M) | Temperatura (°C) | Tempo: 2 h |
|--------------------------|--------------------|---------------|---------------------|------------|
| 50 | 6 | 1* | 133 | E5.A |
| 50 | 6 | 2,77** | 133 | E6.A |

* - adição de 7,1 mL de NaOH 7 M e 39,1 mL de água; ** - adição de 19,8 mL de NaOH 7 M e 26,5 mL de água. 2,77 M corresponde a uma percentagem mássica de NaOH de 10%.

Com o intuito de solubilizar os hidratos de carbono presentes nas lamas, sem contudo os hidrolisar ou transformar em açúcares não fermentáveis, estabeleceu-se um conjunto de

ensaios efectuados a uma temperatura de 20°C em banho termostático (tabela 6) usando concentrações de NaOH equivalentes às utilizadas para avaliar a resistência alcalina de uma pasta celulósica (5, 10 e 18% de NaOH, correspondentes a 1,31, 2,77 e 5,39 M – Norma ISO 699). O passo seguinte seria a realização de uma posterior hidrólise secundária em condições ácidas a qual hidrolisaria os hidratos de carbono extraídos nas condições definidas na tabela 6.

Tabela 6 Planeamento da hidrólise alcalina para os ensaios que têm como objectivo solubilizar os hidratos de carbono (T=20°C).

| Lamas (b.h) (g) | [NaOH] (M) | Vol. Hidrolisado = 50 mL | | Referência do ensaio* | |
|-----------------|------------|--------------------------|------------|-----------------------|------------|
| | | V NaOH 7M (mL) | V H2O (mL) | Tempo: 1 h | Tempo: 2 h |
| 6 | 1,31 | 9,4 | 36,9 | | E1.T |
| 6 | 2,77 | 19,8 | 26,5 | | E2.T |
| 6 | 5,39 | 38,5 | 7,7 | E3.T | |
| 12 | 1 | 7,1 | 35,4 | | E4.T E5.T |

* - T: ensaios em banho termostático (20°C)

Após a determinação de concentração de açúcares redutores presentes em cada ensaio, aplicando o método DNS, definiu-se o seguinte rendimento:

$$\eta_{aç.red.} = \frac{[Açúcar\ redutor]_{Hidrólise\ Alcalina} (g/L) \times Volume_{Hidrolisado\ Alcalino} (L)}{m\ Lamas_{Base\ Seca} (g) \times (1 - Teor\ Inorgânico)} \times 100 \quad (12)$$

O rendimento definido na equação 12 corresponde à quantidade de açúcar redutor obtido em equivalentes de xilose (g) através da hidrólise alcalina em relação à fracção orgânica da lama primária, em base seca.

Após a determinação dos açúcares redutores pelo método do DNS, determinou-se também a quantidade de açúcares totais para as amostras de E1.T a E4T, pelo método espectrofotométrico Fenol-Ácido Sulfúrico. Para este as amostras de hidrolisado alcalino foram previamente neutralizadas com ácido sulfúrico numa proporção próxima da

estequiométrica. Após a determinação de concentração de açúcares totais presentes em cada ensaio, aplicando o método Fenol-Ácido Sulfúrico, definiu-se o seguinte rendimento:

$$\eta_{aç.total} = \frac{[Açúcar\ total] (g/L) \times Volume_{Hidrolisado} (L)}{m\ Lamas_{Base\ Seca} (g) \times (1 - Teor\ Inorgânico)} \times 100 \quad (13)$$

Este rendimento corresponde à quantidade de açúcar total obtido em equivalentes de xilose (g) através da hidrólise alcalina em relação à fracção orgânica da lama primária, também em base seca. Todos os açúcares extraídos que não sejam redutores, nomeadamente oligossacarídeos, são contabilizados por este método. Por isso, oter-se-ão, em princípio, rendimentos deste tipo iguais ou superiores aos rendimentos obtidos usando o método DNS. Pode-se ainda definir outro rendimento, ao qual corresponde a quantidade de açúcares totais que se podem extrair da quantidade de lama utilizada em base seca.

$$\eta_{aç\ total\ lama} = \frac{[Açúcar\ total] (g/L) \times Volume_{Hidrolisado} (L)}{m\ Lamas_{Base\ Seca} (g)} \times 100 \quad (14)$$

6.4 Hidrólise Secundária Ácida aplicada a hidrolisados alcalinos

Para hidrolisar os hidratos de carbono extraídos no passo anterior, e obter uma maior concentração de açúcares redutores, efectuou-se uma hidrólise secundária ácida aos hidrolisados alcalinos provenientes dos ensaios E4.T e E5.T, definindo uma temperatura de 100°C e um tempo de 3 h. As concentrações de ácido sulfúrico definidas para os hidrolisados ácidos com origem em E4.T e E5.T foram de 4 e 9 % (m/m) respectivamente, definindo-se um volume de hidrolisado secundário ácido de 50 mL. Foram então utilizados 35 mL de cada amostra de hidrolisado alcalino que foram neutralizados (por adição de ácido sulfúrico a 96 % (m/m)) e aos quais foi adicionado ácido sulfúrico a 50% para atingir as concentrações pretendidas. A tabela 7 apresenta os volumes de ácido sulfúrico usados.

No entanto, devido a erro experimental efectuado na etapa da neutralização, o ensaio E4.T acabou por sofrer, na realidade, uma hidrólise a 9 % (m/m) de ácido (e não 4 %) e o ensaio E5.T uma hidrólise a 18 % (m/m) de ácido (e não 9 %). Este erro deveu-se à utilização do volume de ácido estequiometricamente necessário à neutralização de 50 mL de hidrolisado

alcalino, quando na realidade se usou 35 mL para o passo seguinte de hidrólise secundária ácida (ou seja, deveria ter sido utilizado um volume de 0,9 mL de ácido 96 % (m/m) em vez de 1,3 mL para neutralizar 35 mL de hidrolisado alcalino com a concentração 1 M em NaOH).

Tabela 7 Volumes de ácido sulfúrico usados na preparação de 50 mL de hidrolisado secundário com a concentração nominal de 4 e 9 % (m/m) a partir de 35 mL de hidrolisado alcalino das amostras E4.T e E5.T.

| Vol. hidrolisado alcalino (mL) | Neutralização: Vol Ácido 96% (mL) | Vol. Ácido 50% (mL) | Vol. H ₂ O (mL) | Vol. Hid. secundário (mL) | Referência do ensaio |
|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------|
| | | | | | Tempo: 3 h |
| 35 | 1,3 | 2,9 | 10,8 | 50 | E4.T.S* |
| 35 | 1,3 | 6,8 | 6,9 | 50 | E5.T.S |

*S:Hidrólise Secundária. Para neutralização da quantidade de NaOH, utilizou-se 1,3 mL, que seria a quantidade necessária para neutralizar 50 mL de hidrolisado alcalino, no entanto foram utilizados 35 mL que deveriam ter sido neutralizados com 0,9 mL de ácido forte. Como tal, foi adicionado ácido em excesso e a hidrólise ácida secundária terá ocorrido a 9 e 18 % (m/m) e não a 4 e 9 % (m/m) como fora planeado.

Tomando como exemplo o ensaio E4.T.S, o cálculo do volume de ácido sulfúrico a 50%, a ser adicionado foi efectuado usando a seguinte equação:

$$V_{H_2SO_4, 15^\circ C, 50\% m/m} = V_{final} \times \frac{[H_2SO_4]_{final}}{[H_2SO_4]_{inicial}} \times \frac{\rho_{H_2SO_4, 15^\circ C, 4\% m/m}}{\rho_{H_2SO_4, 15^\circ C, 50\% m/m}} \quad (15)$$

isto é:

$$V_{H_2SO_4, 15^\circ C, 50\% m/m} = 50ml \times \frac{4\% m/m}{50\% m/m} \times \frac{1.0264 kg/L}{1.399 kg/L} = 2,93ml \quad (16)$$

As massas volúmicas das soluções de ácido sulfúrico foram recolhidas no Perry e Chilton (1973). Decidiu-se também efectuar repetições das hidrólises alcalinas com as mesmas condições de E9 e E11, para as quais se planeou a realização de hidrólises secundárias ácidas a 100°C, 3 h e 4 % (m/m) de ácido sulfúrico (Tabela 8). No entanto, uma vez que foram cometidos os mesmos erros relativos à neutralização dos hidrolisados alcalinos estes ensaios acabaram por sofrer uma hidrólise secundária ácida com cerca de 9 % (m/m) de ácido.

No final da hidrólise secundária determinou-se a quantidade de açúcares redutores pelo método DNS. Determinou-se também a quantidade de açúcares totais para as amostras, E09.R1.S, E11.R1.S e ainda E4.T.S, E5.T.S pelo método espectrofotométrico Fenol-Ácido Sulfúrico.

Tabela 8 Volumes de ácido sulfúrico usados na preparação de 50 mL de hidrolisado secundário com a concentração nominal de 4 % (m/m) a partir de 35 mL de hidrolisado alcalino das amostras E9.R2.S e por E11.R1.S e E11.R2.S.

| Vol. hidrolisado alcalino (mL) | Vol. Ácido 96% (mL) | Vol. Ácido 50% (mL) | Vol. H ₂ O (mL) | Vol. hidrolisado secundário (mL) | Referência do ensaio | |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------|----------|
| | | | | | Tempo: 3 h | |
| 35 | 0,7 | 2,9 | 11,4 | 50 | E9.R2.S | |
| 35 | 1,3 | 2,9 | 10,8 | 50 | E11.R1.S | E11.R2.S |

*S: Hidrólise Secundária. R: Repetição. Para neutralização da quantidade de NaOH, correspondente à hidrólise alcalina de 0,5 M (ensaio E9) utilizou-se 0,7 mL de ácido sulfúrico a 96% (que seria a quantidades necessária para neutralizar 50 mL de hidrolisado alcalino) em vez de 0,5 mL (necessários para neutralizar 35 mL). Para a neutralização do hidrolisado alcalino de 1 M dever-se-ia ter utilizado 0,9 mL em vez de 1,3 mL. A hidrólise ácida secundária terá ocorrido a ~9 %(m/m) e não a 4 %(m/m) como fora planeado.

A concentração final de açúcares redutores e totais obtida de cada hidrolisado secundário ácido foi corrigida, pois apenas foram utilizados 35 mL de hidrolisado alcalino e não os 50 mL originais:

$$[Açúcar]_{hidrolisado\ alcalino} = [Açúcar]_{hidrolisado\ ácido} \times \frac{50}{35} \quad (17)$$

$$\eta_{hid\ sec} = \frac{[Açúcar\ redutor]_{Hidrólise\ Ácida} (g/L) - [Açúcar\ redutor]_{Hidrólise\ Alcalina} (g/L)}{[Açúcar\ redutor]_{Hidrólise\ Alcalina} (g/L)} \times 100 \quad (18)$$

6.5 Hidrólise Ácida de uma etapa

Para um primeiro planeamento das hidrólises ácidas, usou-se o desenho factorial 2^k , (Montgomery, 2001). As duas variáveis definidas a dois níveis foram as seguintes:

- Tempo de hidrólise: 1 e 2 h
- Concentração de ácido sulfúrico nos hidrolisados: 4 e 9 %(m/m)

Estabeleceu-se *a priori* um volume de hidrolisados ácidos de 50 mL, utilizando 6 g de lamas (b.h.), iniciando os estudos a uma temperatura de 100°C (ebulição à pressão atmosférica, sob refluxo) – Tabela 9.

