



Virginie Isabelle Pedro Xavier

Caracterização química e pré-tratamento de resíduos agro-florestais tendo em vista a sua valorização

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Fevereiro de 2018



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Virginie Isabelle Pedro Xavier

Caracterização química e pré-tratamento de resíduos agro-florestais tendo em vista a sua valorização

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, área de especialização em Processo, Ambiente e Energia, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Professora Doutora Maria da Graça Videira Sousa Carvalho
Professor Doutor Jorge Manuel dos Santos Rocha

Instituições:

Dep. Eng. Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
CIEPQPF – Centro de Investigação em Eng. Processos Químicos e dos Produtos da Floresta

Coimbra, 2018



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

*“Success is not final, failure is not fatal:
it is the courage to continue that counts.”*

Winston Churchill

Este trabalho insere-se no âmbito do Projeto "MultiBiorefinery" (POCI-01-0145-FEDER-016403) - "Multi-purpose strategies for broadboard agro-forest and fisheries by-products valorization: a step forward a truly integrated biorefinery".

AGRADECIMENTOS

Finalizando esta etapa, não podia deixar de me sentir grata por todos os envolvidos que tornaram o trabalho desenvolvido possível. Por isso, dedico-lhes este espaço como forma de agradecimento.

Em primeiro lugar quero agradecer, aos meus orientadores, à Professora Doutora Graça Carvalho e ao Professor Doutor Jorge Rocha, que desde início se mostraram disponíveis. Obrigada pela orientação, incentivo e, acima de tudo, pelos conhecimentos transmitidos e pelo tempo dedicado para que a realização da presente dissertação fosse possível.

À Engenheira Cátia Mendes pela ajuda disponibilizada a este trabalho, pelos conhecimentos transmitidos, pela generosa dedicação do seu tempo e pela boa disposição que proporcionou um bom ambiente de trabalho, muito obrigada.

À Engenheira Ana Moura agradeço os seus ensinamentos e ajuda prestados nos laboratórios, que foram essenciais na fase final.

À Central Termoelétrica de Biomassa das Terras de Santa Maria, Oliveira de Azeméis, na pessoa do Professor Carlos Alegria, que cedeu as aparas de pinheiro.

Ao INIA (Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria, Carretera de la Coruña, km 7.5, 28040 Madrid, Spain) na pessoa dos doutores Jose Maria Carbajo e Juan Carlos Villar Gutierrez onde foram realizados os tratamentos *Organosolv* e *Steam Explosion*.

Agradeço aos funcionários, senhor José Santos e dona Dulce Pancas que sempre se mostraram disponíveis quando necessário.

A toda a minha família, especialmente aos meus pais e à minha irmã por tudo o que representam na minha vida, pelo apoio, pela força e confiança transmitidos. Obrigada por serem o meu exemplo de esforço e determinação. Por nunca me deixarem desistir e serem compreensivos, o meu sincero obrigada.

Ao Pedro, por estar sempre presente para me lembrar de que eu sou capaz, por toda a compreensão e carinho demonstrados nos últimos anos. Obrigada por tudo.

Agradeço a todos os meus amigos que me apoiaram nesta etapa com carinho. Em especial à Maria João Vieira e ao Marcelo Oliveira por serem os meus portos seguros, os grandes companheiros desta caminhada. Obrigada por todos os momentos que partilhámos. Sem vocês, Coimbra não teria o mesmo encanto. À Joana Santos, Rafaela Rodrigues e Rafael Monteiro agradeço pelo companheirismo, momentos de boa disposição e pelas palavras de

incentivo trocadas nesta aventura. À Marta Serapicos e à Raquel Alves por serem o melhor de mim e mesmo longe me conseguirem transmitir a sua força. Obrigada pela vossa amizade.

A todos, que de alguma forma deram o seu apoio, o meu sincero obrigada!

RESUMO

Atualmente existem diversos problemas ambientais à escala global, derivados do rápido desenvolvimento industrial e urbano, dos quais são exemplo a limitação dos recursos e a acumulação de resíduos. Os resíduos agrícolas e florestais têm recebido atenção especial devido ao seu custo reduzido, disponibilidade e, essencialmente, composição química. Possuindo fibras de celulose, os resíduos lenhocelulósicos são potenciais matérias-primas na produção de, por exemplo, pasta branqueada ou outros biomateriais.

Neste trabalho utilizou-se um resíduo agrícola (palha de arroz - PA) e um resíduo florestal (cepos de pinheiro - CP) para a obtenção de fibra de celulose branca com vista a uma possível aplicação futura na produção de nanoceluloses. Para esta finalidade foi necessário, numa primeira etapa, alterar a matriz lenhocelulósica das matérias-primas, através da fragmentação e dissolução da lenhina, de modo a que ocorresse a individualização das fibras (com a degradação mínima dos polissacarídeos); numa segunda etapa, promoveu-se o branqueamento da pasta obtida. Antes de iniciar os tratamentos realizou-se a caracterização química dos dois materiais originais, investigando-se o efeito de algumas variáveis, nomeadamente a lavagem, o solvente de extração (acetona, água e/ou etanol), o tamanho de partícula (0.210 – 0.425 mm e 0.210 – 0.841 mm) e o tempo de hidrólise ácida (1 ou 2 h) nos resultados dessa caracterização. Deste estudo concluiu-se que a caracterização química deve ser realizada em i) palha de arroz não lavada, extraída com etanol e ii) partículas de cepos de pinheiro com o tamanho entre 0.210 e 0.841 mm, após extração sequencial de água/etanol e uma hidrólise ácida com a duração de 1 h.

Os tratamentos aplicados às matérias-primas em causa diferiram entre si devido às suas diferenças estruturais. Após se ter tentado um tratamento alcalino com NaOH às aparas de cepos de pinheiro, sem sucesso, estudou-se o efeito da realização de dois pré-tratamentos: *organosolv* (no qual se investigou a duração do tratamento etanol/água) e *steam explosion*, seguidos de um cozimento NaOH+AQ. Após a caracterização química das pastas obtidas verificou-se que o processo *organosolv*, com a duração de 90 min, foi o que resultou numa maior remoção de lenhina (26%), obtendo-se, no conjunto dos pré-tratamentos e do cozimento, uma deslenhificação total de 96%. Quanto à palha de arroz testou-se um tratamento alcalino com NaOH e o processo *organosolv* (etanol/água). No primeiro, variou-se a carga alcalina (8, 10, 12 e 15%), o tempo (1 ou 2 h) e a temperatura (121 ou 130°C), tendo-se escolhido o ensaio com o

qual se obteve um menor teor de lenhina (15% de NaOH, 121°C, 2 h, PA-NG1). Neste ensaio foi possível remover 90% de lenhina. No tratamento *organosolv* observou-se que a deslenhificação aumenta com o aumento da temperatura, mas mesmo o melhor ensaio (190°C), só conduziu a 40% de deslenhificação (PA-EW4). Posteriormente, procedeu-se ao branqueamento das duas pastas obtidas com a palha de arroz (PA-NG1 e PA-EW4), onde se criaram sequências ECF, ECF-*light* e TCF utilizando dióxido de cloro, clorito de sódio e ácido peracético. À semelhança do efetuado com as pastas cruas, determinou-se nas pastas branqueadas o índice kappa (variou entre 1.1 e 7.9), a viscosidade intrínseca (120 a 1057 mL/g) e analisou-se os grupos funcionais por FTIR-ATR. À pasta de cepos de pinheiro aplicaram-se dois estágios de oxigénio, devido ao elevado IK que a pasta apresentava no final dos tratamentos. Estes estágios permitiram uma diminuição de IK de 30.0 para 1.4. Após uma sequência DED verificou-se que a viscosidade da pasta branca obtida (77 mL/g) era demasiado baixa para conduzir a uma pasta com boas propriedades de resistência, tendo-se conseguido, no entanto, elevada brancura (comparável a pasta usada na indústria papeleira). Das pastas obtidas com a palha de arroz foi possível concluir que as sequências ECF se mostraram mais eficazes na obtenção de pastas com maior viscosidade, o que antecipa boas propriedades de resistência. O dióxido de cloro mostrou ser um reagente mais eficaz e mais seletivo, face ao uso de ácido peracético, que permitiu atingir níveis elevados de brancura, mas resultou em pastas com viscosidades baixas.

Os objetivos iniciais foram razoavelmente alcançados, na medida em que se caracterizaram os dois resíduos lenhocelulósicos inicialmente propostos, e se conseguiu obter pasta com graus de brancura satisfatórios, face à pasta de eucalipto utilizada na indústria.

Palavra-chave: resíduos lenhocelulósicos, caracterização química, branqueamento, *Organosolv*, Explosão a vapor.

ABSTRACT

Currently there are several global environmental problems arising from rapid industrial and urban development, such as limited resources and the accumulation of residues. Agricultural and forestry residues have received special attention because of their low cost, availability and mainly due to their chemical composition. Containing cellulose fibres, these lignocellulosic residues are potential raw-materials to produce, for example, bleached pulp and other biomaterials.

In this work, an agricultural residue (rice straw) and a forest residue (pine stumps) were used to produce bleached cellulose fibre with an ultimate possible application in the production of nanocelluloses. For this purpose, it was necessary, in a first step, to change the lignocellulosic matrix of the raw materials, through the fragmentation and dissolution of lignin, in order to occur the individualization of the fibers (with the minimum degradation of the polysaccharides); in a second step, the bleaching of the obtained pulp was promoted. Before starting the treatments, the chemical characterization of both materials was performed, by evaluating the effect of some variables, namely the washing, extraction solvent (acetone, water and / or ethanol), the particle size (0.210 - 0.425 mm and 0.210 - 0.841 mm) and the time of acid hydrolysis (1 or 2 h) on the results of this characterization. It was concluded from this study that the chemical characterization should be performed with i) unwashed rice straw, extracted with ethanol and ii) with pine stumps particles, size between 0.210 and 0.841 mm, after the sequential extraction of water/ethanol, and an acid hydrolysis for 1 h.

The treatments applied to both raw materials differed due to the structural differences between them. After an attempt with NaOH as an alkaline treatment of pine stumps (without success), the effect of two pre-treatments was studied: organosolv (in which process time was investigated) and steam explosion, followed by cooking with NaOH+AQ. After the chemical characterization of the pulp obtained, it was verified that the 90 min organosolv treatment resulted in a greater lignin removal (26%), leading to a total delignification of 96% gathering all the pre-treatments and the cooking. As for rice straw, an alkaline treatment with NaOH was tested, as well as the organosolv process (ethanol/water). In the first one, alkaline charges (8, 10, 12 and 15%), time (1 or 2 h) and temperature (121 or 130°C) were varied. The conditions which led to lower lignin content were chosen (alkaline charge of 15%, 121°C, 2 h, PA-NG1): a lignin removal of 90% was achieved. In the organosolv treatment an increasing of

delignification was observed with the increase of temperature. However, even the best test (190°C) only led to a delignification rate of 40%. The bleaching step was then carried out with the two pulps obtained from rice straw (PA-NG1 and PA-EW4) where ECF, ECF-*light* and TCF sequences were performed using chlorine dioxide, sodium chlorite and peracetic acid. As with the characterization of unbleached pulps, delignification degree (kappa number between 1.1 and 7.9), intrinsic viscosity (ranging from 120 to 1057 mL/g) and FTIR-ATR analysis were carried out in the bleached pulps. Two stages of oxygen were applied to the pine stumps pulp because of the high kappa number. These stages allowed the kappa number to decrease from 30 to 1.4. After a DED sequence it was found that the viscosity of the bleached pulp (77 mL/g) was too low to obtain a pulp with good strength properties though with high brightness (comparable to pulp used in paper industry). From the pulps obtained with the rice straw, it was possible to conclude that the ECF sequences were more efficient in obtaining pulps with higher viscosity, which anticipates good resistance properties; chlorine dioxide was the most effective and selective reagent compared with the use of peracetic acid, which allowed to achieved high levels of brightness but resulted in pulp with low viscosities.

The initial objectives were reasonably reached, as the two lignocellulosic residues selected were characterized and it was possible to obtain pulp with satisfactory degrees of brightness, compared to the eucalyptus pulp used in industry.

Keywords: lignocellulosic residues, chemical characterization, bleaching, Organosolv, Steam Explosion.