Tabela 9 Planeamento da hidrólise ácida monoetápica a 6 g de lamas húmidas a 4 e 9 %(m/m) de ácido sulfúrico, T=100°C.

| Neutralização Vol. H ₂ SO ₄ 50% (mL)* | Vol. H ₂ SO ₄ 50% (mL) | Vol. H ₂ O (mL) | Vol. Hidrolisado (mL) | [H ₂ SO ₄]* (%) | Referência do ensaio | |
|---|---|-------------------------------|-----------------------------|---|----------------------|------|
| | | | | | 1 h | 2 h |
| 2,6 | 2,9 | 40,8 | 50 | 4 | ECH3 | ECH4 |
| 2,6 | 6,8 | 36,9 | 50 | 9 | ECH7 | ECH8 |

*Na realidade deveriam ter sido utilizados 0,9 mL de ácido para neutralizar a quantidade de carbonato existente nas 6 g de lamas húmidas. O erro ocorreu porque se efectuaram os cálculos em base húmida e não em base seca. Por isso, em vez dos valores nominais de 4 e 9 %(m/m) usaram-se 12 e 21%.

Como as lamas apresentavam carbonato na sua composição, estas foram neutralizadas com uma solução de ácido sulfúrico a 50 %(m/m). No entanto, devido a erros de cálculo por ter sido considerada a base húmida e não a base seca, a quantidade de ácido sulfúrico a 50 %(m/m) necessária para a dissolução do carbonato, foi determinada em excesso provocando uma acidificação muito forte das amostras para valores baixos de pH, quando na realidade se deveria ter atingido valores de pH ~7. Assim, ao adicionar a quantidade de ácido sulfúrico restante para alcançar a suposta concentração de 4 e 9 %(m/m) planeada, os ensaios de hidrólise acabaram por ser efectuados a 12 e 21 %(m/m). A concentração real foi calculada a partir da quantidade excessiva de ácido adicionado para a neutralização do carbonato. Por exemplo, usando o valor da tabela 9, o volume de ácido por excesso foi $2,6 - 0,9 = 1,7$ mL.

Convertendo este volume a massa (g), tendo em conta a densidade do ácido sulfúrico a 50 % (m/m) e a 15°C, adicionando este valor à massa do restante ácido, fica-se a conhecer a quantidade de ácido (g) presente em 50 mL de solução. A concentração da solução ácida final em %(m/m) é calculada usando novamente a densidade do ácido sulfúrico para esta solução.

Finda a hidrólise transferiu-se cada amostra de hidrolisado para uma proveta e efectuou-se uma pequena correcção do volume do hidrolisado relativamente à pequena quantidade de água perdida por evaporação, adicionando-se água destilada gota a gota até perfazer correctamente os 50 mL. De seguida filtraram-se, centrifugaram-se e neutralizaram-se as amostras para aplicação do método DNS, que é alcalino. Para a aplicação do método Fenol-Ácido, que é efectuado em condições fortemente ácidas, não foi necessária a neutralização.

Após a realização das hidrólises ácidas monoetápicas relativas aos ensaios ECH3, ECH4, ECH7, ECH8, no sentido de verificar o efeito do aumento da concentração de ácido, planeou-se a realização de hidrólises ácidas mais concentradas a 6 g de lamas húmidas, desta vez a 50 %(m/m). Contudo devido ao mesmo erro relativo à neutralização, a hidrólise realizou-se, na realidade a 54% (m/m) – Tabela 10.

Tabela 10 Planeamento da hidrólise ácida monoetápica com 6 g de lamas (b.h.) a 100°C para uma concentração nominal de ácido sulfúrico de 50 %(m/m).

| Neutralização Vol. H ₂ SO ₄ 50% (mL)* | Vol. H ₂ SO ₄ 50% (mL) | Vol. H ₂ O (mL) | Vol. Hidrolisado (mL) | [H ₂ SO ₄]* (%) | Tempo: 1 h |
|---|---|-------------------------------|--------------------------|--|------------|
| 2,6 | 19,8 | 23,9 | 50 | 50 | ECH9 |

*Na realidade 50 %(m/m) corresponde a 54 %(m/m) devido ao erro experimental efectuado.

Ainda para a mesma temperatura de 100°C planeou-se aumentar a quantidade de lamas húmidas para 12 g, de forma a continuar o estudo do efeito do aumento da concentração de ácido sulfúrico e do tempo de reacção. As concentrações mássicas planeadas foram de 17, 25, 38 e 50 % (m/m) em ácido sulfúrico, que devido ao mesmo erro anterior serão na realidade 24, 32, 44 e 55 % (m/m), respectivamente - tabela 11.

Tabela 11 Planeamento da hidrólise ácida monoetápica a 12 g de lamas (b.h.), para diferentes concentrações e diferentes tempos de reacção (T=100°C).

| Neutralização Vol. H ₂ SO ₄ 50% (mL) | Vol. H ₂ SO ₄ 96% (mL) | Vol. H ₂ O (mL) | V Hid. (mL) | [H ₂ SO ₄]* (%) | Referência do ensaio | | |
|--|---|-------------------------------|-------------|--|----------------------|-------|-------|
| | | | | | 30 min | 1 h | 2 h |
| 4,7 | 5,4 | 32,4 | 50 | 17 | - | ECH11 | - |
| 4,7 | 8,4 | 29,5 | 50 | 25 | ECH12 | ECH13 | ECH14 |
| 4,7 | 13,9 | 24,0 | 50 | 38 | - | ECH15 | - |
| 4,7 | 19,8 | 18,0 | 50 | 50 | - | ECH16 | ECH17 |

*Na realidade serão 24, 32, 44 e 55 % (m/m) respectivamente devido ao erro experimental cometido (deveriam ter sido utilizados 1,75 mL de ácido sulfúrico a 50% e não 4,7 mL para neutralizar o a quantidade de carbonato existente nas 12 g de lamas húmidas).

Com o intuito de avaliar o efeito de diferentes temperaturas nas hidrólises ácidas, planeou-se um novo conjunto de ensaios, para temperaturas de 80°C, 120°C (1 atmosfera relativa) e 133°C (2 atmosferas relativas), para diferentes tempos de reacção, definindo também um volume de 50 mL de hidrolisado e 12 g lamas (b.h.) - tabela 12.

Tabela 12 Planeamento das hidrólises ácidas de 25 %(m/m), para diferentes temperaturas e tempos de reacção (12 g lamas (b.h.)).

| Vol. Hid. (mL) | [H ₂ SO ₄]* (%) | Temperatura (°C) | Referência do ensaio | | |
|----------------|--|---------------------|----------------------|--------|--------|
| | | | 30 min | 1 h | 2 h |
| 50 | 25 | 80 | - | ECHT.1 | ECHT.2 |
| 50 | 25 | 120 | ECHA.1 | ECHA.2 | - |
| 50 | 25 | 133 | ECHA.3 | - | - |

*Na realidade será 32% (m/m)

6.6 Hidrólise Ácida de duas etapas

Para a realização da hidrólise completa dos hidratos de carbonos (pressupondo que as lamas contêm celulose e hemicelulose com peso molecular ainda elevado) deve ser utilizado ácido em duas etapas, uma primeira etapa mais agressiva com ácido mais concentrado seguida de uma segunda mais suave com ácido diluído (*Sjostrom et al, 1998; Tappi T222; Tappi UM250*). Assim, inicialmente planeou-se uma hidrólise ácida a 12 g de lamas (b.h.) com ácido sulfúrico a 72%, 20° C, com um tempo de reacção para a primeira etapa de uma hora e 30 minutos, seguida de uma segunda etapa a 4 %(m/m) de ácido durante quatro horas a 100°C, (bastando para tal adicionar água destilada até perfazer um volume total 900 mL para alcançar a referida concentração). Recorde-se que era, no entanto, necessária a neutralização prévia do carbonato nas lamas. Devido ao erro sistemático que ocorreu neste passo a primeira etapa, ocorreu na realidade com uma concentração de ácido de 77% e a segunda etapa terá ocorrido a 7 %(m/m). A tabela 13 mostra as quantidades usadas para preparar a 1ª etapa de hidrólise.

Tabela 13 Quantidades usadas na 1ª etapa da hidrólise ácida bietápica: volume total de 50 mL de ácido sulfúrico a 72 %(m/m). T=20°C.

| Etapa | Lamas (b.h) (g) | Neutralização Vol. H ₂ SO ₄ 50% (mL)* | V _{H₂SO₄ 96%} (mL) | V H ₂ O (mL) | 1 h 30 min |
|-------|-----------------|--|---|-------------------------|------------|
| 1 | 12 | 4,7 | 33,4 | 4,43 | ECH10 |

*Na realidade deveriam ter sido utilizados 1,75 mL de ácido para neutralizar a quantidade de carbonato existente nas 12 g de lamas húmidas e não 4,7 mL. O erro ocorreu porque se efectuaram os cálculos em base húmida, não em base seca. Na realidade esta etapa ocorreu a 77 %(m/m).

O hidrolisado obtido após a segunda etapa foi filtrado, sendo o material retido seco a 105°C, para posterior determinação do conteúdo orgânico e inorgânico por incineração da amostra e aplicação da equação 11. Assumiu-se neste trabalho que o conteúdo orgânico do material retido durante a filtração corresponde ao teor de lenhina insolúvel pois, de acordo com *Sjostrom et al. (1998)*, e com o método Tappi T222, esse será o resíduo resultante da aplicação deste procedimento bietápico.

No entanto, parte da lenhina é solubilizada durante o tratamento ácido, e para contabilizar efectuaram-se leituras da absorvância do hidrolisado final a 205 nm (Tappi UM250), após uma diluição de 1:10, contra um branco de ácido sulfúrico a 4 %(m/m). Quer a amostra, quer o branco foram colocados em células de quartzo com um percurso óptico de 1 cm. Por aplicação da lei de Beer-Lambert que relaciona a absorvância com a concentração, determinou-se a percentagem mássica de lenhina solúvel presente na amostra inicial usando a equação 19.

$$L(\%) = \frac{Abs}{\varepsilon \times l} \times V_{amostra} \times \frac{Factor\ diluição}{m_{amostra\ inicial(b.s)}} \times 100 \quad (19)$$

Sendo $V_{amostra}=0,9\ L$, ε a absorvidade da lenhina, que toma o valor $110\ L/(g\ cm)$ e l o percurso óptico da célula (Tappi UM250).

Efectuou-se também a determinação da quantidade de açúcares redutores e totais.

A tabela 14, que se encontra nas páginas seguintes, apresenta um resumo de todas as condições referentes a cada hidrólise efectuada.

Tabela 14 Resumo das condições das diferentes hidrólises. A concentração de ácido apresentada corresponde à concentração nominal.

| Hidrólises Alcalinas | | | | | Hidrólises Ácidas Secundárias | | | |
|----------------------|-----------------|--------|-----------|------------|-------------------------------|---------------------------------------|--------|-----------|
| Ensaio | Lamas (b.h) (g) | T (°C) | Tempo (h) | [NaOH] (M) | Ensaio | [H ₂ SO ₄] (%) | T (°C) | Tempo (h) |
| E1.T | 6 | 20 | 2 | 1,31 | | | | |
| E2.T | 6 | 20 | 2 | 2,77 | | | | |
| E3.T | 6 | 20 | 1 | 5,39 | | | | |
| E4.T | 12 | 20 | 2 | 1 | E4.T.S | 4 | 100 | 3 |
| E5.T | 12 | 20 | 2 | 1 | E5.T.S | 9 | 100 | 3 |
| E1.A | 6 | 120 | 1 | 0,5 | | | | |
| E3.A | 6 | 120 | 1 | 1 | | | | |
| E5.A | 6 | 133 | 2 | 1 | | | | |
| E6.A | 6 | 133 | 2 | 2,77 | | | | |
| E1 | 6 | 100 | 1 | 0,5 | | | | |
| E2 | 6 | 100 | 2 | 0,5 | | | | |
| E3 | 6 | 100 | 1 | 1 | | | | |
| E4 | 6 | 100 | 2 | 1 | | | | |
| E5 | 1 | 100 | 1 | 0,5 | | | | |
| E6 | 1 | 100 | 2 | 0,5 | | | | |
| E7 | 1 | 100 | 1 | 1 | | | | |
| E8 | 1 | 100 | 2 | 1 | | | | |
| E9 | 12 | 100 | 1 | 0,5 | E9.R2.S | 4 | 100 | 3 |
| E10 | 12 | 100 | 2 | 0,5 | | | | |
| E11 | 12 | 100 | 1 | 1 | E11.R1.S E11.R2.S | 4 | 100 | 3 |
| E12 | 12 | 100 | 2 | 1 | | | | |

Tabela 14 (cont.)

| Hidrólises Ácidas Monoetápicas | | | | |
|---------------------------------------|----------------------------|---------------|------------------|--|
| Ensaio | Lamas (b.h) (g) | T (°C) | Tempo (h) | [H₂SO₄] (%) |
| ECH3 | 6 | 100 | 1 | 4 |
| ECH4 | 6 | 100 | 2 | 4 |
| ECH7 | 6 | 100 | 1 | 9 |
| ECH8 | 6 | 100 | 2 | 9 |
| ECH9 | 6 | 100 | 1 | 50 |
| ECH.T.1 | 12 | 80 | 1 | 25 |
| ECH.T.2 | 12 | 80 | 2 | 25 |
| ECH11 | 12 | 100 | 1 | 17 |
| ECH12 | 12 | 100 | 0,5 | 25 |
| ECH13 | 12 | 100 | 1 | 25 |
| ECH14 | 12 | 100 | 2 | 25 |
| ECH15 | 12 | 100 | 1 | 38 |
| ECH16 | 12 | 100 | 1 | 50 |
| ECH17 | 12 | 100 | 2 | 50 |
| ECH.A.1 | 12 | 120 | 0,5 | 25 |
| ECH.A.2 | 12 | 120 | 1 | 25 |
| ECH.A.3 | 12 | 133 | 0,5 | 25 |
| Hidrólise Ácida Bietápica | | | | |
| ECH10 | 12 | 20 + 100 | 1,5 + 4 | 72 + 4 |

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Caracterização das amostras: Lamas primárias da Soporcel

Como referido no capítulo anterior, as lamas primárias foram caracterizadas pelos técnicos da Soporcel, estando a sua composição apresentada na figura 17. As lamas continham cerca de 63% de água e a parte sólida era composta essencialmente por carbonato de cálcio (44%), areias (10%) e fibra e outra matéria orgânica (46%).

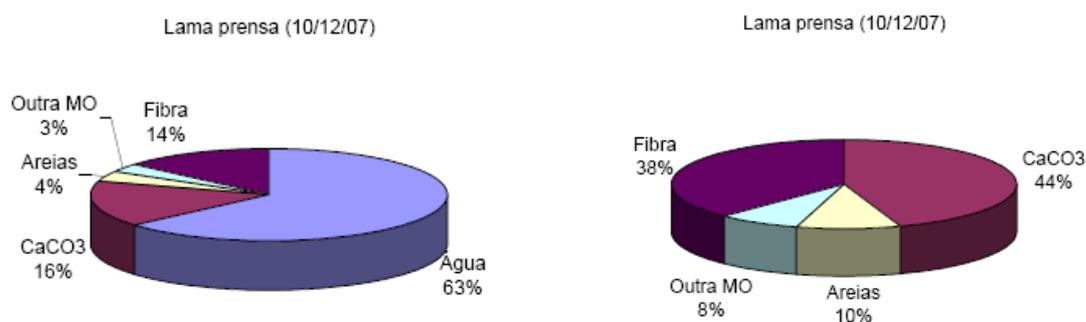


Figura 17 Composição das Lamas Primárias determinada pelos técnicos do grupo Portucel/Soporcel: em base húmida (à esquerda) e em base seca (à direita).

No DEQ, foram novamente determinados os teores de humidade e de compostos inorgânicos – tabelas 15 e 16 - obtendo-se cerca de 56% de fracção inorgânica, em base seca, e uma humidade de 63%, confirmando os valores previamente conhecidos. Assim, a matéria orgânica total potencialmente extractável presente na amostra era de 44%. O objectivo deste trabalho era o de extrair/hidrolisar a máxima quantidade possível desta matéria pressupondo que era maioritariamente constituída por compostos celulósicos.

Uma vez conhecido o teor de humidade e o conteúdo orgânico destas lamas, todos os cálculos de rendimentos em açúcares (Eq. 12 a 14) tiveram estes valores médios como referência. No apêndice D apresenta-se uma exemplificação dos cálculos efectuados.

Tabela 15 Determinação do teor médio de humidade das lamas primárias (secagem em estufa a 105°C).

| Ensaio | m Lamas (b.h) (g) | m Lamas (b.s) (g) | Fracção seca (%) | Humidade (%) |
|--------|-------------------|-------------------|------------------|--------------|
| 1 | 20,0830 | 7,4989 | 37,3 | 62,7 |
| 2 | 20,0744 | 7,5045 | 37,4 | 62,6 |
| 3 | 19,7701 | 7,4087 | 37,5 | 62,5 |
| 4 | 20,1310 | 7,5456 | 37,5 | 62,5 |
| Média | | | 37,4 | 62,6 |

Tabela 16 Determinação do teor de inorgânicos das lamas primárias (incineração em mufla a 550°C durante a noite).

| Ensaio | m Lamas (b.s) (g) | m Cinza (g)* | Fracção Inorgânica, % | Fracção Orgânica, % |
|--------|-------------------|--------------|-----------------------|---------------------|
| 1 | 6,3718 | 3,1751 | 49,8 | 50,2 |
| 2 | 3,6713 | 2,0157 | 54,9 | 45,1 |
| 3 | 1,5042 | 0,8923 | 59,3 | 40,7 |
| 4 | 0,7539 | 0,4441 | 58,9 | 41,1 |
| Média | | | 55,7 | 44,3 |

* - cálculo através da Eq. 11

7.2 Hidrólises Alcalinas

Conhecendo a concentração em g/L de açúcares redutores pelo método do DNS e sabendo que o volume de hidrolisado alcalino era de 50 mL, calculou-se a massa de açúcares redutores (g) presentes naquele volume. Conhecendo ainda a massa de lamas húmidas usada em cada ensaio, (6 g para os ensaios E1 a E4, 1 g para os ensaios E5 a E6 e 12 g para E9 a E12), e a correspondente quantidade de lamas secas, por aplicação da equação 12 determinou-se o rendimento de extracção em percentagem da matéria orgânica total presente na amostra, potencialmente extractável, cujos resultados se encontram na tabela 17.

Tabela 17 Rendimento de extracção (percentagem mássica) de açúcares redutores (Eq. 12) em relação à fracção orgânica da quantidade de lamas utilizada (por ex. para 6 g de lamas, b.h., correspondem 0,9937 g de matéria orgânica total). T=100°C.

| | | Ensaio | $\eta_{aç\ red}$ (%) | Ensaio | $\eta_{aç\ red}$ (%) | Ensaio | $\eta_{aç\ red}$ (%) |
|-----------|----------|----------------|----------------------|----------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| [NaOH], M | tempo, h | 6 g lamas b.h. | | 1 g lamas b.h. | | 12 g lamas b.h. | |
| 0,5 | 1 | E1 | 3,8 | E5 | 1,5 | E9 | 4,9 |
| | 2 | E2 | 3,8 | E6 | 1,2 | E10 | 4,9 |
| 1 | 1 | E3 | 3,4 | E7 | 1,2 | E11 | 4,1 |
| | 2 | E4 | 2,9 | E8 | 0,6 | E12 | 4,8 |

De forma análoga, o mesmo cálculo se aplica às restantes amostras de hidrolisados alcalinos, tendo sempre em atenção as diluições efectuadas e a curva de calibração a usar. A figura 18 mostra a evolução do rendimento em açúcares redutores tendo como referência a matéria orgânica contida nas lamas em função da quantidade de lamas usada nos ensaios, todos para um volume de líquido de 50 mL.

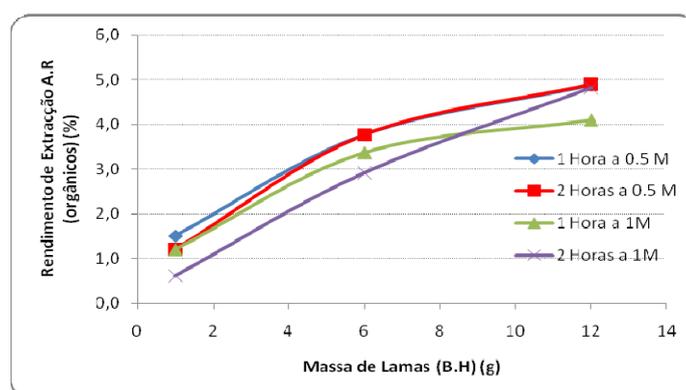


Figura 18 Evolução do rendimento de extração de açúcares redutores (como percentagem do teor de matéria orgânica) com a quantidade de lamas utilizadas (condições dos ensaios E1 a E12). Volume de líquido=50 mL.