ÍNDICE

Resumo.....	i
Abstract	iii
Índice	v
Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas.....	ix
Nomenclatura.....	xi
1. Introdução	1
1.1. Âmbito e motivação	1
1.2. Objetivos	3
1.3. Organização da dissertação	3
2. Revisão bibliográfica	5
2.1. Composição Química da Biomassa Lenhocelulósica	5
2.1.1. Celulose	6
2.1.2. Hemiceluloses	7
2.1.3. Lenhina	8
2.1.4. Complexos Lenhina-Carbohidratos (<i>LCCs- Lignin-Carbohydrate Complexes</i>)	11
2.1.5. Substâncias de baixo peso molecular: Extratáveis e Cinzas.....	12
2.1.6. Ultra-estrutura	12
2.2. Matérias-primas	14
2.2.1. Cepos de pinheiro	14
2.2.2. Palha de arroz.....	16
2.3. Obtenção de pasta de celulose	17
2.3.1. Tratamentos para obtenção de pasta	17
2.3.2. Reações da lenhina em meio alcalino	22
2.3.3. Reações dos polissacarídeos em meio alcalino.....	22
2.4. Branqueamento	23
3. Materiais e Métodos	29
3.1. Materiais	29
3.2. Caracterização química das matérias-primas	29
3.3. Tratamentos aplicados à palha de arroz	31
3.3.1. Tratamento com NaOH	31
3.3.2. Tratamento <i>Organosolv</i>	32
3.4. Tratamentos aplicados às aparas de cepos de pinheiro	33
3.4.1. Tratamento com NaOH	33

3.4.2.	Tratamento Explosão a vapor, <i>Organosolv</i> e (NaOH+AQ).....	34
3.5.	Branqueamentos	35
3.5.1.	Estágios com Ácido Peracético	37
3.5.2.	Estágios com Oxigénio	37
3.5.3.	Estágios com Dióxido de Cloro	38
3.5.4.	Estágios com Clorito de Sódio	38
3.6.	Caracterização das pastas obtidas.....	39
3.6.1.	Índice Kappa	40
3.6.2.	Viscosidade	40
3.6.3.	Rendimento	41
3.6.4.	FTIR-ATR.....	41
4.	Apresentação e Discussão de resultados	43
4.1.	Caracterização das matérias-primas	43
4.2.	Caracterização química das pastas obtidas.....	48
4.2.1.	Tratamento da palha com NaOH.....	48
4.2.2.	Tratamento da palha por <i>Organosolv</i>	50
4.2.3.	Tratamento das aparas dos cepos de pinheiro: Explosão a vapor, <i>Organosolv</i> e NaOH+AQ	52
4.3.	Caracterização das pastas obtidas: rendimento, IK e viscosidade intrínseca	55
4.4.	Caracterização das pastas branqueadas	57
4.4.1.	Rendimento, IK e viscosidade intrínseca	57
4.4.2.	Análise da evolução da cor das pastas	60
4.5.	Análise FTIR-ATR.....	62
5.	Conclusões	67
5.1.	Sugestões de trabalho futuro	69
6.	Bibliografia.....	71
	Anexo I – Reações químicas	87
	Anexo II - Caracterização química das matérias-primas.....	102
	Anexo III – Curvas de calibração.....	108
	Anexo IV – Branqueamento.....	109
	Anexo V – Caracterização das pastas	116

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da composição química na biomassa lenhocelulósica (adaptado de Fengel & Wegener, 1984).	5
Figura 2 - Estrutura esteroquímica da celulose (adaptado de Grace et al., 1989).	7
Figura 3 - Representação estrutural de hemiceluloses: a) galactoglucomanana; b) glucuronoxilana e c) glucurono-arabinoxilana (adaptado de Mikkonen & Tenkanen, 2012)... 8	8
Figura 4 - Unidades precursoras principais e estruturas correspondentes nos polímeros de lenhina (adaptado de Laurichesse & Avérous, 2013).	9
Figura 5 - Lenhina de uma softwood (adaptado de Laurichesse & Avérous, 2013).	10
Figura 6 - LCCs mais comuns (adaptado de Lawoko, 2013) e LFP numa gramínea (adaptado de Buranov & Mazza, 2008).	11
Figura 7 - Representação esquemática da estrutura microscópica e submicroscópica da fibra de celulose (adaptado de Carlmark, 2002).	13
Figura 8 - Representação esquemática da "ultra-estrutura" da biomassa lenhocelulósica (adaptado de Agarwal, 2006).	13
Figura 9 - Uso da madeira de pinheiro por consumidores (adaptado de Centro Pinus).	15
Figura 10 - Representação esquemática do efeito dos tratamentos à biomassa lenhocelulósica (adaptado de Kumar & Wyman, 2009).	17
Figura 11 - Fotografia das matérias-primas tal qual recebidas: a) aparas de cepos de pinheiro (CP) e b) palha de arroz (PA).	29
Figura 12 - Representação esquemática da metodologia experimental utilizada na caracterização química das matérias-primas.	30
Figura 13 - Representação esquemática da metodologia adotada no tratamento com NaOH.	32
Figura 14 - Esquematização dos estágios de branqueamento aplicados.	36
Figura 15 - Reator de bancada com camisa de aquecimento, 5 L.	39
Figura 16 - Evolução do aspeto visual das aparas de cepos de pinheiro desde a a) matéria-prima original até à pasta obtida após b) a explosão de vapor, c) o processo <i>organosolv</i> , e d) o tratamento NaOH+AQ.	53
Figura 17 - Evolução da cor da pasta produzida a partir de palha de arroz pré-tratada com NaOH: a) pasta 1 (PA-NG1); b) 1- H'(r); c) 1-D ₀ ErD ₁ ; d) 1- H'; e) 1-Paa; f) 1-PaaD ₀	60
Figura 18 - Evolução da cor da pasta produzida a partir de palha de arroz pré-tratada com o processo <i>organosolv</i> : a) pasta 2 (PA-EW4); b) 2-Paa; c) 2-PaaD ₀	61
Figura 19 - Evolução da cor da pasta produzida a partir de aparas de cepos de pinheiro pré-tratada com explosão a vapor+ <i>organosolv</i> +NaOH/AQ: a) pasta 3 (CP-EW3N); b) 3-OO; c) 3-OOD ₀ ErD ₁	61
Figura 20 - Comparação entre a cor obtida com a pasta 3-OOD ₀ ErD ₁ e com uma pasta de eucalipto branqueada.	62
Figura 21 - Espectro FTIR da palha de arroz original (PA), pré-tratada com NaOH (PA-NG1) e após os diferentes branqueamentos aplicados (os picos identificados baseiam-se no espectro da amostra original).	63

Figura 22 - Espectro FTIR de amostras da palha de arroz original, pré-tratada com <i>Organosolv</i> , e dos diferentes branqueamentos aplicados (os picos identificados baseiam-se no espectro da amostra original).....	63
Figura 23 - Espectro FTIR de amostras de madeira de cepos de pinheiro original, pré-tratada com Explosão a vapor + <i>Organosolv</i> + (NaOH+AQ), O ₂ e branqueamento aplicado (os picos identificados baseiam-se no espectro da amostra de madeira).....	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química típica de vários tipos de biomassa lenhocelulósica.	6
Tabela 2 - Composição química de cepos de pinheiro presentes na literatura.	15
Tabela 3 - Composição química da palha de arroz segundo vários autores.	16
Tabela 4 - Principais agentes de branqueamento, respetivas nomenclaturas e características.	27
Tabela 5 - Condições experimentais utilizadas no tratamento da palha de arroz (PA) com NaOH.	31
Tabela 6 - Condições de operação utilizadas no tratamento da palha de arroz (PA) pelo processo <i>organosolv</i>	33
Tabela 7 - Condições operatórias utilizadas no tratamento das aparas de cepos de pinheiro (CP) com NaOH.	33
Tabela 8 - Condições operatórias utilizadas nos pré-tratamentos com explosão a vapor, <i>organosolv</i> e no tratamento alcalino das aparas cepos de pinheiro.	35
Tabela 9 - Condições operatórias utilizadas nos estágios com ácido peracético.	37
Tabela 10 - Condições operatórias utilizadas nos estágios com oxigénio.	37
Tabela 11 - Condições operatórias utilizadas nos estágios com dióxido de cloro e nas extracções alcalinas.	38
Tabela 12 - Condições operatórias utilizadas nos estágios com clorito de sódio.	39
Tabela 13 - Composição química da palha de arroz (PA).	44
Tabela 14 - Composição química da madeira de cepos de pinheiro (CP).	44
Tabela 15 - Condições experimentais e caracterização química da palha de arroz original e da pasta obtida após o tratamento com NaOH.	49
Tabela 16 - Condições experimentais e caracterização química da palha de arroz original e da pasta obtida após o tratamento <i>organosolv</i>	51
Tabela 17 - Rendimento e percentagem de lenhina removida após o processo <i>organosolv</i>	52
Tabela 18 - Condições experimentais e caracterização química das aparas de cepos de pinheiro (CP) original e da pasta obtida após o tratamento composto por explosão a vapor, <i>organosolv</i> e NaOH+AQ.	54
Tabela 19 - Rendimento da explosão a vapor (SE), <i>organosolv</i> (EW) e NaOH+AQ (N) com o respetivo grau de deslenhificação.	55
Tabela 20 - Caracterização das pastas previamente ao branqueamento por rendimento, índice kappa e viscosidade intrínseca.	56
Tabela 21 - Caracterização das pastas branqueadas.	57
Tabela 22 - Atribuições das bandas dos espetros de absorção no infravermelho características da biomassa lenhocelulósica (adaptado de Bui et al., 2015, Fan & Huang, 2012, Fabiyi & Ogunleye, 2015, Müller et al., 2008 & Pastore et al., 2008).	66

NOMENCLATURA

AD – *Air dry* (“seca ao ar”)

AOX – *Adsorbable organic halogens* (compostos organo-halogenados adsorvíveis)

AQ – Antraquinona

C – Estágio de branqueamento com cloro

CaCO₃ – Carbonato de cálcio

Ca(OH)₂ – Hidróxido de cálcio

CED – Solução de Cuprietenodiamina

(C₆H₁₀O₅)_n – Fórmula geral da celulose

C₇H₆O₃ – Ácido salicílico

CH₃COOH – Ácido acético

CH₃COOOH – Ácido peracético

Cl₂ – Cloro

ClO₂ – Dióxido de cloro

CP – Cepos de pinheiro

CTMP – Pastas obtidas por processos químico-termomecânicos

D – Estágio de branqueamento com dióxido de cloro

DTPA – Ácido dietileno triamino pentaacético

E – Estágio de extração alcalina

ECF – *Elemental chlorine free* (Livre de cloro elementar)

EDTA – Ácido etileno diamino tetraacético

EtOH – Etanol

FTIR-ATR – Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada

GEE – Gases com efeito de estufa

H⁺ – Ião hidrogénio

HCl – Ácido clorídrico

HexA – Ácidos hexenurónicos

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography* (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)

HSO₃⁻ – Ião bissulfito

H₂O – Água

H₂O₂ – Peróxido de hidrogénio

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

ICNF – Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas

IK – Índice kappa

INE – Instituto Nacional de Estatística

INIA – Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria

ISO – *International Organisation for Standardisation*

LCC – *Lignin Carbohydrate Complex* (Complexos Lenhina-Carbohidratos)

LFP – *Lignin-Ferulate-Polysaccharide* (Lenhina-Ferulatos-Polissacarídeos)

LWH – *Liquid Hot Water* (água líquida sobreaquecida)

Mg(OH)₂ – Hidróxido de magnésio

n – Grau de polimerização médio

NaOH – Hidróxido de sódio

NaClO – Hipoclorito

NaClO₂ – Clorito de sódio

Na₂S – Sulfureto de sódio

NH₄OH – Hidróxido de amónio

NP – Norma Portuguesa

NREL – *National Renewable Energy Laboratory* (Laboratório Nacional de Energia Renovável)

O₂ – Oxigénio

O₃ – Ozono

PA – Palha de arroz

P – Estágio de branqueamento com peróxido de hidrogénio

Paa – Estágio de branqueamento com ácido peracético

PEFC - *Programme for the Endorsement of Forest Certification* (Programa para o Reconhecimento da Certificação Florestal)

PM – Tratamento puramente mecânico

rpm – Rotações por minuto

SO₃²⁻ – Ião sulfito

TAPPI – *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (Associação Técnica da Indústria da Pasta e do Papel)

TCF – *Totally Chlorine Free* (Totalmente Livre de Cloro)

TMP – Pastas obtidas por processos termo-mecânicos

Z – Estágio de branqueamento com ozono

m_{PA} – Massa de palha de arroz (g)

m_{CP} – Massa de cepos de pinheiro (g)

m_{PS} – Massa de pasta seca (g)

η_B – Rendimento do branqueamento (adimensional)

η_T – Rendimento do tratamento (adimensional)

% (m/v) – Percentagem massa/volume (g/100 mL)

% (m/m) – Percentagem massa/massa (adimensional)

% (v/v) – Percentagem volume/volume (adimensional)

1. INTRODUÇÃO

1.1. Âmbito e motivação

Com o crescimento populacional e o desenvolvimento económico, os recursos que antes eram abundantes, tornaram-se escassos, gerou-se poluição crescente, perdeu-se biodiversidade e acumularam-se resíduos. A humanidade encontra-se assim perante uma série de problemas globais que se podem resumir em três grandes categorias: sobrepopulação, recursos limitados e excesso de resíduos. De forma a enfrentar estes problemas têm surgido ao longo das últimas décadas muitas propostas de política ambiental que apelam a um consumo responsável, para que possa ser atingido um desenvolvimento consciente e sustentável sem perder o equilíbrio ambiental e a qualidade de vida dos ecossistemas (Jacobi, 2006; Ribeiro, 2012).