Como se pode verificar pelos resultados apresentados na tabela 17 e na figura 18 (ternos (E1, E5 e E9), (E2, E6, E10), (E3, E7, E11) e (E4, E8, E12)), ocorre um aumento dos valores do

rendimento de extracção de açúcares redutores relativos à fracção orgânica das lamas (b.s), quando se aumenta a quantidade de lamas utilizadas (b.h.) na hidrólise alcalina com NaOH.

Estes facto terá a ver com uma situação de compromisso entre a facilidade de transferência de massa (que diminui com o aumento da concentração de sólidos) e o facto de os açúcares redutores potencialmente extractáveis não o serem todos com a mesma facilidade, por exemplo por questão de acessibilidade. Assim, com 12 g de lamas (b.h.) a quantidade de açúcares redutores “de fácil acesso” será superior e este efeito compensa mesmo as dificuldades acrescidas de difusão para o meio líquido.

Por outro lado, pela análise das figuras 19 e 20, verifica-se que para o mesmo tempo de reacção, quer seja de uma ou duas horas, e para a mesma quantidade de lamas utilizadas, um aumento de concentração de NaOH de 0,5 M para 1 M não favorece a obtenção de açúcares redutores – comparar, por exemplo, os pares de ensaios de 1 g (E5, E7 e E6, E8), 6 g (E1,E3 e E2, E4) e ainda de 12 g (E9, E11) da tabela 17.

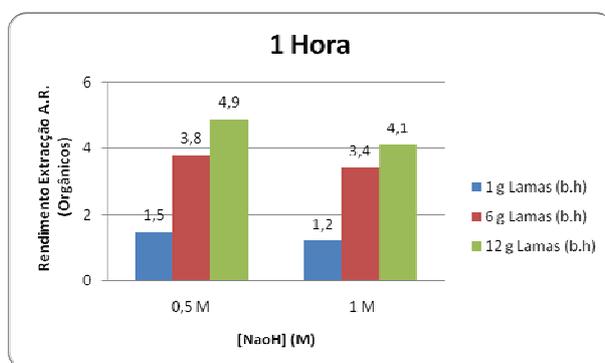


Figura 19 Efeito do aumento da concentração de NaOH no rendimento de extracção de açúcares redutores em relação à fracção orgânica das lamas. T=100°C, 1 h, para 1, 6 e 12 g lamas (b.h.).

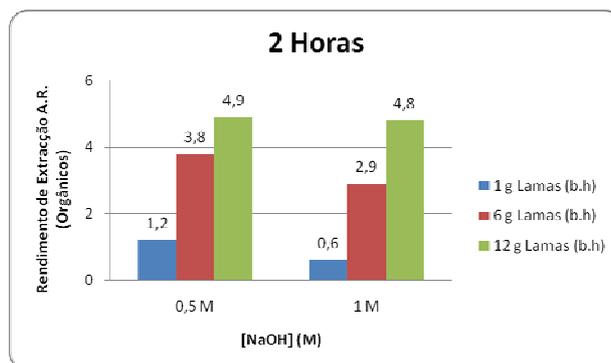


Figura 20 Efeito do aumento da concentração de NaOH no rendimento de extracção de açúcares redutores em relação à fracção orgânica das lamas. T=100°C, 2 h, para 1, 6 e 12 g lamas (b.h.).

Um aumento de tempo de uma para duas horas não beneficia igualmente a formação de açúcares redutores (figuras 21 e 22) - comparação dos pares de ensaios (E1/E2), (E3/E4) usando 6 g de lamas, (E5/E6), (E7/E8) para 1 g lamas e pelo par (E9/E10) correspondente à utilização de 12 g nos 50 mL. No entanto, verifica-se que para o par (E11, E12) houve um ligeiro aumento da quantidade de açúcares redutores, provavelmente devido à maior proporção de sólidos no processo de extracção catalítica.

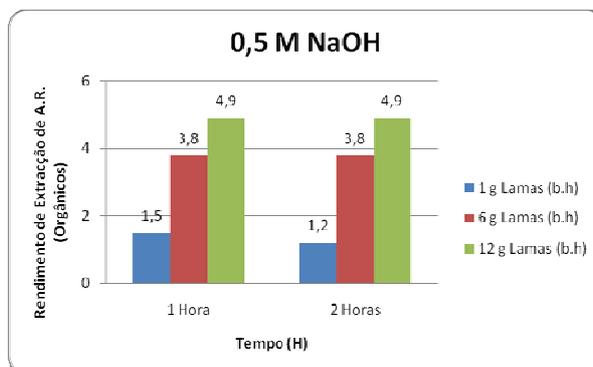


Figura 21 Efeito do aumento do tempo no rendimento de extracção de açúcares redutores em relação à fracção orgânica das lamas para as condições de 0,5 M de NaOH, 100°C.

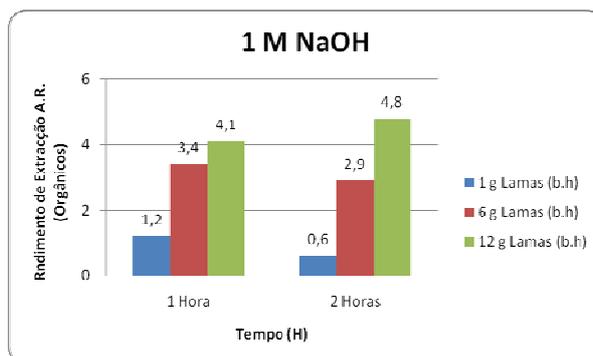


Figura 22 Efeito do aumento do tempo no rendimento de extracção de açúcares redutores em relação à fracção orgânica das lamas para as condições de 1 M de NaOH, 100°C

Para avaliar o efeito da temperatura, recorreu-se a uma autoclave, tendo sido testadas as temperaturas de 120°C (1 atmosfera relativa) e 133°C (2 atmosferas relativas). Os resultados dos hidrolisados alcalinos realizados nestas condições, os ensaios E1.A, E3.A e E5.A, E6.A, respectivamente, encontram-se na tabela 18.

Tabela 18 Rendimentos de extracção (%) de açúcares redutores para os ensaios realizados às temperaturas de 120 e 133°C.

| Ensaio | NaOH, M | T (°C) | Tempo, h | $\eta_{aç\ red}$ (%) |
|--------|---------|--------|----------|----------------------|
| E1.A | 0,5 | 120 | 1 | 3,4 |
| E3.A | 1 | 120 | 1 | 3,5 |
| E5.A | 1 | 133 | 2 | 3,7 |
| E6.A | 2,77 | 133 | 2 | 3,7 |

Como referido anteriormente, realizou-se um conjunto de ensaios a 20°C (tabela 6) com o objectivo inicial de solubilizar os hidratos de carbono presentes nas lamas, e o final de os hidrolisar realizando uma posterior hidrólise secundária em condições ácidas. Na tabela 19 encontram-se os rendimentos de extracção de açúcares redutores e totais obtidos após a extracção alcalina a 20°C. De acordo com os ensaios E1.T, E2.T e E3T, pode-se desde já verificar que, apesar do aumento acentuado na concentração de NaOH, o efeito no rendimento não foi significativamente melhorado. Pelo contrário, comparando os ensaios realizados a diferentes temperaturas (tabelas 17 a 19), pode-se concluir que o aumento desta variável favorece, em geral, o aumento do rendimento de extracção de açúcares redutores da parte orgânica das lamas - figura 23.

Tabela 19 Rendimentos de extracção (%) de açúcares redutores e totais para os ensaios realizados à temperatura de 20°C em banho termostático.

| Ensaio | lamas b.h., g | NaOH, M | T, °C | Tempo, h | $\eta_{aç\ red}$ (%) | $\eta_{aç\ totais}$ (%) |
|------------|---------------|---------|-------|----------|----------------------|-------------------------|
| E1.T | 6 | 1,31 | 20 | 2 | 3,0 | 9,9 |
| E2.T | 6 | 2,77 | 20 | 2 | 2,9 | 10,2 |
| E3.T | 6 | 5,39 | 20 | 1 | 3,5 | 12,2 |
| E4.T, E5.T | 12 | 1 | 20 | 2 | 2,5* | 9,8* |

*-Valores médios

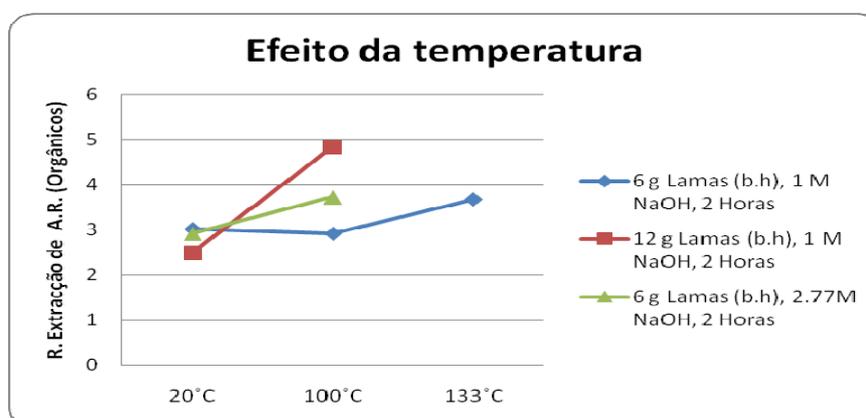


Figura 23 Efeito do aumento da temperatura no rendimento de extracção de açúcares redutores. Ensaio E1.T, E4 e E5.A (NaOH ~1 M, 2 h, 6 g de lamas b.h.); ensaios E4.T e E12 (NaOH 1 M, 2 h, 12 g de lamas b.h.); ensaios E2.T e E6.A (NaOH 2,77 M, 2h, 6g lamas b.h.) – consultar tabelas 17 a 19.

Tendo em conta todos os resultados obtidos para as hidrólises alcalinas, verifica-se que não se conseguiu extrair mais de 5 % de açúcares redutores da fracção orgânica das lamas em base seca, rendimento este que corresponde a concentrações de equivalentes de xilose na ordem dos 2 g/L, usando 12 g de lamas (b.h.) em 50 mL; no entanto, como se pode constatar pela tabela 19, extrairam-se hidratos de carbono, não redutores, numa quantidade superior (rendimentos de extracção de açúcares totais na ordem dos 10%).

7.3 Hidrólise Secundária Ácida a hidrolisados alcalinos

Para hidrolisar os hidratos de carbono extraídos no passo anterior (ensaios E4.T, E5.T) e obter uma maior concentração de açúcares redutores, efectuou-se uma hidrólise secundária ácida nas seguintes condições: concentração de ácido sulfúrico 4 e 9%, 100°C, 3 h, volume final de 50 mL, partindo de 35 mL dos hidrolisados alcalinos – ensaios denominados E4.T.S e E5.T.S. O mesmo foi feito para os ensaios E9 e E11, este em duplicado, usando ácido a 4%, que resultaram nos hidrolisados ácidos denominados E9.R2.S e E11.R1.S, E11.R2.S.