Em Portugal, existe uma grande quantidade de resíduos agrícolas e florestais devido à grande variedade de cultivos em terrenos agrícolas e à sua vasta área florestal, correspondendo estas áreas a 24 e 35% do território total português, respetivamente (Uva, 2013 - ICNF). As culturas agrícolas podem ser temporárias, que incluem cereais, leguminosas, hortícolas, entre outros, ou permanentes, incluindo, entre vários, frutos frescos, frutos de casca rija, olival e vinha. Destas culturas, os principais resíduos resultantes são as palhas provenientes das culturas temporárias (de aveia, trigo, arroz...) e resíduos provenientes das podas de vinhas, olivais e árvores de fruto (INE, 2016). Segundo o Instituto Nacional de Estatística (INE, 2016), as principais culturas temporárias em Portugal são a cultura do milho, com 710 mil toneladas em 2015, a cultura de arroz com 169 mil toneladas seguido do trigo com 90 mil toneladas. Quanto à floresta portuguesa, esta ocupa 3.2 milhões de hectares, sendo, essencialmente, composta por eucalipto, sobreiro, e pinheiro bravo, com uma percentagem de 25, 23 e 22% respetivamente. Da floresta surgem, maioritariamente, materiais sobranes da gestão e da exploração florestal como ramos, bicadas, cepos, folhas, raízes e cascas (Ibero Massa Florestal, 2014; PEFC, 2017).

Do ponto de vista estrutural, os resíduos agro-florestais fazem parte da biomassa lenhocelulósica, e são geralmente processados na vertente energética, sendo transformados

em carvão vegetal e *pellets* (processos mecânicos), combustíveis gasosos através de combustão, pirólise e gaseificação (processos termoquímicos) e, mais recentemente, combustíveis líquidos por fermentação alcoólica e digestão anaeróbia (métodos biológicos). Apesar do potencial calorífico que apresentam, os resíduos agro-florestais, por si só, não têm tido o suficiente aproveitamento económico e industrial, tornando-se necessário impulsionar a sua utilização na criação de novos produtos, vendo-os como uma oportunidade de criar valor e contribuindo para processos onde se incorporem recursos renováveis (Bilgili et al., 2017; Ibero Massa Florestal, 2014).

Este tipo de resíduos, de base lenhocelulósica, tem despertado interesse crescente para a sua valorização devido à sua constituição principal (celulose, hemiceluloses e lenhina). Dos três componentes da biomassa lenhocelulósica, a celulose é o recurso natural mais abundante e disponível recebendo uma atenção especial devido à sua capacidade de renovação e biodegradabilidade (Jiang et al., 2011; Mu et al., 2014; Wang et al., 2017).

Apesar da indústria papelreira usar geralmente madeira como matéria-prima no seu processo de produção, o uso de resíduos agro-florestais para a obtenção de pastas para papel é uma das opções mais atraentes para a sua valorização devido ao seu baixo custo e disponibilidade. A menor necessidade de abate de espécies madeireiras e a redução de importação de fibras de celulose constituem outras vantagens da utilização destes resíduos, apresentando-se como um fator privilegiado de competitividade no setor industrial (Moral et al., 2016; Requejo et al., 2012; Rodriguez et al., 2008).

O processo de isolamento das fibras de celulose a partir dos resíduos agro-florestais exige o tratamento de biomassa, que, no caso dos processos de obtenção de pasta químicas branqueadas convencionais, utiliza reagentes com enxofre no cozimento (Processo *Kraft* e ao Sulfito) e compostos com cloro e seus derivados no branqueamento. Estes reagentes causam alguns problemas ambientais. Neste trabalho, vão ser analisadas, entre outras, técnicas como *organosolv*, explosão a vapor, branqueamentos isentos de cloro ou sem cloro elementar (TCF e ECF) que consistem em técnicas mais ecológicas que visam diminuir o uso de produtos químicos poluentes e perigosos (Capolupo & Faraco, 2016; Jiménez et al., 2006).

1.2. Objetivos

O principal objetivo do trabalho desenvolvido foi a caracterização e o pré-tratamento de um resíduo agrícola, a palha de arroz, e de um resíduo florestal, os cepos de pinheiro, com vista à sua valorização como fibra de celulose branca. Prevê-se uma possível aplicação na produção de nanoceluloses. Pretendeu-se avaliar a eficácia de pré-tratamentos, como *organosolv* e explosão a vapor, associados ao tratamento alcalino. Foram avaliadas várias condições de operação nos cozimentos realizados e tentou-se perceber qual a sequência de branqueamento mais adequada a este tipo de matérias-primas tendo-se experimentado sequências isentas de cloro, ECF e ECF-*light*, e totalmente isentas de cloro, TCF.

1.3. Organização da dissertação

A presente dissertação apresenta-se dividida em 5 capítulos. No primeiro capítulo começa-se por enquadrar o tema numa breve introdução, onde se aborda o seu âmbito e motivação e são descritos os principais objetivos do trabalho desenvolvido. No segundo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica que se foca, essencialmente, na composição química da biomassa lenhocelulósica, nos principais processos de obtenção de pasta e nos respetivos branqueamentos. No terceiro capítulo são descritos os materiais utilizados, assim como a metodologia experimental adotada na caracterização da matéria-prima, nos cozimentos e branqueamentos efectuados. Neste capítulo, são ainda descritas técnicas de caracterização das pastas. O quarto capítulo é reservado à apresentação dos resultados obtidos e à respetiva discussão. Finalmente, o quinto e último capítulo destina-se à apresentação das principais conclusões e a algumas perspetivas de trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Composição Química da Biomassa Lenhocelulósica

A biomassa lenhocelulósica é, a nível molecular, maioritariamente constituída por substâncias de alto peso molecular, nomeadamente polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) e polímeros aromáticos (lenhina). Para além destes, existem, embora em minoria, compostos de natureza orgânica (extratáveis) e compostos de natureza inorgânica (cinzas) (Sjöström, 1993). Na Figura 1 representa-se esquematicamente a composição da biomassa lenhocelulósica.

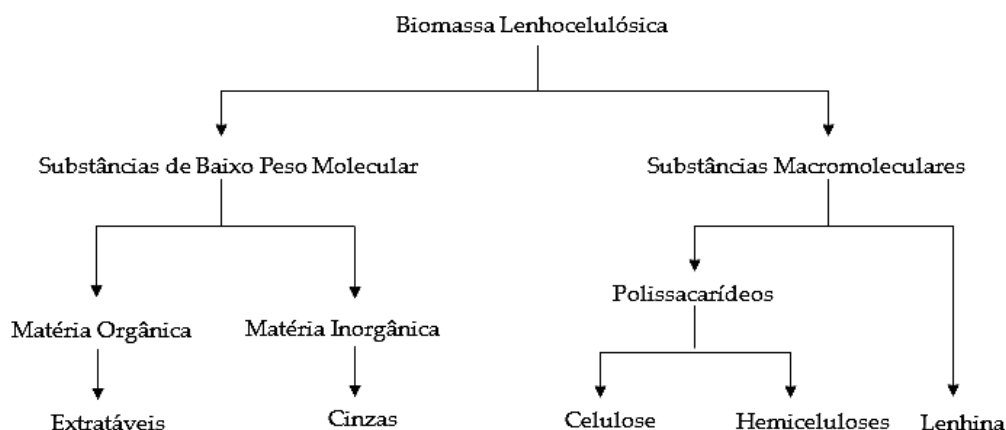


Figura 1 - Esquema da composição química na biomassa lenhocelulósica (adaptado de Fengel & Wegener, 1984).

A distribuição destes componentes, assim como a sua proporção, depende muito da espécie em questão, assim como da sua idade e condições de crescimento, entre outros (Carrillo-Nieves et al., 2014). A Tabela 1, apresenta as composições típicas de diferentes tipos de biomassa lenhocelulósica, denotando que as madeiras de resinosas se destacam por maiores valores de lenhina e as gramíneas por elevados teores de cinzas.

Tabela 1 - Composição química típica de vários tipos de biomassa lenhocelulósica.

Biomassa lenhocelulósica	Composição mássica (% em base seca)				Referência
	Hidratos de Carbono (Hemiceluloses + Celulose)	Lenhina	Cinzas	Extratáveis	
<i>Hardwood</i>					
Carvalho	65.2	25.9	0.5	10.5 ^{b)}	Mori et al. (2003)
Eucalipto	69.2	25.9	0.1	4.7 ^{b)}	Mori et al. (2003)
<i>Softwood</i>					
Cedro	66.0	20.5	0.9	12.8 ^{b)}	Ribeiro et al. (2014)
Pinheiro (<i>Pinus sylvestris</i> L)	68.0	27.0	n.d.	5.0 ^{c)}	Backlund (2014)
<i>Gramíneas</i>					
Palha de arroz	59.1	17.5	11.3	14.0 ^{a)}	Castro et al. (2016)
Palha de trigo	62.9	16.8	5.0	9.8 ^{c)}	Silva-Fernandes et al. (2015)

n.d. - não definido; ^{a)} protocolos NREL, pressupõe-se extração sequencial com H₂O/EtOH; ^{b)} Extração com etanol/tolueno; ^{c)} Não referido

2.1.1. Celulose

A celulose é o composto orgânico mais abundante e disponível à face da Terra, sendo considerada ecológica pela sua natureza não tóxica e biocompatível, correspondendo à fração mais representativa da biomassa lenhocelulósica, (35 a 50%). A celulose apresenta como fórmula geral (C₆H₁₀O₅)_n, sendo *n* o grau de polimerização médio. O grau de polimerização depende do tipo de biomassa ocorrendo numa vasta gama de valores: por exemplo, nas gramíneas, como a palha de arroz, é cerca de 1900 enquanto na madeira pode atingir as 10 000 unidades (Angkuratipakorn et al., 2017; Hallac & Ragauskas 2011; Sjöström, 1993; Watkins et al., 2014).

É um homopolissacarídeo formado, exclusivamente, por unidades de β-D-glucopirranose (glucose) ligadas entre si por ligações glicosídicas do tipo β(1 → 4), cuja unidade de repetição é a celobiose, dissacarídeo formado por duas unidades de β-D-glucopirranose, como se pode ver representado na Figura 2 (Angkuratipakorn et al., 2017; Carrillo-Nieves et al., 2014; Sjöström, 1993). Ainda nesta figura, verifica-se que os dois grupos terminais não são semelhantes apresentando um deles uma estrutura de hemiacetal cíclico, grupo terminal redutor, e o outro, um grupo hidroxilo alcoólico designado grupo não redutor, apresentando assim cada grupo terminal uma reatividade química diferente (Sjöström, 1993). As várias moléculas de celulose ligam-se entre si (ligações intermoleculares), e no interior das próprias

cadeias (ligações intramoleculares), por ligações de hidrogénio entre os grupos hidroxilo do mesmo plano, devido à linearidade das moléculas. Entre moléculas de celulose de planos diferentes predominam forças de Van der Waals. A agregação de várias moléculas de celulose forma microfibrilas onde alternam zonas cristalinas, altamente organizadas, com zonas mais desordenadas, regiões amorfas. Este tipo de estrutura confere resistência e rigidez às fibras de celulose tornando-a pouco reativa e altamente insolúvel à maioria dos solventes (Anwar et al., 2014; Carvalho, 1999; Sjöström, 1993).

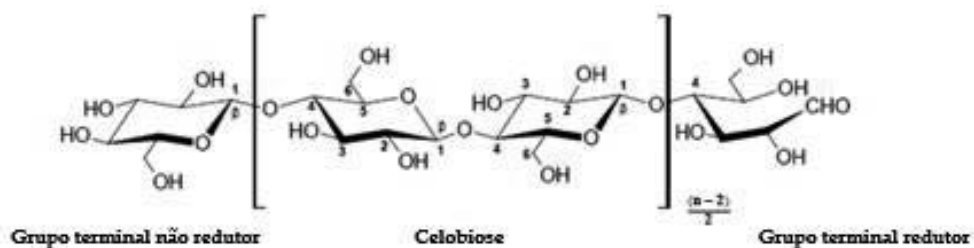


Figura 2 - Estrutura esteroquímica da celulose (adaptado de Grace et al., 1989).

2.1.2. Hemiceluloses

As hemiceluloses são a segunda maior fração da biomassa lenhocelulósica, a seguir à celulose, representando 20 a 35% da sua composição. Estas substâncias consistem em polissacarídeos que se ligam firmemente às microfibrilas de celulose e estabelecem ligações com a lenhina formando complexos-lenhina-carbohidratos, LCCs, que contribuem para a coesão e flexibilidade das paredes das fibras (Isikgor & Becer, 2015).

Ao contrário do que desperta o seu nome, estes polissacarídeos são compostos por uma combinação de diferentes monossacarídeos (açúcares) e uma pequena quantidade de ácidos urónicos como ácido glucurónico, (4-O-metil-D-glucurónico) e o ácido galacturónico (D-galacturónico). As hemiceluloses são geralmente ramificadas, amorfas e apresentam um grau de polimerização relativamente baixo, que varia entre 100 e 200 (Barana et al., 2016; Sjöström, 1993; Yang et al., 2013). As várias unidades de açúcar podem ser hexoses (D-glucose, D-manose, D-galactose) ou pentoses (D-arabinose e D-xilose). Os respetivos polímeros denominam-se de hexosanas e pentosanas (Carrillo-Nieves et al., 2014; Sjöström, 1993). O conteúdo e teor de hemiceluloses varia muito conforme o tipo de biomassa, sendo que nas madeiras de resinosas, *softwood*, se formam essencialmente galactoglucomanas, enquanto na madeira de folhosas, *hardwood*, as hemiceluloses em maior quantidade são as

glucuronoxilanas e nas gramíneas as glucurono-arabinoxilanas, Figura 3 (Mikkonen & Tenkanen, 2012; Stoklosa & Hodge, 2012).

Tal como na celulose o grupo hidroxilo é o mais frequente, existindo também grupos carboxilos provenientes dos ácidos urónicos, que são facilmente ionizáveis (Scallan, 1983).

A estrutura amorfa das hemiceluloses, e as suas ramificações tornam-nas mais suscetíveis de serem hidrolisadas e solubilizadas sofrendo uma maior degradação comparativamente à celulose nas operações de cozimento e branqueamento (Yang et al., 2013).

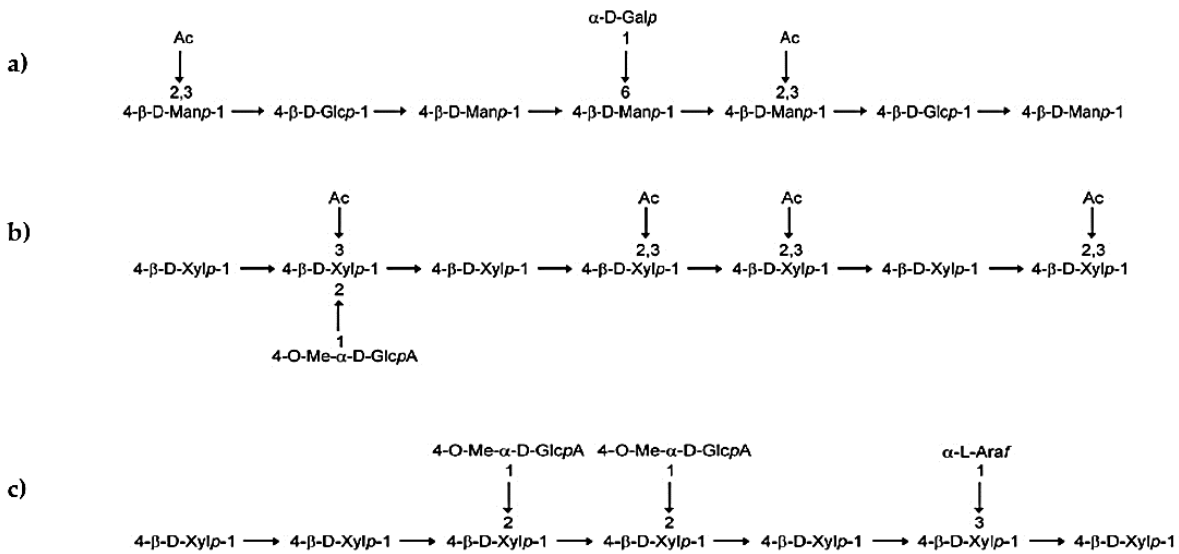


Figura 3 - Representação estrutural de hemiceluloses: **a)** galactoglucomanana; **b)** glucuronoxilana e **c)** glucurono-arabinoxilana (adaptado de Mikkonen & Tenkanen, 2012).

Nota: Manp: manopirranose; Glcp: glucopirranose; Galp: ácido galacturónico; Ac: grupo acetilo; Xylp: xilopirranose; Me-GlcpA: ácido 4-O-metil- $\alpha\text{-D}$ -glucopirranose-urónico

2.1.3. Lenhina

A lenhina representa 10 a 30% da biomassa lenhocelulósica, sendo responsável pela estrutura rígida das plantas, pela sua resistência mecânica e tem um papel importante na proteção contra agentes infestantes (Gall et al., 2017). Trata-se de um heteropolímero complexo de alto peso molecular, composto por unidades fenilpropanoides, sendo considerado a “cola” que preenche os espaços da matriz lenhocelulósica através de ligações covalentes entre a lenhina e os polissacarídeos (Anwar et al., 2014; Gall et al., 2017).

As três unidades precursoras fenilpropanoides que formam a lenhina são o álcool p-cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico que dão origem a subunidades p-hidroxifenilo (H), guaiacilo (G) e seringilo (S) conforme possuem nenhum, um ou dois grupos

metoxilo. Estas unidades dão origem a diversos tipos de lenhina, conforme se pode observar na Figura 4. A existência destas subunidades depende do tipo de planta sendo as gramíneas compostas pelos três tipos de lenhina com predominância de hidroxifenilo, as madeiras de folhosas por lenhinas do tipo guaiacilo e seringilo, enquanto as resinosas são compostas por principalmente por lenhina do tipo guaiacilo (Anwar et al., 2014; Carvalho, 1999).

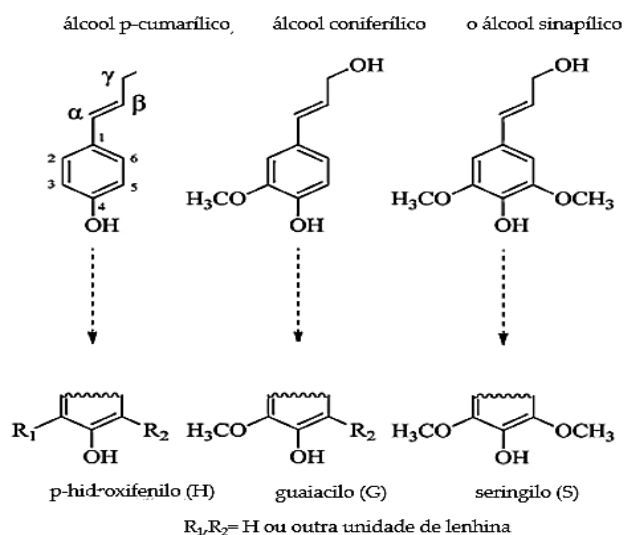


Figura 4 - Unidades precursoras principais e estruturas correspondentes nos polímeros de lenhina (adaptado de Laurichesse & Avérous, 2013).

A forma como as unidades precursoras se combinam é bastante heterogênea existindo ligações do tipo alquilo-alquilo ou alquilo-arilo tanto na posição α como na posição β originando ligações éter tais como β -O-4 e α -O-4, ligações carbono-carbono, nomeadamente β - β , β -5 e β -1, podendo ainda formar-se ligações 4-O-5 e 5-5, sendo, no entanto, as ligações β -O-4 as mais frequentes representando cerca de 50% das ligações existentes (Auxenfans et al., 2017; Laurichesse & Avérous, 2013). Na Figura 5 é possível observar as possíveis ligações numa estrutura típica de lenhina de resinosas (*softwood*).

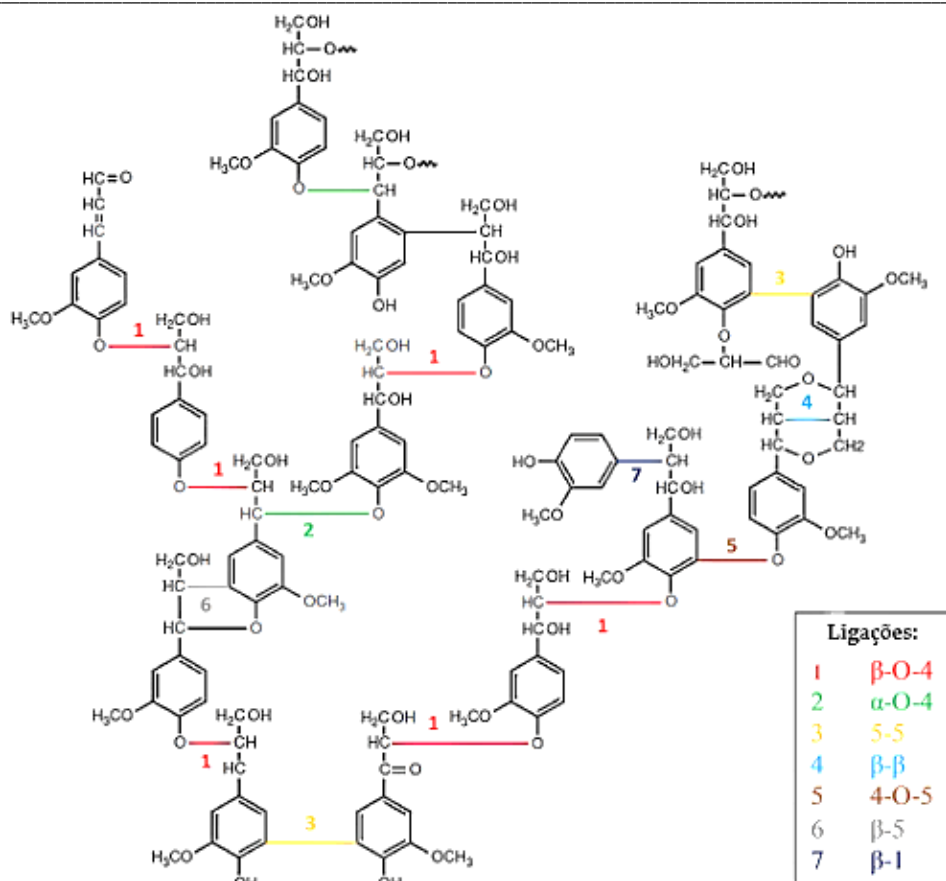


Figura 5 – Exemplo da estrutura da lenhina de uma *softwood* (adaptado de Laurichesse & Avérous, 2013).

Toda esta heterogeneidade de ligações e a sua frequência, para além de serem responsáveis pela estrutura tridimensional e amorfa desta macromolécula, conferem rigidez à parede celular e tornam a lenhina impermeável, fazendo com que se torne resistente à degradação química e biológica, o que influencia a sua reatividade química no processo de deslenhificação. Por exemplo, as gramíneas e a madeira de folhosas são mais fáceis de deslenhificar do que a madeira de resinosas, pois neste tipo de madeira, a lenhina predominante é do tipo guaiacilo que apresenta a posição C5 livre para a formação de ligações cruzadas carbono-carbono e, assim, torna a estrutura mais condensada e dificulta a remoção da lenhina (Abraham et al., 2016; Carrillo-Nieves et al., 2014; Carvalho 1999).

2.1.4. Complexos Lenhina-Carbohidratos (LCCs- *Lignin-Carbohydrate Complexes*)

Vários estudos apontam a existência de ligações covalentes entre a lenhina e os polissacarídeos. Estas ligações são designadas complexos lenhina-carbohidratos, LCCs, as quais têm origem na biossíntese da lenhina podendo ainda ser formadas durante o processo de cozimento, pelo que também são encontradas nas pastas químicas (Buranov & Mazza, 2008; He et al., 2008; You et al., 2015).

Pesquisas recentes mostraram que os LCC das gramíneas são estruturalmente diferentes daqueles que se encontram nas espécies madeireiras, devido à incorporação de hidroxicinamatos (ácido ferúlico e ácido p-cumárico) na parede das células. O ácido ferúlico encontra-se ligado aos polissacarídeos através de ligações éster e ligado à lenhina por ligações éter formando complexos lenhina-ferulatos-polissacarídeos (LFP), Figura 6 (You et al., 2015).