Conhecendo as concentrações em g/L de açúcares redutores pelo método do DNS e sabendo que o volume de hidrolisado ácido secundário era de 50 mL, calculou-se a quantidade de açúcares redutores (g) presentes naquele volume, sendo estes corrigidos (equação 17) pois apenas foram utilizados 35 mL de hidrolisado alcalino e não os 50 mL originais. Conhecendo a quantidade de lamas (b.h.) presentes em cada ensaio original (12 g) determinaram-se os diferentes rendimentos de extração por aplicação das equações 12 e 18. A tabela 20 mostra os diferentes rendimentos obtidos.

Tabela 20 Rendimentos de extração (%) de açúcares redutores (Eq. 12 e 18) após tratamento alcalino seguido de hidrólise ácida secundária a 100°C, 3h, usando 12 g lamas b.h.

| Ensaio | Tratamento alcalino | | | Hidrólise secund. | $\eta_{hid\ sec} (\%)$ | $\eta_{aç\ red} (\%)$ |
|----------|---------------------|--------|----------|------------------------------------|------------------------|-----------------------|
| | NaOH, M | T, °C, | Tempo, h | H ₂ SO ₄ , % | | |
| E4.T.S | 1 | 20 | 2 | 4* | 130 | 5,8 |
| E5.T.S | 1 | 20 | 2 | 9** | 100 | 5,1 |
| E9.R2.S | 0,5 | 100 | 1 | 4* | -18 | 4,0 |
| E11.R1.S | 1 | 100 | 1 | 4* | 5 | 4,3 |
| E11.R2.S | 1 | 100 | 1 | 4* | 15 | 4,7 |

* - devido a erro experimental o ensaio decorreu a 9%; ** - devido a erro experimental o ensaio decorreu a 18%

Pela comparação dos pares de ensaios (E4.T, E5.T) e (E4.T.S, E5.T.S), conclui-se que a hidrólise ácida secundária (aplicada a hidrolisados alcalinos resultantes das condições 1 M de NaOH, 20°C, 2 h), consegue hidrolisar alguns oligossacarídeos extraídos no tratamento alcalino. De facto, com a realização da hidrólise secundária obteve-se mais do dobro dos

açúcares redutores que tinham sido obtidos na hidrólise primária (alcalina) para os ensaios E4.T e E5.T (tabela 19), sendo o rendimento da hidrólise secundária superior a 100%. Verifica-se ainda que as condições planeadas de 4 %(m/m) de ácido, 3 h são mais favoráveis que 9 %(m/m), 3 h.

É interessante verificar na tabela 20 que o rendimento em açúcares redutores após a hidrólise secundária dos hidrolisados alcalinos E4.T e E5.T (NaOH 1M, 20°C, 2h) é pouco superior ao rendimento obtido para o hidrolisado alcalino E11 a 100°C (tabela 17). Além disso, quando este foi sujeito a uma hidrólise ácida secundária (E11.R1.S e E11.R2.S), houve apenas um ligeiro aumento do rendimento. Isto significa que as condições alcalinas NaOH 1M, 100°C, 1h são suficientes para hidrolisar 5% da matéria orgânica das lamas e que estas condições são equivalentes à extracção a NaOH 1M, 20°C, 2h, seguida de uma hidrólise ácida a 4% ou 9% de ácido sulfúrico, a 100°C, 3h. Obviamente, que o primeiro tratamento é preferível sob todos os aspectos. Além do mais, essas condições permitem obter os açúcares logo na forma simples e não sob a forma de oligossacarídeos, evitando o segundo passo.

7.4 Hidrólises Ácidas

Dada a baixa percentagem de matéria orgânica que se conseguiu extrair/hidrolisar com os tratamentos alcalinos, ensaiaram-se tratamentos ácidos às lamas com os inconvenientes já referidos (libertação de CO₂ por reacção do carbonato com o ácido). Por isso, as lamas foram previamente neutralizadas com uma solução de ácido sulfúrico a 50 %(m/m) para remover o carbonato, seguindo-se as hidrólises a 4 e 9% (m/m) de ácido sulfúrico a 100°C, 1 a 2 h. Adicionalmente efectuou-se uma hidrólise com 50% de ácido. A tabela 21 apresenta os rendimentos obtidos. Como se pode verificar, consegue-se extrair cerca de 30% da matéria orgânica das lamas, que corresponde a hidratos de carbono, o triplo do conseguido com os tratamentos alcalinos.

Tabela 21 Rendimentos de extracção de açúcares redutores e totais (Eq. 12, 13 e 14) para as hidrólises ácidas monoetápicas (6 g de lamas b.h., 100°C).

| Ensaio | Tempo, h | H ₂ SO ₄ , %* | $\eta_{aç\ red}$ (%) | $\eta_{aç\ totais}$ (%) | $\eta_{aç\ total\ lama}$ (%) |
|--------|----------|-------------------------------------|----------------------|-------------------------|------------------------------|
| ECH3 | 1 | 4 | 6,5 | 26,2 | 11,5 |
| ECH4 | 2 | 4 | 8,3 | 25,1 | 11,0 |
| ECH7 | 1 | 9 | 9,9 | 28,5 | 12,5 |
| ECH8 | 2 | 9 | 11,5 | 29,2 | 12,9 |
| ECH9 | 1 | 50 | 6,6 | 19,5 | 8,6 |

* - devido a erro experimental os ensaios decorreram a 12, 21 e 54% e não a 4, 9 e 50%, respectivamente.

Ao analisar os resultados da tabela 21, verifica-se que o aumento de tempo de 1 para 2 h aumenta ligeiramente o teor de açúcares simples, mas não os totais, favorecendo o processo de hidrólise. Além disso, quando se aumenta a concentração projectada de ácido sulfúrico de 4 para 9% (na realidade 12 para 21%), ocorre um aumento do rendimento de extracção de açúcares redutores da fracção orgânica. Contudo, ao aumentar ainda mais a concentração de ácido para 54% (m/m), este rendimento diminui, indicando a ocorrência da destruição de açúcares redutores. Estes resultados levaram a um estudo mais profundo do efeito da concentração do ácido sulfúrico, como mostrado na tabela 22. A figura 24 ilustra este efeito.

Tabela 22 Efeito da concentração de ácido sulfúrico nos rendimentos de extracção (Eq. 12, 13 e 14) para as hidrólises ácidas monoetápicas (12 g de lamas b.h., 100°C).

| Ensaio | Tempo, h | H ₂ SO ₄ , %* | $\eta_{aç\ red}$ (%) | $\eta_{aç\ totais}$ (%) | $\eta_{aç\ total\ lama}$ (%) |
|--------|----------|-------------------------------------|----------------------|-------------------------|------------------------------|
| ECH11 | 1 | 17 | 15,0 | 18,4 | 8,1 |
| ECH12 | 0,5 | 25 | 11,0 | 13,3 | 5,8 |
| ECH13 | 1 | 25 | 12,3 | --- | --- |
| ECH14 | 2 | 25 | 10,3 | --- | --- |
| ECH15 | 1 | 38 | 7,7 | 8,5 | 3,7 |
| ECH16 | 1 | 50 | 6,0 | --- | --- |
| ECH17 | 2 | 50 | 7,0 | --- | --- |

* - devido a erro experimental os ensaios decorreram a 24, 32, 44, e 55 % (m/m), respectivamente.

Com a utilização de 12 g de lamas b.h. (tabela 22), atinge-se um maior rendimento de extracção de açúcares redutores, 15%, para uma concentração planeada de ácido de 17% (cerca de 24 % real), do que para as hidrólises monoetápicas com 6 g de lamas b.h., para as mesmas condições de 1 hora a 100°C e concentração real de 21% de ácido (tabela 21). Além disso, o teor de açúcares redutores aproxima-se do teor de açúcares totais o que indica uma selectividade na produção de açúcares simples directamente fermentáveis em detrimento da libertação de oligossacarídeos. Por outro lado, o aumento do tempo de hidrólise de 30 min para 1 h faz aumentar a produção de açúcares redutores, mas o aumento subsequente do tempo provoca a degradação dos mesmos (comparação dos ensaios ECH12, ECH13 e ECH14). O estudo do binómio tempo/temperatura foi mais explorado no conjunto de resultados apresentado na tabela 23 e na figura 24.

Tabela 23 Efeito da temperatura da hidrólise ácida monoetápica no rendimento de extracção (%) dos açúcares redutores (12 g de lamas b.h., 100°C, 25% ácido*).

| Ensaio | T, °C | Tempo, h | $\eta_{aç\ red}$ (%) |
|---------|-------|----------|----------------------|
| ECH.T.1 | 80 | 1 | 6,5 |
| ECH.T.2 | 80 | 2 | 9,6 |
| ECH.A.1 | 120 | 0,5 | 18,9 |
| ECH.A.2 | 120 | 1 | 14,4 |
| ECH.A.3 | 133 | 0,5 | 23,2 |

* - devido a erro experimental o ensaio decorreu a 32%(m/m) de ácido sulfúrico.

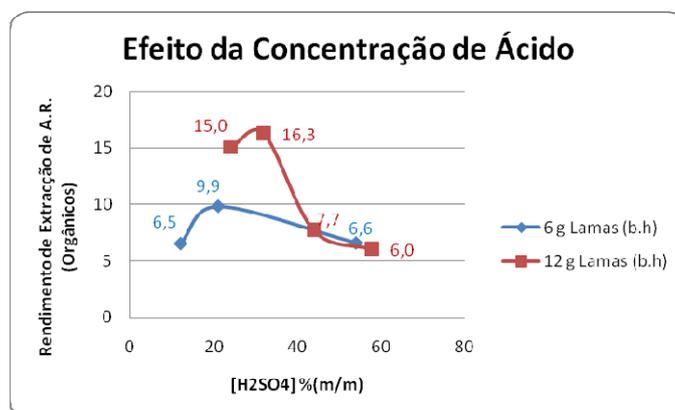


Figura 24 Efeito do aumento da concentração de ácido sulfúrico nas hidrólises ácidas monoetápicas: 100°C, 1 h, utilizando 6 g (esquerda) ou 12 g (direita) de lamas húmidas.

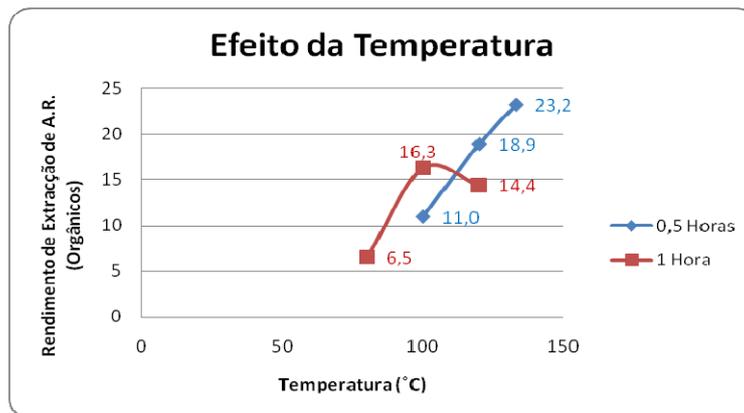


Figura 25 Efeito do aumento da temperatura nas hidrólises ácidas monoetápicas: concentração nominal de 25 % de ácido, 30 minutos e 1 h, utilizando 12 g de lamas húmidas.