O entendimento destas ligações é de extrema importância, uma vez que dificultam a remoção da lenhina, consomem reagentes e promovem a instabilidade da brancura nas pastas. Apesar do conhecimento sobre estas ligações não ser completo, as ligações propostas mais comuns são as ligações éster-benzilo, éter-benzilo e fenilo-glicosídicas (Figura 6) (He et al., 2013; Choi et al., 2007; Santos et al., 2013). Como se pode identificar na mesma figura, o local de ligação principal da lenhina aos hidratos de carbono é a posição α , podendo também ocorrer a ligação na posição C4 dos anéis de benzeno (Buranov & Mazza, 2008).

Ao contrário das ligações éster-benzilo, que são instáveis em meio alcalino, as ligações éter-benzilo são resistentes nas mesmas condições, o que torna o processo de deslenhificação mais difícil. A remoção de lenhina é ainda mais dificultada devido à formação de novas ligações éter-benzilo nos processos de cozimento alcalino (Choi et al., 2007; You et al., 2015).

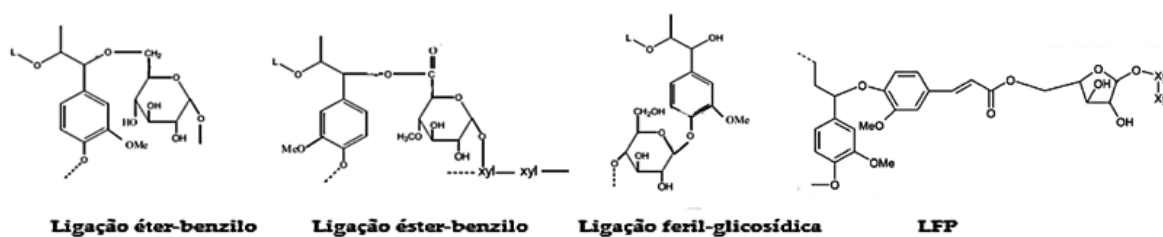


Figura 6 - LCCs mais comuns (adaptado de Lawoko, 2013) e LFP numa gramínea (adaptado de Buranov & Mazza, 2008).

2.1.5. Substâncias de baixo peso molecular: Extratáveis e Cinzas

Além dos componentes principais a biomassa é também composta, numa pequena percentagem, por uma série de substâncias de baixo peso molecular. Estas substâncias pertencem a classes muito diferentes quanto à sua composição, dividindo-se de uma forma mais simples, em substâncias orgânicas e inorgânicas, ou, mais comumente, extratáveis e cinzas, respetivamente. Tal como as substâncias apresentadas anteriormente, a quantidade e a composição variam de espécie para espécie e outros fatores como a idade, proveniência e localização na árvore (Fengel & Wegener, 1984).

Os extratáveis são compostos não estruturais da biomassa lenhocelulósica que, de acordo com o seu carácter hidrofílico ou lipofílico, podem ser extraídos através de água ou solventes orgânicos. Existe uma grande variedade de extratáveis isolados e identificados em vários tipos de biomassa, de entre os quais, triterpenos, esteróis, ácidos gordos esterificados com glicerol, ceras, ácidos e álcoois gordos livres, compostos polifenólicos, aminoácidos, pectinas, amidos e açúcares simples. Devido à sua solubilidade, a elevada quantidade de extratáveis pode aumentar o consumo de reagentes líquidos no pré-tratamento e dar origem a pastas com rendimentos mais baixos, podendo ainda dificultar a etapa do branqueamento devido à sua reacção com a lenhina, diminuindo a sua reactividade (Sjöström, 1993).

As cinzas encontram-se maioritariamente depositadas na parede e lúmen das células, em quantidades inferiores a 1%. Estas substâncias minerais são essencialmente constituídas por sulfatos, fosfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, potássio ou magnésio. Apesar de serem essenciais no crescimento da biomassa, as cinzas são prejudiciais na obtenção de pasta de elevada brancura (Sjöström, 1993).

2.1.6. Ultra-estrutura

A parede celular das fibras é formada por um sistema coeso e ordenado resultante da associação dos vários componentes químicos que constituem a biomassa lenhocelulósica. À organização interna da parede das células dá-se a designação de “ultra-estrutura”, sendo a sua compreensão muito importante para perceber os comportamentos de deslenhificação (Agarwal, 2006; Carvalho, 1999).

Já foi referido que através das ligações de hidrogénio, as cadeias de celulose se agrupam e unem para formar as microfibrilas, as quais, por sua vez, se agregam em fibrilas cujos conjuntos formam as paredes das células, Figura 7. O interior das células é oco, designando-se por lúmen (Sjöström, 1993).

A parede celular está organizada em várias camadas, cada uma com funções específicas e diferenciadas. Esta é composta pela parede primária (P), constituída por celulose, hemiceluloses, pectina e proteína, completamente embebidas em lenhina, e pela parede secundária (S) que se forma no lado interior da parede primária após a expansão celular, subdividindo-se em camada externa, S1, camada intermédia, S2, e camada interna, S3. Na Figura 8 é possível observar a distribuição destas camadas na parede celular, assim como a lamela média, LM, que difere na estrutura, sendo uma camada lenhificada, que preenche o espaço intercelular estabelecendo ligações entre as várias células. Dentro das próprias camadas é possível verificar que as microfibrilas apresentam orientações diferenciadas, sendo a camada S2 a mais relevante uma vez que apresenta maior espessura, possui as microfibrilas com maior orientação e alinhamento mais próximo do eixo da fibra, o que lhes confere propriedades de tração e rigidez importantes (Agarwal, 2006; Sjöström, 1993; Xu et al., 2013).

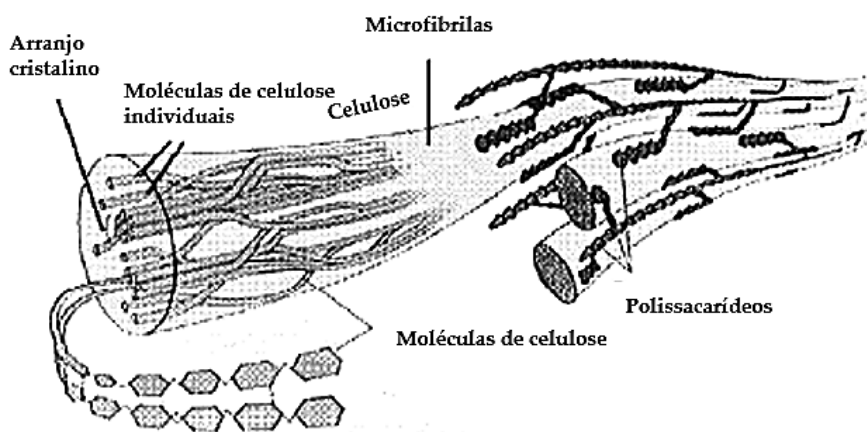


Figura 7 - Representação esquemática da estrutura microscópica e submicroscópica da fibra de celulose (adaptado de Carlmark, 2002).

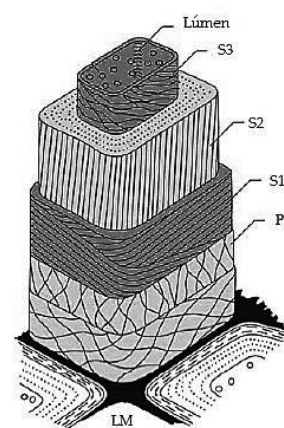


Figura 8 - Representação esquemática da "ultra-estrutura" da biomassa lenhocelulósica (adaptado de Agarwal, 2006).

2.2. Matérias-primas

2.2.1. Cepos de pinheiro

A espécie de pinheiro em estudo é a *Pinus pinaster*, geralmente conhecida como pinheiro-bravo. Esta espécie representa 23% da ocupação florestal com cerca de 714 mil hectares, sendo a conífera mais abundante e constituindo a terceira espécie dominante em Portugal. A área de pinhal português tem vindo a diminuir nos últimos anos, em maioria, devido a incêndios, pragas e falta de gestão que resultam no seu abandono e substituição por outras espécies arbóreas, como o eucalipto (DGRF; Green Savers; Figueiredo et al., 2014).

O pinheiro-bravo representa 46% do volume de negócios gerados pelas indústrias da Fileira Florestal e representa 37% das suas exportações. Em 2015, o consumo da madeira ascendeu a 4.4 Mm³, repartidas por várias aplicações, sendo os maiores consumidores as indústrias de serrações e *pellets* (Centro Pinus). Na Figura 9 pode observar-se o uso da madeira de pinheiro por consumidores. Outras aplicações desta espécie são a sua utilização na produção de resina, na arborização de baldios e dunas, e ainda na medicina tradicional (Figueiredo et al., 2014). O uso da madeira de pinheiro na indústria da pasta e do papel constitui cerca de 14% do seu uso final. Esta espécie é bastante relevante neste sector, uma vez que constituiu a única fonte de fibra longa no fabrico de pasta *Kraft* não branqueada em Portugal (Figueiredo et al., 2014). A produção de pasta crua a partir de pinheiro é de cerca de 166 000 toneladas/ano, representando esta 6% da produção total de pasta (pinheiro e eucalipto) (Celpa, 2016). Atualmente, a única consumidora de pinheiro bravo para o uso de fibra longa é a unidade industrial Europa&c Kraft Viana que transforma esta matéria-prima em papel destinado à indústria de embalagem, sobretudo para cartão canelado.

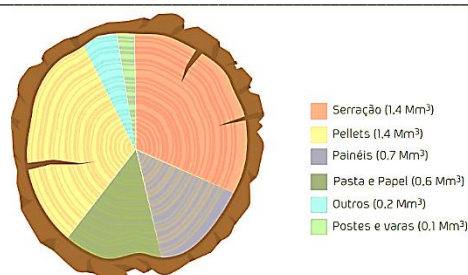


Figura 9 - Uso da madeira de pinheiro por consumidores (adaptado de Centro Pinus).

Os cepos constituem a base da árvore que inclui a parte remanescente do tronco e as raízes que permanecem no solo após o abate, representando cerca de 25% da biomassa total da árvore (Tran et al., 2013). A composição química desta parte da árvore não tem sido estudada extensivamente, sendo escassos os estudos que lhe são dedicados. Sabe-se que a sua composição típica é caracterizada por apresentar maior teor de extratáveis e lenhina, sendo, no entanto, mais pobre em polissacarídeos (Gominho et al., 2012). Apesar de não se ter encontrado nenhum estudo relativo à espécie *Pinus pinaster*, a composição típica de cepos de pinheiro escocês pode ser observada na Tabela 2.

A remoção do cepo faz-se no fim da exploração comercial do pinheiro para os povoamentos serem reconvertidos, facilitando as operações de preparação de terreno na regeneração da área de cultivo. Se antes os cepos eram apenas destroçados e incorporados no solo, hoje em dia, este tipo de biomassa já é utilizado em centrais térmicas, na produção de calor e energia (InfoTecnica.46, 2016). Este resíduo florestal torna-se interessante pela sua composição, que, apesar de apresentar menores teores de celulose em relação a outras partes da árvore poderá vir a ser utilizado na produção de fibras de celulose como forma de valorização e aplicação do conceito de biorefinaria.

Tabela 2 - Composição química de cepos de pinheiro presentes na literatura.

Espécie	Composição mássica (% , em base seca)				Referência
	Hidratos de Carbono (Hemiceluloses + Celulose)	Lenhina	Cinzas	Extratáveis	
	64.6	19.5	-	18.7	Räisänen & Athanassiadis (2013)
<i>Pinus sylvestris</i> L	64.0	19.0	-	19.0	Backlund (2014)
	-	27 - 29	-	2 - 19	Eriksson et al. (2012)

2.2.2. Palha de arroz

A palha de arroz é um resíduo da cultura do arroz sendo um dos resíduos lenhocelulósicos mais abundantes e menos valorizado no mundo. A sua abundância reflete-se na quantidade gerada por cada quilograma de grão de arroz colhido; assim, por cada quilo colhido, obtêm-se entre 1 a 1.5 quilogramas de palha (Abraham et al., 2016; Binod et al., 2010).