Como se pode inferir da tabela 23 e da figura 25, o rendimento máximo de extração de açúcares redutores de 23,2% foi atingido para as condições de hidrólise a 133°C (2 atm relativas), 30 min, utilizando 12 g de lamas b.h., resultando numa concentração de 9 g/L de equivalentes de xilose nos hidrolisados ácidos. Os ensaios ECH.T.1, ECH12, ECH.A.1 e ECH.A.3 (tabelas 22 e 23) mostram claramente a influência da temperatura na extração de açúcares redutores, sendo o rendimento favorecido pelo aumento da temperatura.

7.5 Hidrólise Ácida de duas etapas

Como se disse anteriormente, a hidrólise completa dos hidratos de carbonos (pressupondo que as lamas contêm celulose e hemicelulose com peso molecular ainda elevado) pode ser alcançada efectuando duas etapas: uma primeira etapa mais agressiva com ácido mais concentrado a uma temperatura próxima da ambiente (72%, 20° C, 1h30min) seguida de uma segunda etapa mais suave com ácido diluído a temperaturas iguais ou superiores a 100°C (4% ácido sulfúrico, 4h, 100°C). (Recorde-se que era necessária a neutralização prévia do carbonato nas lamas e devido ao erro sistemático que foi cometido neste passo a primeira etapa ocorreu, na realidade, com uma concentração de ácido de 77% e a segunda etapa terá ocorrido a 7 %). Nestas condições muito agressivas de hidrólise ácida bietápica, não se conseguiu encontrar no hidrolisado mais do que 2,5% de açúcares redutores relativamente à fracção orgânica das lamas. As pentoses e as hexoses ter-se-ão convertido, muito

provavelmente, em furfural e hidroximetilfurfural (seus correspondentes produtos de degradação).

Da leitura da absorvância deste hidrolisado a 205 nm (e usando o método *Tappi UM250*, secção 7.6 – equação 19), verificou-se que 0,9% dos sólidos existentes nas lamas seria lenhina solúvel.

O sólido retido, após a filtração deste hidrolisado resultante das duas etapas ácidas, foi seco, pesado e incinerado. Obteve-se um teor de inorgânicos neste material de 30,5% (logo 69,5% de material orgânico). Assim, a massa de lenhina insolúvel (lenhina Klason) corresponderá a 69,5% do resíduo sólido seco proveniente da filtração. Uma vez que se sabia a quantidade de lamas utilizadas em base seca concluiu-se que 6,8% das lamas (b.s.) era lenhina Klason. Somando as percentagens dos dois tipos de lenhina, verificou-se que as lamas (b.s.) continham cerca de 7,7% de lenhina. Este resultado é comparável aos 8% (outra matéria orgânica) mencionados no boletim de caracterização das lamas primárias enviado pelos técnicos da Soporcel (secção 8.1).

8. CONCLUSÃO

Vendo a hidrólise química como uma das soluções mais rápidas e práticas para a obtenção de açúcares simples com vista à produção de bioetanol, podemos concluir que a hidrólise ácida é preferível à hidrólise alcalina, pois apresenta maiores rendimentos de extracção. O termo extracção, aqui usado para se referir à recuperação de sub-produtos celulósicos, tem o significado de extracção reactiva catalítica.

O maior inconveniente que pode limitar a escolha da hidrólise ácida para obtenção de açúcares simples monoméricos com vista à produção biológica de etanol é a presença de carbonato de cálcio nas lamas primárias. Por outro lado, o uso da hidrólise alcalina como alternativa extractiva teria potencialmente a vantagem de não afectar o carbonato de cálcio, permitindo mesmo a sua concentração e, eventualmente, o seu reencaminhamento para o ciclo de produção de pasta e papel.

Sendo o carbonato uma das principais matérias-primas para a produção de papel, não é boa opção desperdiçar este composto por dissolução ácida, contribuindo ainda para a libertação de dióxido de carbono, inevitavelmente lançado para a atmosfera, a menos que fosse capturado. Na verdade, as indústrias já têm, hoje em dia, demasiados problemas com as emissões de CO₂ para a atmosfera e o correspondente pagamento de licenças de emissão.

Possuindo este tipo de empresas todo um conjunto de certificações e normas ambientais, a introdução de mais um processo que liberte CO₂, mesmo que seja para a criação de um novo produto como etanol, não será visto com bons olhos para qualquer entidade de auditoria ambiental.

Dos ensaios alcalinos que foram planeados verificou-se que usando 12g de lamas (b.h.) em 50 mL de líquido não se conseguiu extrair mais de 5 % de açúcares simples da fracção orgânica das lamas em base seca, rendimento este que corresponde a concentrações de equivalentes de xilose na ordem dos 2 g/L. Usando as condições das hidrólises secundárias ácidas aplicadas aos hidrolisados alcalinos verificou-se que o rendimento em açúcares simples se mantinha nos

5 %, embora os rendimentos mássicos de extracção de açúcares totais fossem na ordem dos 10%.

De todos os conjuntos de ensaios de hidrólise ácida efectuados chega-se então à conclusão que para condições de 133°C, 2 atmosferas relativas, concentrações de ácido a 32 %(m/m) se conseguem alcançar rendimentos de extracção de açúcares redutores da ordem dos 23% (valor máximo obtido). A concentração máxima em equivalentes de xilose de açúcares redutores que se conseguiu alcançar foi de cerca de 9 g/L utilizando cerca de 12 g de lamas primárias húmidas num volume total de hidrolisado de 50 mL. Seria ainda interessante verificar o efeito de aumentar a temperatura acima dos 133°C, mas não houve ocasião para o efectuar.

Ao verificar que se produzem três linhas distintas de efluentes nesta indústria, em que uma das quais é extremamente rica em inorgânicos vindos principalmente da fábrica de papel e de PCC, a melhor hipótese parece ser separar os efluentes vindos destas unidades de produção, de forma a garantir que os efluentes resultantes do processo de produção de pasta para papel contenham a menor quantidade de compostos inorgânicos (CaCO_3) que for possível, tratando-o separadamente de todos os outros, encaminhando-o para novos decantadores primários especialmente projectados para o efeito, incentivando o desuso de coagulantes/floculantes de alumínio ou ferro que habitualmente são utilizados no tratamento de efluentes e águas residuais, promovendo a ocorrência de um tipo de sedimentação gravítica do tipo I nesta unidade de tratamento.

No que respeita aos diversos condicionalismos dos métodos usados, é de salientar que o método DNS poderá sobrestimar a concentração de açúcares fermentáveis (alcançou-se neste trabalho um máximo de 9 g/L de equivalentes de xilose), para além de que, durante as hidrólises, se poderá produzir compostos como Furfural e Ácido Acético que poderão condicionar a fermentação.

Claro que com a actual subida dos preços de petróleo, se entendermos o bioetanol como uma nova forma de biocombustível, qualquer gestor verá na sua produção mais uma grande forma de atenuar custos na economia dos combustíveis, tendo em conta os três vértices do triângulo AMBIENTE, ECONOMIA E SOCIEDADE.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Dos resultados apresentados conclui-se que a hidrólise ácida continua a ser a melhor opção caso não existissem carbonatos.

Um outro tipo de hidrólise que seria interessante estudar futuramente, seria a hidrólise enzimática, verificando se a actividade enzimática poderia ou não originar rendimentos de extracção de açúcares superiores aos verificados na hidrólise ácida, actuando as enzimas especificamente sobre a matéria orgânica (Hidratos de Carbono) das lamas mesmo na presença de carbonato.

Outro assunto não desenvolvido neste trabalho foi a influência de metais pesados sobre os processos de fermentação com recurso a microrganismos como a *Pichia sp*. Seria também interessante verificar a existência ou não de metais pesados nas lamas, de forma a identificar o tipo de tratamentos que os hidrolisados necessitariam antes de se proceder à fermentação.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Amat, A.M., Arques, A., Miranda, M.A., Lopez F. (2005); “*Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board paper industry*”, *Chemosphere*, **60**, pp. 1111-1117

Axegard, P. (2005); “*The future pulp mill – a biorefinery?*”; Presentation at the 1st International Biorefinery Workshop, July 20-21, 2005, Washington, D.C.

Badger, C. (2002); “*Ethanol from cellulose: A General Review*”; Trends in new crops and new uses and A. Whikey (Eds) ASHS Press, Alexandria, VA.; pp17-21

Baruth, E. (ed.) (2005); “*Water Treatment Plant Design*”; American Water Works Association (AWWA), American Society, of Civil Engineers (ASCE), 4th ed; McGraw-Hill; Inc.

Bollók, M. (1999); “*Studies on production on lignocellulosics: SSF and cellulase production*”; Department of Agricultural and Chemical Technology, Technical University os Budapest, Hungary

Baptista, C F. A.,(2007); “*Valorização ecológica de subprodutos da indústria da pasta e papel*”; Relatório de projecto, FCTUC, Universidade de Coimbra;

Carvalho, M^a da G. V. S. (1999); “*Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas Kraft de Eucalyptus globulus*”; Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra;

Carvalho, M. G. V. S. (2006); “*Cozimento Kraft - Reacções e caracterização de licores e pastas*”; Aulas de Tecnologia da celulose; Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra

Carvalho, M^a G. V. S., Baptista, C. F. A., Mendes, C. V. T., Rocha, J., (2007); “*Hemicelluloses from wood to fermenter*”; International Conference on Environmental, Industrial and Applied Microbiology; Current Research Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology (Proceeding Book), Seville 28th November-1st December, 2007

Closset, G., Raymond, D., Thorp, B. (2005); *“The integrated forest products biorefinery: A preliminary business case”*; An Agenda 2020 Program-Technology for a robust and a sustainable future;

Dubois, A., Hamilton, A., Smith, F. (1956); *“Colorimetric method for determination of sugars and related substances”*; Anal. Chem., 28, pp. 350-356

Grupo Portucel Soporcel (2003); *“Guia de visita de estudo de Engenharia Química da FCTUC”*

Honório, J. *Diário Económico, Abril de 2008 (entrevista)*

Jeffries, T., Schartman, R. (1999); *“Bioconversion of Secondary Fiber Fines to Ethanol Using Counter-Current Enzymatic Saccharification and Co-Fermentation”*, Humana Press, **77-79**, pp. 435

Jeffries, T. (2004); *“Ethanol production from biomass: Extracting value prior to pulping”*; Florest products laboratories (www.energyed.ecw.org/pres/jeffries.pdf)

Kerstetter, J., Lynd, L., Lyford, K., South, C. (1997); *“Assessment of Potential for Conversion of Pulp and Paper Sludge to Ethanol Fuel in the Pacific Northwest”*; National Renewable Energy Laboratory, Work submitted to Washington State University, Cooperative Extension Energy Program Olympia, Washington

Leal, L. C., *“Indústria Papeleira Portuguesa – Boletim Estatístico 2001”*, Celpa, Associação da Indústria Papeleira, Lisboa

Knauf, M., Moniruzzaman, M. (2004); *“Lignocellulosic biomass processing: A Perspective”*; International Sugar Journal; **106** (1263); pp.147-150

Tchobanogous, G., Burton, F., Stensel, H. (2003); *“Wastewater Engineering: Treatment and Reuse”*; 4th ed; Metcalf & Eddy, Inc; McGraw-Hill.