A Ásia é o maior produtor de arroz da espécie *Oryza sativa* L (espécie mais comum), representando 91% da produção total, sendo apenas 1% repartido entre a Europa e a Oceânia. A nível Europeu, Portugal ocupa a quarta posição com uma área de 29 mil hectares, e uma produção de cerca de 169 mil toneladas (Abraham et al., 2016; INE, 2016). Atualmente não há legislação nacional para a gestão residual da palha de arroz, consistindo num resíduo não perigoso. A palha de arroz é maioritariamente queimada a céu aberto, utilizada como alimentação e cama para gado, e, uma pequena parte, em artesanato. Apesar da queima da palha nos próprios campos tornar as cinzas resultantes numa fonte de nutrientes para a sementeira do ciclo seguinte, esta provoca a emissão de GEE, hidrocarbonetos e partículas que causam a poluição do ar e afetam a saúde pública, sendo de grande interesse o estudo de alternativas, nomeadamente a sua valorização. Na Tabela 3 são apresentados vários valores típicos da sua composição, segundo vários autores (Abraham et al., 2016; Binod et al., 2010; Singh et al., 2016).

Tabela 3 - Composição química da palha de arroz segundo vários autores.

Composição mássica (% , em base seca)				Referência
Hidratos de Carbono (Hemiceluloses + Celulose)	Lenhina	Cinzas	Extratáveis	
64.3	15.3	-	-	Amnuaycheewa et al. (2016)
59.1	17.5	11.3	14.0	Castro et al. (2016)
55.0	25.3	10.5	-	Chang et al. (2011)
57.8	19.8	14.1	6.7	Harun et al., (2013)
57.5	18.3	-	-	Hou et al. (2012)
60.2	16.2	-	-	Zhu et al. (2015)

2.3. Obtenção de pasta de celulose

A obtenção de pasta passa pela individualização das fibras lenhocelulósicas; para isso, a biomassa lenhocelulósica deve ser sujeita a tratamentos que tenham a capacidade de alterar a sua estrutura complexa e separar cada um dos seus componentes de uma forma seletiva (Jiang et al., 2011; Kaur et al., 2017). A representação esquemática do efeito dos tratamentos aplicados à biomassa é ilustrado na Figura 10.

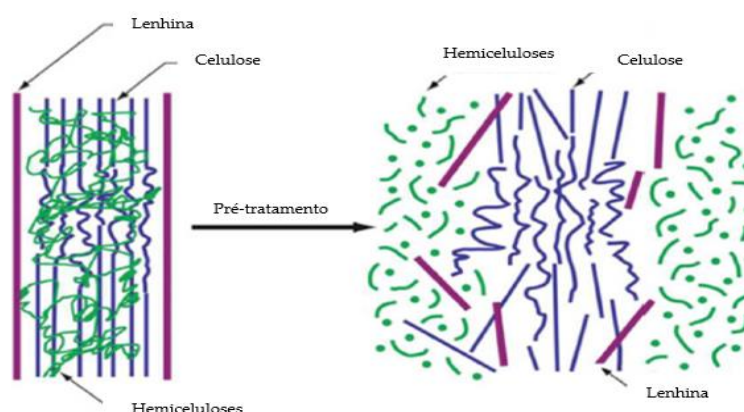


Figura 10 - Representação esquemática do efeito dos tratamentos à biomassa lenhocelulósica (adaptado de Kumar & Wyman, 2009).

2.3.1. Tratamentos para obtenção de pasta

Os tratamentos utilizados na produção de pasta são geralmente classificados em químicos, mecânicos ou químico-mecânicos (Kaur et al., 2017).

Na indústria, mais de 70% das pastas são obtidas por processos químicos, seguido dos mecânicos e dos químico-mecânicos (Carvalho, 1999). No entanto, nos últimos anos, tem-se procurado o desenvolvimento de técnicas que visam diminuir o uso de produtos químicos, assim como as necessidades energéticas e os impactos ambientais gerados pela formação de subprodutos e resíduos.

Tratamentos químicos

Nos tratamentos químicos promove-se a degradação da lenhina através de licores (soluções ácidas ou alcalinas), temperatura e pressão elevada, sendo estes processos

geralmente designados de cozimento. Apesar de se selecionarem reagentes específicos à deslenhificação, há sempre uma parte dos restantes constituintes que são também degradados, sendo estes processos responsáveis por rendimentos entre 40 e 60% (Carvalho, 1999).

➤ **Tratamento ao sulfito**

Os processos ao sulfito são processos ácidos que se baseiam no uso de iões sulfito (SO_3^{2-}) ou bissulfito (HSO_3^-) na presença de uma base catiónica ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , NH_4OH ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$) para dissolver a lenhina, através, principalmente, da quebra das ligações α -O-4, sendo mais utilizado o hidróxido de magnésio devido ao seu fácil sistema de recuperação. Existem quatro variações deste método, nomeadamente o processo ácido (pH =1-2), o bissulfito (pH=3-5), o neutro (pH=5-7) e o alcalino (pH =9-13) (Kun & Pukánszky, 2017).

Este método tem a vantagem de produzir pastas mais claras, facilitando o seu posterior branqueamento; no entanto não pode ser aplicado a todo o tipo de matéria-prima, sendo desadequada a sua aplicação a madeira de resinosas, devido aos elevados tempos de cozimento. A grande desvantagem reside no facto de produzir dióxido de enxofre que, quando emitido para o ar, é responsável pelas chuvas ácidas (Carvalho 1999; Sixta 2006).

➤ **Tratamento à soda**

O processo à soda é um processo alcalino e foi a primeira metodologia utilizada na obtenção de pasta de celulose. Este método utiliza o NaOH na deslenhificação da biomassa lenhocelulósica, que é responsável pelo ataque às estruturas fenólicas e não fenólicas da lenhina (Kun & Pukánszky, 2017). As principais reações que ocorrem em meio alcalino, nomeadamente, as que envolvem as ligações éter α -O-4 e éter β -O-4, serão analisadas mais detalhadamente no Anexo I.

O processo à soda é um método alternativo de produção de pasta isento de enxofre. No entanto, ao combinar altas cargas alcalinas com elevadas temperaturas, o grau de polimerização da celulose é menor do que nos processos que incluem enxofre. Apesar de ter sido muito usado como primeira técnica em vários tipos de madeira, atualmente usa-se apenas na produção de pasta a partir de palhas e outros resíduos não madeireiros, sendo um método agressivo para as madeiras de folhosas e resinosas devido aos elevados tempos de cozimento, que conduzem à degradação dos polissacarídeos. Por estas razões, este método tem vindo a

ser substituído pelo processo "Kraft" (Biermann, 1996; Carvalho 1999). Uma outra forma de melhorar a qualidade da pasta é adicionar aditivos (cozimento modificado). A antraquinona, AQ, é considerado um aditivo efectivo no cozimento alcalino, ao aumentar a velocidade de deslenhificação e o rendimento. Este aditivo funciona como um catalisador *redox* ao transferir elétrons dos polissacarídeos para estruturas intermédias que degradam a lenhina (Almeida & Gomide 2015).

No presente trabalho utilizou-se NaOH.

➤ **Tratamento ao sulfato, Kraft**

O processo ao sulfato é o processo mais comum na obtenção de pastas químicas e à semelhança do processo à soda, tem como principal agente de deslenhificação o NaOH, contando com a adição de Na₂S numa proporção de 75% e 25% respetivamente.

Comparativamente ao processo à soda, este apresenta melhores rendimentos pois o Na₂S é seletivo, podendo usar-se condições de cozimento menos drásticas que permitem a remoção da lenhina sem haver demasiada degradação dos polissacarídeos, o que aporta pastas de melhor qualidade (Kun & Pukánszky, 2017). Este método é aplicável a vários tipos de biomassa lenhocelulósica, o que constitui uma grande vantagem, e permite também a recuperação dos reagentes. A grande desvantagem, deste processo, está associada aos compostos da redução do enxofre que são tóxicos e têm odor desagradável (mercaptanos e gás sulfídrico) e ainda aos elevados custos de investimento (Kun & Pukánszky, 2017).

As pastas obtidas neste método apresentam menor teor de brancura que as obtidas pelos processos ao sulfito.

➤ **Organosolv**

O processo *organosolv* é um método promissor que envolve a adição de solventes orgânicos, como o etanol, o metanol e a acetona (ponto de ebulição baixo) ou o etilenoglicol e a etanolamina (ponto de ebulição elevado). O processo envolve a mistura da matéria a tratar com os solventes orgânicos e água, sendo aquecidos entre 150°C e 200°C, dependendo do tipo de biomassa e pode envolver a adição de catalisadores orgânicos ou inorgânicos como HCl, H₂SO₄ ou C₇H₆O₃ (ácido salicílico) (Kun & Pukánszky, 2017).

As reações que acontecem neste processo são, principalmente, a quebra de ligações glicosídicas facilmente hidrolisáveis, algumas ligações éter e alguns LCC's.

Este método apresenta a grande vantagem de extrair a lenhina com elevada qualidade (menos alterada quimicamente), conseguindo-se a sua recuperação como sub-produto, o que representa uma mais-valia deste método pois permite que a lenhina possa ser utilizada em aplicações de valor acrescentado. Outra vantagem do processo é o facto de poder operar à pressão atmosférica quando se utilizam os solventes com pontos de ebulição mais elevados, já acima mencionados. Por outro lado, a principal desvantagem é o preço dos solventes utilizados, podendo ser diminuído através da sua reciclagem e regeneração (Kaur et al., 2017).

Tratamentos mecânicos

Nos tratamentos mecânicos, a biomassa é exclusivamente sujeita a energia mecânica, não sofrendo ação de qualquer agente químico na individualização das fibras.

➤ Tratamento puramente mecânico (PM)

Neste tratamento a matéria-prima, principalmente coníferas, é sujeita a fortes tensões de corte contra um rolo giratório com superfície abrasiva que permite a obtenção de uma pasta fibrosa (pasta mecânica). Nesta pasta, de elevado rendimento (93 a 98%) as fibras não se encontram completamente separadas, apresentando uma mistura de fibras individualizadas, feixes de fibras e fibras danificadas (Biermann, 1996; Carvalho, 1999).

O **tratamento TMP** é uma melhoria dos tratamentos PM, e consiste na obtenção de pasta por processos termo-mecânicos, em que se consegue pasta de melhor qualidade através da adição de vapor de água a temperaturas elevadas, que permite amolecer o material lenhocelulósico. O vapor de água dissolve alguns componentes da biomassa, embora os principais componentes permaneçam inalterados fazendo com que o rendimento das pastas obtidas com este tratamento seja um pouco menor (91 a 95%) do que o das pastas obtidas com o tratamento puramente mecânico. Este método apresenta uma variação, que consiste num pré-tratamento químico resultando pastas químico-termomecânicas (CTMP) (Bajpai, 2012; Biermann, 1996; Carvalho, 1999; Sixta, 2006).

Os processos mecânicos caracterizam-se pelo elevado consumo de energia e por danificarem as fibras, o que resulta numa pasta que, apesar de barata, dá origem a papel com pouca resistência (Bajpai, 2012, Ferreira, 2000).

Tratamentos químico-mecânicos

Este tipo de pré-tratamentos, envolve a combinação de métodos físicos e químicos que têm vindo a ser otimizados para biomassas de diferentes origens.

➤ Explosão a vapor

A explosão a vapor, catalisada ou não, é um dos métodos físico-químicos mais usados no pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica. Neste método a biomassa é exposta a vapor de alta pressão (20-50 bar) e temperatura elevada (entre 160 e 260°C) durante um período de tempo que pode ir de alguns segundos até vários minutos, sendo de seguida, subitamente despressurizada até pressão atmosférica, provocando uma explosão na biomassa, que promove a rutura dos componentes estruturais e a libertação das hemiceluloses hidrolisadas no processo. Este processo é também uma autohidrólise, uma vez que as hemiceluloses são hidrolisadas pelo ácido acético produzido pelos seus próprios grupos acetilo (Capolupo & Faraco, 2016; Kumar & Sharma, 2017). O desempenho deste método depende da temperatura, do tempo de residência, do tamanho da partícula e do seu teor de humidade. A sua eficácia pode ser aumentada com a adição de catalisadores como o H₂SO₄ (Kumar & Sharma, 2017; Sun & Cheng, 2002).

As principais vantagens desta técnica incluem as baixas necessidades energéticas, impacte ambiental diminuto, elevada eficácia para diversos tipos de biomassa (*hardwoods*, *softwoods*, resíduos agrícolas e florestais), a ausência de necessidade de reciclagem e da adição de químicos para além do catalisador. Por outro lado, a aplicação da explosão a vapor com recurso a catalisadores, tem como desvantagem a utilização de materiais de construção mais resistentes à corrosão, sendo também necessário o tratamento de efluentes (Capolupo & Faraco, 2016; Kumar & Sharma, 2017).