Montgomery, Douglas C. (2001); *“Design and analysis of experiments”*; 5th ed; New York; Chichester; Wiley eds.

Nunes, A., Porque, J. (1995); *“Steam explosion pretreatment and enzymatic hydrolysis of eucalyptus wood”*; Bioresource Technology; **57**; pp.107-110

Ostle, G. (2006); *“Ben Thorp on the biorefinery concept”*; Paper360º; Dec., pp.25-27

Ogier, J., Ballerini, D., Leygue, J., Rigal, L., et Pourquié, J. (1999); "*Production d'Ethanol à partir de biomasse lignocellulosic*"; Oil & Gas Science and Technology-*Revue de l'IFP*; **54** (1); pp.67-94

Perry, R. & Chilton, C. *Chemical Engineers' Handbook*, 5th ed., London, McGraw-Hill. 1973.

Poykio, R. (2007); "*Calcium Carbonate waste from an integrated pulp and paper mill as potential liming agent*"; *Environ Chem* ; **6**; pp. 47-51

Rocha, J. M. (1999), *Aulas de Engenharia Bioquímica*, 1, pp. 76-79

Rocha, J., Gomes, L., Mendes, C., Baptista. C., Carvalho, M. (2007); "*Xylose from eucalyptus globulus wood as a raw material for bioethanol production*"; International Conference on Environmental, Industrial and Applied Microbiology, Seville 28th November-1st December, 2007

Rogers, P. (2005); "*Potential of lignocellulosics for ethanol production*"; International Ethanol Conference, Brisbane 9-10 May, 2005

Sjostrom, E., (1998); "*Analytical methods in wood chemistry, pulping, and paper making*"; T. E. Timell, pp.37-71

Skoog, K., Hagerdal, B. H. (1990); "*Effect of Oxygenation on Xylose Fermentation by Pichia stipitis*", *Applied and Environmental Microbiology*, **56**, (11), pp. 3389-3394

Springer, E., Harris, J. (1982); "*Prehydrolysis of aspen Wood with water and with dilute aqueous sulfuric acid*"; *Svensk papperstidning*, **85**, pp152-154

Sreenath, H., Koegel, R., Moldes, A., Jeffries, T., Straub, R. (2001); "*Ethanol production from alfalfa fiber fractions by saccharification and fermentation*"; *Process Biochemistry*, **36**, pp1199-1204

Straub, C., (1989); "*Practical handbook of environmental control*"; CRC Press, pp259-269

Stryer, L., (1997); "*Biochemistry*"; 4th ed., New York, W. H. Freeman and Company

Testova, L. (2006); “*Hemicelluloses Extraction from birch wood prior to kraft cooking: Extraction optimisation and pulp properties investigation*”; Master thesis; Department of chemical engineering and geosciences; Lulea University of Technology

Vlasenko, E., et al (1997);” Enzymatic hydrolysis of pretreated rice straw”; *Bioresource Technology*; **59**; pp.109-119

World Bank Group, (1998); “*Pollution Prevent and Abatement Handbook: Pulp and paper mills*”, Draft Technical Background Document, Environment Department.

Para mais informação consultar

<http://diarioeconomico.sapo.pt/edicion/diarioeconomico/nacional/empresas/pt/desarrollo/1109326.html>

www.eere.energy.gov. Activo em 20/5/2008;

<http://www.cfr.washington.edu/classes/PSE.480/references.htm>. Activo em 20/5/2008;

<http://www.agenda2020.org>. Activo em 20/5/2008;

<http://www.pcr-biofuels.org/bioethanol.htm>. Activo em 20/5/2008;

<http://www.biorefineryworkshop.com/presentations/axegard.pdf>. Activo em 20/5/2008;

<http://www.hort.purdue.edu/newcrop/ncnu02/pdf/badger.pdf>. Activo em 20/5/2008;

http://www.biorefineryworkshop.com/abstracts/existing_raymond.doc. Activo em 20/5/2008;

<http://www.wisbiorefine.org/pres/jeffries.pdf>. Activo em 20/5/2008;

<http://www.sdi.qld.gov.au/dsdweb/v3/documents/objdirctrlled/nonsecure/pdf/11656.pdf>.

Activo em 20/5/2008;

http://www.tappi.org/s_tappi/secpublications.asp?CID=9773&DID=553764.

Activo em 20/5/2008;

<http://www.lime.org/ENV02/PCC802.htm#UPPI>. Activo em 20/5/2008;

http://www.astm.org/DIGITAL_LIBRARY/STP/PAGES/STP15525S.htm.

Activo em 20/5/2008;

<http://www.bio.org/ind/biofuel/CellulosicEthanolIssueBrief.pdf>. Activo em 20/5/2008;

http://www.eesi.org/briefings/2006/Ag&Energy/9-22-06%20Cellulosic/Celunol_Overview_9-22-06.pdf. Activo em 20/5/2008;

<http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1999/jeffr99a.pdf>. Activo em 20/5/2008;

<http://www.mascoma.com/news/pdf/09.27.07%20-%20Mascoma%20News%20Release%20-TENN%20-%20FiNAL.pdf>. Activo em 20/5/2008;

www.energy.wsu.edu/documents/renewables/PulpPaperToEthanol.pdf. Activo em 20/5/2008;

http://www.graymont.com/prod_pcc.shtml. Activo em 20/5/2008;

<http://www.specialtyminerals.com/>. Activo em 20/5/2008;

<http://www.zellstoff-poels.at/>. Activo em 20/5/2008;

<http://www.rottneros.com/>. Activo em 20/5/2008;

<http://www.zpr.de/>. Activo em 20/5/2008;

<http://www.gunnspulpmill.com.au/>. Activo em 20/5/2008;

<http://www.alpac.ca/>. Activo em 20/5/2008;

<http://www.westfraser.com/>. Activo em 20/5/2008;

<http://www.castlegar.com/celgar>. Activo em 20/5/2008;

<http://www.vybcell.ru/>. Activo em 20/5/2008;

<http://www.sokolmill.ru/>. Activo em 20/5/2008;

<http://www.jari.com.br/>. Activo em 20/5/2008;

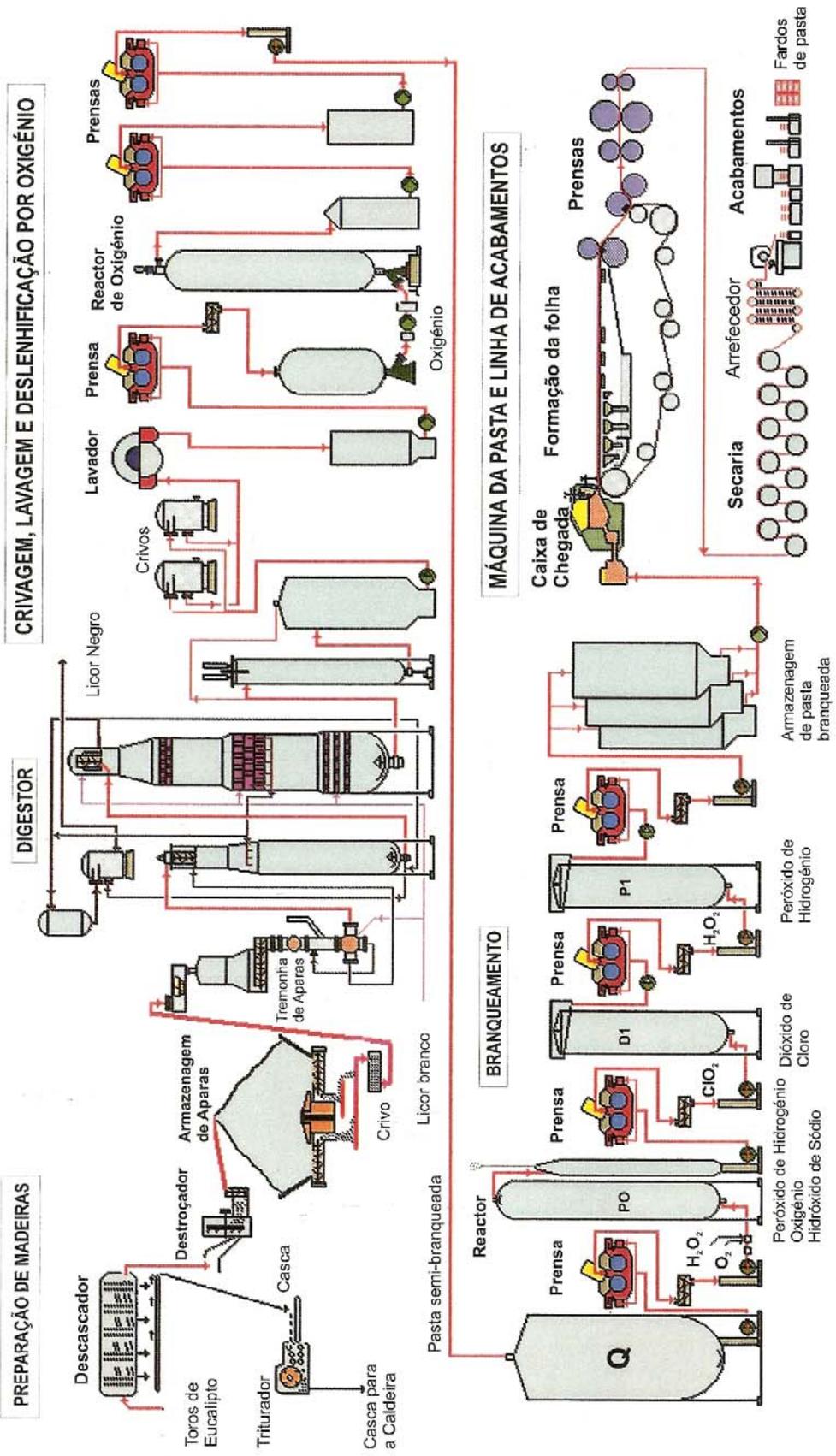
<http://www.portucelsoporcel.com/>. Activo em 20/5/2008;

<http://www.caima.pt/>. Activo em 20/5/2008;

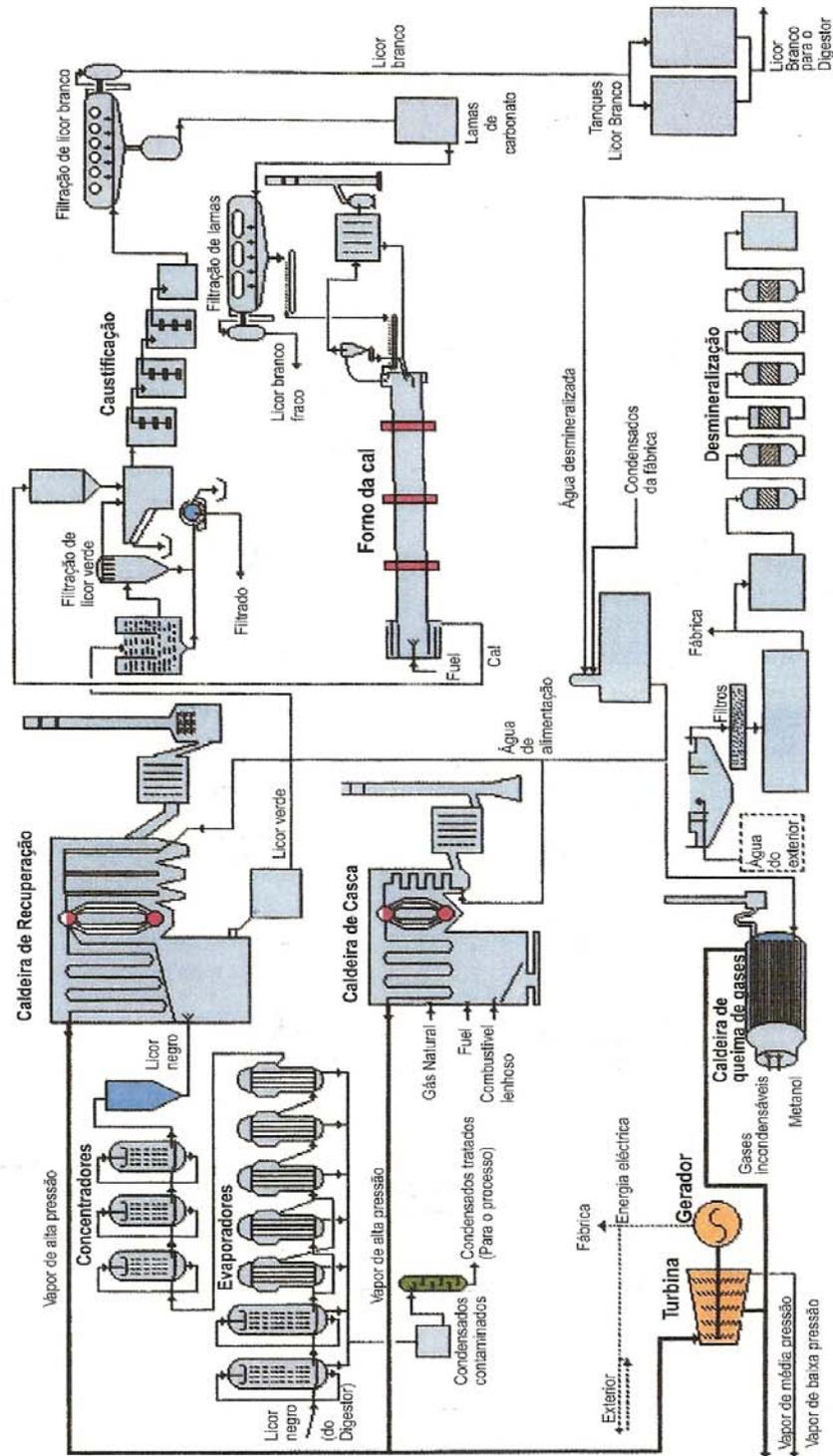
<http://www.celbi.pt/>. Activo em 20/5/2008;

<http://www.altri.pt/>. Activo em 20/5/2008;

LINHA DE PRODUÇÃO DE PASTA



PRODUÇÃO DE ENERGIA E RECUPERAÇÃO DE QUÍMICOS



ANEXO B: Método DNS para determinação quantitativa de açúcares redutores

O método DNS é um método espectrofotométrico baseado na formação de um composto de cor castanha por redução do ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) por ação dos açúcares redutores.

Para a quantificação da concentração de xilose de cada uma das amostras, construíram-se previamente curvas de calibração, que relacionam a concentração de xilose com a absorvância, para soluções de concentração de xilose conhecidas.

Para determinar as curvas de calibração, usou-se xilose como açúcar redutor padrão. A metodologia usada foi a seguinte:

Para a preparação do reagente DNS (designado por DNS1), partiu-se das seguintes soluções:

- Solução A: dissolveram-se a quente 5g de ácido 3,5-dinitrosalicílico em 100 cm³ de NaOH, 2M
- Solução B: dissolveram-se 150g de tartarato duplo de sódio e potássio (sal de Rochelle) em água destilada, perfazendo com água destilada até ao volume de 250 cm³

O reagente DNS resultou da adição a quente de 100 cm³ de solução A com 250 cm³ da solução B, perfazendo com água destilada até 500 cm³. Esta solução não pode ser exposta à luz, devendo ser colocada num frasco escuro e envolvido por uma folha de alumínio.

Procedimento: Num tubo de ensaio de 15 mL, adicionou-se 1 mL do reagente DNS a 1mL de amostra, após agitação em vórtex, introduziu-se o tubo devidamente fechado com folha de alumínio, num banho de água fervente durante 5 minutos. De seguida, arrefeceu-se num banho frio. Juntaram-se 10 mL de água e deixou-se repousar durante 15 minutos. Finalmente, mediram-se as absorvâncias a 540 nm, contra um branco de 1mL de água (ou de tampão) submetido ao mesmo tratamento.

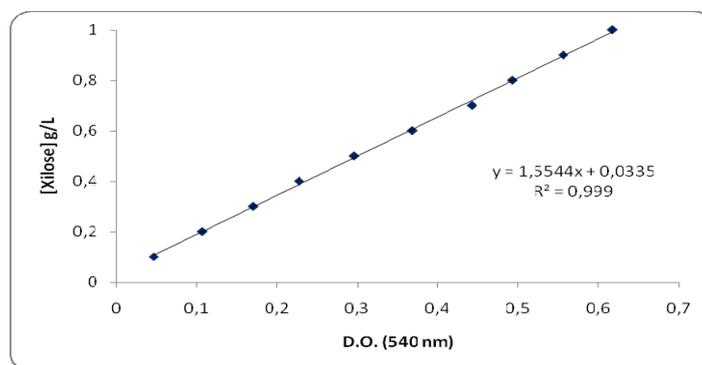
Construção da curva de calibração: Procedeu-se de acordo com o descrito anteriormente usando 1 mL da solução padrão e representaram-se as concentrações das soluções padrão de xilose versus as respectivas absorvâncias obtidas a 540 nm.

Soluções de padrão de xilose: Preparou-se uma solução de xilose 1mg/mL em água destilada, posteriormente diluída em concentrações de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 e 1 mg/mL

Para medir a concentração de xilose em cada um dos hidrolisados secundários procedeu-se conforme o descrito no ponto Procedimento

Foram utilizadas duas curvas de calibração, uma vez que foi necessário preparar duas soluções de DNS ao longo do tempo:

*Curva 1: xilose (g/L)=1,544*Absorvância (540nm)+0,0335 (R²=0,999)*



*Curva 2: xilose (g/L)=1,694*Absorvância (540nm)+0,008 (R²=0,998)*

ANEXO C: Método Fenol Ácido Sulfúrico para determinação quantitativa de açúcares totais

O método Fenol Ácido Sulfúrico é um método espectrofotométrico baseado na formação de um complexo de cor de laranja, devido à reacção dos açúcares totais com o fenol em meio ácido.

Para a quantificação da concentração de açúcares totais de cada uma das amostras, construíram-se previamente curvas de calibração, que relacionam a concentração de xilose com a absorvância, para soluções de concentração de xilose conhecidas.

Para determinar as curvas de calibração, usou-se xilose como açúcar redutor padrão. A metodologia usada foi a seguinte:

- Mediram-se 200 µL de amostra a ser avaliada para um tubo de ensaio
- Adicionou-se 1,8 mL de água destilada e agitou-se
- Adicionou-se 50 µL de Fenol (8,1 g / 10 mL de solução) e agitou-se
- Adicionou-se 5 mL de ácido sulfúrico concentrado e agitou-se

Para a preparação do branco mediu-se 1 mL de água destilada que sofreu o mesmo tratamento da amostra.

Deixou-se repousar as amostras e o branco durante 30 minutos e finalmente, mediram-se as absorvâncias a 485 nm. A curva de calibração construída com a utilização de soluções contendo diferentes concentrações de xilose foi a seguinte:

$$\text{xilose (g/L)} = 0,3862 * \text{Absorvância (485nm)} \quad (R^2 = 0,9568)$$

ANEXO D: Exemplificação de cálculos

Exemplo de cálculo para a tabela 17:

Tomando o valor 3,8% de rendimento de extracção de açúcares redutores da fracção orgânica das lamas em base seca, teremos de ter em conta que este valor foi obtido por aplicação da expressão (12), a partir da curva de calibração do método do DNS com a xilose.

A concentração de açúcares redutores em equivalentes de xilose foi obtida a partir das leituras das absorvâncias (em triplicado) de cada uma das amostras. Por exemplo, para o ensaio E1, a leitura das absorvâncias após a aplicação do método do DNS foram: 0.4394, 0.4419 e 0.4532 (triplicado), sendo o valor médio de 0.4448. Aplicando a curva de calibração:

$$Eq_{xilose} = (1,694 \times 0,4448 + 0,008) = 0,77 \text{ g/L}$$

Então se foi definido um volume de hidrolisado de 50 mL, sabendo que foram utilizadas 6 g de lamas húmida, cujo teor de secura é de 37,4%, contendo 44,3% de matéria orgânica, por aplicação da equação 12 o rendimento de extracção de açúcares redutores da fracção orgânica das lamas será

$$\eta_{aç.red.} = \frac{[Açúcar\ redutor]_{Hidrólise\ Alcalina} \text{ (g/L)} \times Volume_{Hidrolisado\ Alcalino} \text{ (L)}}{m\ Lamas_{Base\ Seca} \text{ (g)} \times (1 - Teor\ Inorgânico)} \times 100$$

$$\eta_{aç.red.} = \frac{0,75 \text{ (g/L)} \times 0,05 \text{ (L)}}{(6 \times 0,374 \text{ (g)}) \times (1 - 0,557)} \times 100 = 3,8 \%$$

Porque quero um ambiente melhor...

Carlos Filipe Amaral Baptista