➤ **Água líquida sobreaquecida, LHW (*Liquid Hot Water*)**

A água líquida sobreaquecida é um método muito similar à explosão a vapor, mas em vez de vapor usa-se água a temperatura elevada (150-240°C), sendo necessária alta pressão (mais de 50 bar) para manter a água no estado líquido. Neste método a água penetra na biomassa, mantendo-se desde alguns segundos até algumas horas, solubilizando até cerca de 80% das hemiceluloses. Promove, simultaneamente, a alteração da matriz lenhocelulósica, removendo entre 35 a 60% da lenhina e tornando a celulose mais acessível (Kun & Pukánszky, 2017).

Este método é atrativo na medida em que não requer a adição de produtos químicos ou catalisadores, mas ao contrário da explosão a vapor, esta técnica apresenta elevada necessidade energética devido à pressão de operação e à grande quantidade de água envolvida no processo (Brodeur et al., 2011).

2.3.2. Reações da lenhina em meio alcalino

Uma vez que os tratamentos aplicados ao longo deste trabalho foram essencialmente de carácter alcalino, são abordadas no Anexo I as principais reações da lenhina em condições básicas. A lenhina nativa sofre várias alterações ao longo do cozimento, e a estrutura da lenhina residual (lenhina que permanece no final do cozimento) depende muito do grau de deslenhificação e das condições utilizadas no processo. Em geral, na lenhina residual encontram-se ligações do tipo β -O-4, alguns LCC's, e estruturas condensadas (5-5', β -5, 4-O-5). Os grupos fenólicos libertados, na quebra de várias ligações, são determinantes na reatividade da lenhina, e aumentam a sua solubilidade. De salientar que o teor de grupos fenólicos livres na lenhina dissolvida é superior em comparação com a lenhina residual (Ek et., 2009; Sixta, 2006).

2.3.3. Reações dos polissacarídeos em meio alcalino

Ao longo do tratamento alcalino, para além do objetivo principal, que como se sabe é a deslenhificação, ocorrem também reações indesejáveis que degradam os polissacarídeos (celulose e hemiceluloses). A reatividade dos polissacarídeos depende fortemente das suas

características estruturais, como a morfologia, grau de polimerização e cristalinidade. Assim, as hemiceluloses são mais suscetíveis de ataque químico, uma vez que apresentam um grau de polimerização muito menor que a celulose, e apresentam estrutura amorfa. As reações de degradação diminuem a seletividade do tratamento, resultando na formação de compostos de baixo peso molecular solúveis e, conseqüentemente, num decréscimo do rendimento, sendo que a maior perda acontece, geralmente, no início do cozimento.

No Anexo I estão apresentadas as principais reações que resultam na degradação dos polissacarídeos.

2.4. Branqueamento

No final dos pré-tratamentos a pasta obtida apresenta pequenas quantidades de lenhina (lenhina residual), o que, juntamente com os grupos cromóforos, lhe atribui uma cor bastante acentuada. A cor escura da pasta crua não é desejável para aplicações em que se pretende um elevado grau de brancura, como é o caso de papéis de impressão e escrita, pelo que se torna necessário branquear a pasta. O branqueamento permite ainda a remoção de parte da lenhina residual (Dence & Reeve, 1996; Ek et al., 2009).

O branqueamento é o tratamento químico que branqueia as pastas através da remoção dos grupos cromóforos e da lenhina residual, utilizando reagentes mais específicos para oxidarem a lenhina residual, degradando o mínimo possível os polissacarídeos (Dence & Reeve, 1996). Devido à sua natureza diversa, os grupos cromóforos das pastas apresentam reatividades químicas diferentes, o que não permite que se removam apenas numa etapa de branqueamento sem degradar os polissacarídeos. Por isso, o branqueamento consiste num processo multi-estágios onde a aplicação de baixas quantidades de reagentes em estágios consecutivos, intercalados com lavagens e extrações alcalinas, permite brancuras mais elevadas assim como processos mais eficientes e económicos (Carvalho, 1999, Bajpai, 2012). A brancura é, segundo a *International Organisation for Standardisation* (ISO), definida como a medida da refletância de uma amostra quando se faz incidir um feixe de luz azul monocromático para um comprimento de onda de 457 nm (Sixta et al., 2006).

Nas sequências de branqueamento, o primeiro estágio é, ainda, uma etapa de deslenhificação onde a maior parte da lenhina residual é removida, sendo apenas os estágios

seguintes os que contribuem efetivamente para o branqueamento propriamente dito. Uma sequência de branqueamento pode ser constituída entre 3 a 7 estágios usando uma diversidade de reagentes (Carvalho, 1999).

Reagentes Químicos e Sequências de Branqueamento

Os principais reagentes químicos utilizados nas sequências de branqueamento são o cloro, o dióxido de cloro, o hipoclorito, o peróxido de hidrogénio, o oxigénio, o ozono, o hidróxido de sódio (nas extrações alcalinas) e ainda, enzimas (xilanases) e agentes complexantes (p.e. EDTA e DTPA) (Carvalho, 1999). Embora a maior parte destes reagentes tenha poder deslenhificante e torne a pasta mais branca através da remoção da lenhina, alguns deles servem de complemento à oxidação, tendo apenas a função de branquear a lenhina, através da conversão e estabilização dos grupos cromóforos, sem ocorrer remoção da lenhina. Assim, em cada estágio, os reagentes são usados conforme o seu objetivo de atuação. Na Tabela 4, apresentam-se os principais agentes de branqueamento e no Anexo I as reações típicas. A escolha da melhor sequência de branqueamento não deve simplesmente ter em conta as características finais desejadas, devendo-se também analisar os custos energéticos, de investimento, e dos reagentes, assim como o seu impacte ambiental.

As sequências de branqueamento evoluíram bastante nas últimas três décadas, principalmente no que diz respeito ao uso de sequências à base de cloro, Cl_2 , que apesar de proporcionar elevados níveis de brancura liberta compostos organoclorados (AOX), muito prejudiciais à saúde humana e ambiental. De forma a contornar essa problemática foram criadas sequências ECF (*Elemental Chlorine Free*) e TCF (*Totally Chlorine Free*). Nas sequências ECF utilizam-se compostos como o dióxido de cloro, ClO_2 , enquanto nas sequências TCF há ausência total de compostos à base de cloro, utilizando-se, como alternativa, oxigénio, peróxido de hidrogénio, ozono ou perácidos. Nos últimos anos, tem-se falado em sequências ECF-*light* que apenas empregam uma carga muito pequena de compostos à base de cloro, tratando-se basicamente de uma sequência TCF, à qual se acrescenta um estágio de dióxido de cloro, que permite aumentar a brancura sem degradar os polissacarídeos em demasia. Atualmente, a aplicação de sequências deste tipo, ECF-*light*, é considerada a melhor técnica disponível (Fillat et al., 2010; Germer et al., 2012; Requejo et al., 2012; Seo & Kim, 2015).

Neste trabalho, para além do dióxido de cloro também se utilizou o clorito de sódio como um agente de branqueamento à base de cloro.

Tabela 4 - Principais agentes de branqueamento, respetivas nomenclaturas e características.

Designação do estágio	Agente de branqueamento	Reação perante a lenhina	Tipo e local da reação	Desvantagens	Vantagens
C	Cloro (Cl ₂)	Oxidação e cloração	Eletrofílica/ estruturas oleofílicas, aromáticas; HexA	Produção elevada de AOX; corrosivo	Eficiente; económico
D	Dióxido de Cloro (ClO ₂)	Oxidação, descoloração e solubilização	Eletrofílica/ grupos fenólicos livres; ligações duplas; HexA	Produção de AOX; preparado <i>in situ</i> ; corrosivo	Atinge elevada brançura sem perda de resistência
H	Hipoclorito (NaClO)	Oxidação, descoloração e solubilização	Nucleofílica/grupos carbonilo; ligações duplas conjugadas	Perda de resistência da pasta	Fácil produção e utilização; baixo custo
P	Peróxido de Hidrogénio (H ₂ O ₂)	Oxidação e descoloração	Nucleofílica/grupos carbonilo; ligações duplas conjugadas	Custo elevado; perda de resistência da pasta na presença de metais	Fácil utilização; baixo custo de capital
Paa	Ácido Peracético (CH ₃ COOOH)	Oxidação e descoloração	Eletrofílica/Nucleofílica/grupos carbonilo; ligações duplas conjugadas	Elevado custo de produção; perda de resistência da pasta	Eficiente
O	Oxigénio (O ₂)	Oxidação e solubilização	Eletrofílica/ grupos fenólicos livres; ligações duplas	Elevado custo de capital; perda de resistência da pasta na presença de metais	Baixo custo; efluentes limpos de cloretos
Z	Ozono (O ₃)	Oxidação, descoloração e solubilização	Eletrofílica/ estruturas oleofílicas, aromáticas; HexA	Caro; perda de resistência da pasta	Eficiente; efluente livre de cloretos

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta as matérias-primas utilizadas, assim como as metodologias empregues na sua caracterização, na obtenção da pasta e no seu respetivo branqueamento.

3.1. Materiais

A Figura 11 mostra as matérias-primas utilizadas neste trabalho: (a) cepos de pinheiro (CP), na forma de aparas, cedidas pela Central Termoelétrica de Biomassa das Terras de Santa Maria, Oliveira de Azeméis, na pessoa do Professor Carlos Alegria, e (b) palha de arroz originária do cultivo do arroz da região do Baixo Mondego.



Figura 11 - Fotografia das matérias-primas tal qual recebidas: a) aparas de cepos de pinheiro (CP) e b) palha de arroz (PA).

3.2. Caracterização química das matérias-primas

A caracterização química das matérias-primas em estudo teve por base o teor de sólidos, de cinzas, extratáveis, lenhina solúvel e insolúvel, assim como hidratos de carbono. Os procedimentos adotados na sua determinação basearam-se nas normas NREL/TP-510-42620, NREL/TP-510-42621, NREL/TP-510-42622, NREL/TP-510-42619, NREL/TP-510-42618 e TAPPI 204 cm que podem ser consultadas no Anexo II.

O efeito de algumas variáveis foi investigado, nomeadamente, a lavagem, o solvente de extração, o tamanho de partícula e o tempo de hidrólise ácida. As aparas de cepos de

pinheiro foram lavadas com água corrente para remover areias e terra; a lavagem da palha consistiu em passar a palha por água fria, de forma a não retirar compostos solúveis em água quente, mas apenas impurezas resultantes da sua colheita. Na quantificação do teor de extratáveis testou-se uma extração sequencial com água seguida de etanol, uma extração apenas com etanol e outra apenas com acetona. Na caracterização dos cepos de pinheiro, para além do tamanho definido nos protocolos (0.210-0.841 mm) utilizou-se também um tamanho de partícula de intervalo mais estreito (0.210-0.425 mm) e estudou-se o efeito da duração do tempo da 1ª etapa de hidrólise ácida (H_2SO_4 a 72%) entre 1 e 2 h.

A Figura 12 apresenta um esquema do procedimento experimental empregue na caracterização das matérias-primas.

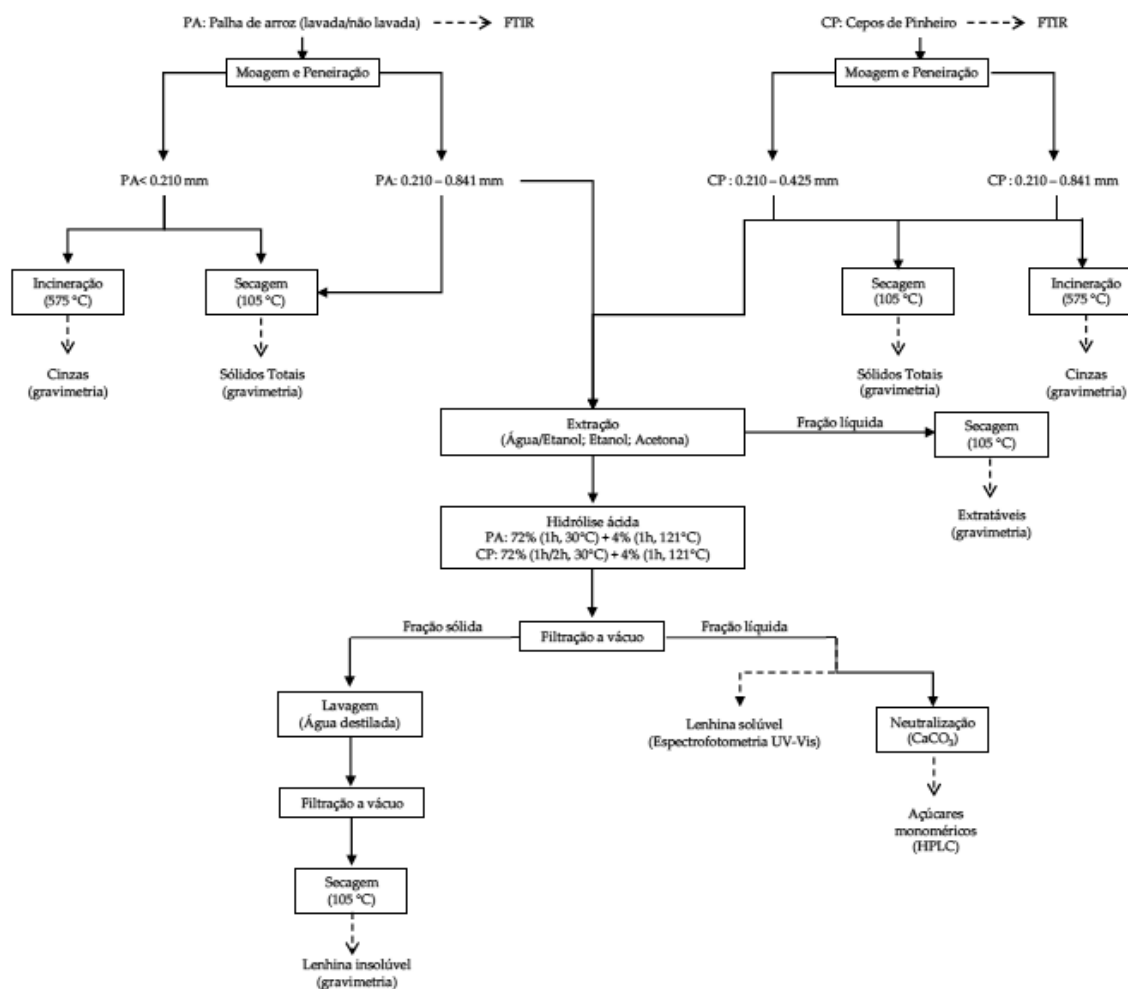


Figura 12 – Representação esquemática da metodologia experimental utilizada na caracterização química das matérias-primas.

3.3. Tratamentos aplicados à palha de arroz

A obtenção das pastas passou por tratamentos com o objetivo de individualizar as fibras de celulose, e por branqueamentos para remover a lenhina residual e aumentar a brancura das pastas obtidas. A palha (PA) foi tratada com NaOH e pelo processo *organosolv* tendo por base os trabalhos publicados Castro et al. (2016), Remli et al. (2014) e Lourenço et al. (2017).

No final de cada tratamento reservou-se a quantidade necessária para a caracterização das pastas obtidas.

3.3.1. Tratamento com NaOH

No tratamento com NaOH a palha foi previamente moída num moinho Restch (modelo 5657) e peneirada para se obter um tamanho de partícula entre 1 e 5.66 mm.

Com a palha moída, colocou-se a quantidade de solução necessária, para uma razão líquido/sólido de 30, em frascos de vidro. Numa fase inicial utilizaram-se 5 g de palha em base seca, e numa fase posterior, em escala maior, 30 g (PA-NG1). Os frascos foram colocados numa autoclave onde aconteceu a reação durante o tempo definido e a temperatura indicada na Tabela 5, onde são apresentadas as várias condições experimentais. A representação esquemática da metodologia adotada encontra-se na Figura 13.

Tabela 5 - Condições experimentais utilizadas no tratamento da palha de arroz (PA) com NaOH.

Ensaio	PA-N1	PA-NG1	PA-N2	PA-N3	PA-N4
Tamanho da partícula (mm)			1-5.66		
L/S			30		
Carga alcalina (%m/m)*		15	12	10	8
T (°C)		121	130	130	130
t (h)**		2	1	1	1

*- Carga – g NaOH/ 100 g_{PA}secas **- os tempos de aquecimento e arrefecimento da autoclave não são aqui contabilizados

No final do tratamento colocaram-se os frascos num banho de gelo para parar a reação. Depois de arrefecer, filtrou-se o conteúdo através de uma malha de 120 mesh. Diminuiu-se o pH da fração líquida (licor) até pH 5-6, com uma solução de HCl a 0.5 M, e filtrou-se com um

filtro de seringa de 0.2 μm para, posteriormente, ser analisado por HPLC na determinação dos açúcares monoméricos dissolvidos. As curvas de calibração que permitiram a identificação e quantificação dos açúcares podem ser consultadas no Anexo III. A palha tratada, fração sólida, foi lavada com água destilada até pH de 6.5, sendo de seguida prensada manualmente e guardada no frigorífico, para numa fase posterior ser sujeita a caracterização química e aos processos de branqueamento.

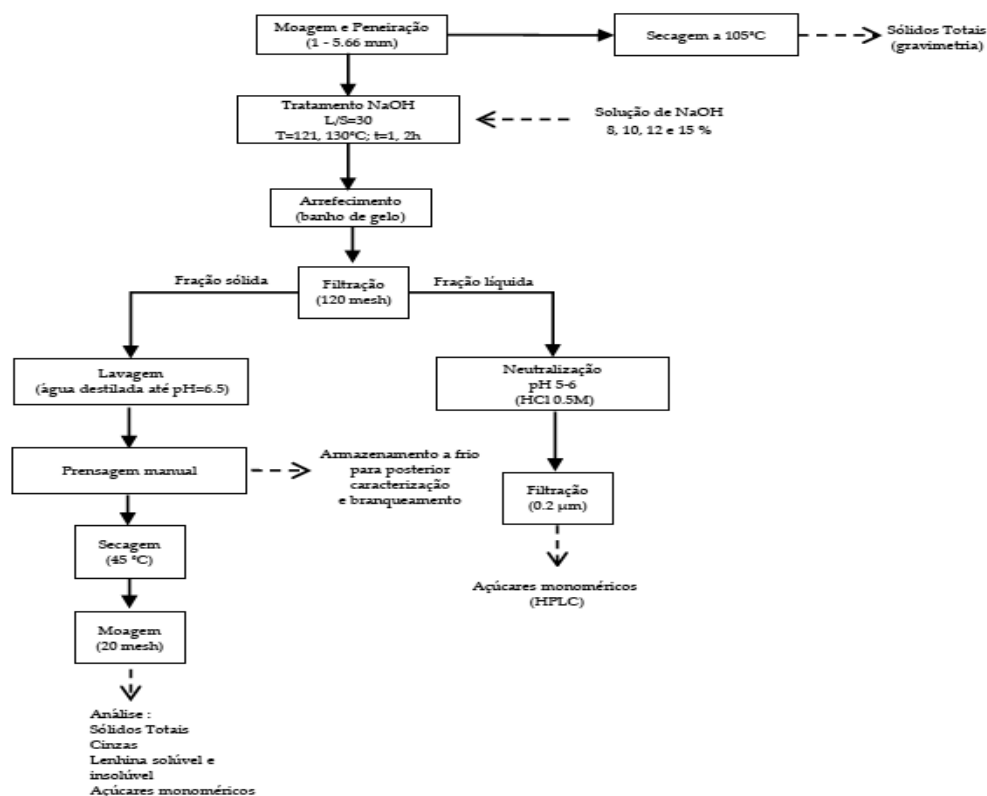


Figura 13 - Representação esquemática da metodologia adotada no tratamento com NaOH.

3.3.2. Tratamento *Organosolv*

O tratamento *organosolv* foi realizado nos Laboratórios do INIA (Madrid). Utilizou-se palha de arroz com 10 cm de comprimento. A razão L/S usada foi igual a 20, tendo-se utilizado 100 g de palha. O tratamento realizado teve a duração de 45 minutos, tendo a palha sido sujeita a uma solução aquosa com 30% (v/v) de etanol e 1% de H_2SO_4 . Realizaram-se 4 ensaios, onde se variou a temperatura de 130 a 190°C. As condições do pré-tratamento podem ser consultadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições de operação utilizadas no tratamento da palha de arroz (PA) pelo processo *organosolv*.

Ensaio	PA-EW1	PA-EW2	PA-EW3	PA-EW4
Tamanho partícula (cm)			10	
L/S			20	
m _{PA} , base seca (g)			100	
Etanol (%v/v)			30	
H ₂ SO ₄ (%v/v)			1	
t (min)			45	
T (°C)	130	150	170	190

3.4. Tratamentos aplicados às aparas de cepos de pinheiro

Para a individualização das fibras de celulose, as aparas de cepos de pinheiro (CP) foram sujeitas a *steam explosion*, seguido de *organosolv* e tratamento alcalino tendo por base os trabalhos publicados (Lourenço et al. (2017)). Uma outra amostra foi moída e tratada com NaOH. As pastas cruas foram depois sujeitas a diferentes tratamentos oxidativos para remover a lenhina residual e aumentar a brancura.

3.4.1. Tratamento com NaOH

Devido à diferença de estrutura óbvia entre as duas matérias-primas, tornou-se necessário testar condições diferentes no tratamento dos cepos de pinheiro (CP) com NaOH. Procedeu-se a uma moagem das aparas, seguida de peneiração, obtendo-se uma gama de partículas entre 0.210-0.425 mm. Testou-se uma L/S de 8. No sentido de tornar as condições mais agressivas, estabeleceu-se uma temperatura de 140°C e um tempo de reação de 3 h, tendo-se ainda aumentado a concentração de hidróxido de sódio. As várias condições experimentais encontram-se resumidas na Tabela 7.

No final do pré-tratamento seguiu-se o procedimento habitual de separação da fração líquida e sólida.

Tabela 7 - Condições operatórias utilizadas no tratamento das aparas de cepos de pinheiro (CP) com NaOH.

Ensaio	CP-N1	CP-N2
Tamanho da partícula (mm)	0.210-0.425	
L/S	8	8
Carga alcalina (%m/m)	20.0	24.8
T (°C)	140	140
t (h)	3	3

3.4.2. Tratamento Explosão a vapor, *Organosolv* e (NaOH+AQ)

Outro tratamento a que as aparas de cepos de pinheiro foram sujeitas ocorreu em 3 etapas, constituídas, primeiramente, por uma explosão a vapor, seguida de um tratamento *organosolv*, e por fim na aplicação de NaOH. As duas primeiras etapas deste tratamento foram realizadas nos Laboratórios do INIA (Madrid).

Antes de se iniciar o tratamento, as aparas de cepos de pinheiro foram peneiradas para se obter uma distribuição de tamanhos mais uniforme. Na primeira etapa, 500 g de aparas foram sujeitas a vapor a 8 kg/cm² a 190°C em duas etapas com a duração de 5 min cada. Das aparas tratadas com a explosão a vapor, 100 g seguiram para o tratamento *organosolv*, no qual foram tratados com uma solução de 30% de etanol a 170°C e L/S igual a 10. Nesta etapa realizaram-se vários ensaios onde se fez variar o tempo de reação. No final do tratamento *organosolv* selecionou-se uma amostra do ensaio com as condições mais agressivas, (CP-EW3, a qual foi moída antes de ser aplicado um tratamento alcalino com uma carga de 50 g/L de NaOH e 0.2% de antraquinona, que teve como objetivo aumentar a seletividade da deslenhificação. O ensaio de tratamento alcalino foi realizado num reator Parr com 1L de capacidade. As condições de operação utilizadas ao longo das 3 etapas do tratamento podem ser consultadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Condições operatórias utilizadas nos pré-tratamentos com explosão a vapor, *organosolv* e no tratamento alcalino das aparas cepos de pinheiro.

Ensaio	CP-EW1	CP-EW2	CP-EW3
Explosão a vapor			
Tamanho partícula		Aparas comerciais	
m _{CP} , base seca (g)		500	
P (kg/cm ²)		8	
T (°C)		190	
t (min)		5 + 5	
Organosolv			
Tamanho partícula		Aparas pré-tratadas	
m _{CP} (g)		100	
Etanol %(v/v)		30	
L/S		10	
T (°C)		170	
t (min)	30	60	90
Tratamento alcalino (N)			CP-EW3N
Tamanho partícula	-	-	Serradura
Consistência (% g de fibra/100 g suspensão)	-	-	3.0
m _{CP} , base seca (g)	-	-	20
NaOH (g/L)	-	-	50
Antraquinona (%)	-	-	0.2
L/S	-	-	3.0
T (°C)	-	-	162
t (min)	-	-	180

3.5. Branqueamentos

Os ensaios de branqueamento foram realizados a partir das pastas obtidas dos tratamentos com melhor desempenho (menor teor de lenhina residual): PA-NG1, PA-EW4 e CP-EW3N. Dada a diversidade de branqueamentos aplicados a cada pasta, para uma nomenclatura mais fácil, as pastas enunciadas anteriormente passarão a designar-se de 1, 2 e 3, respetivamente.

Na Figura 14 representa-se o esquema dos estágios utilizados, quer em sequência, quer isolados, nos diversos branqueamentos realizados.

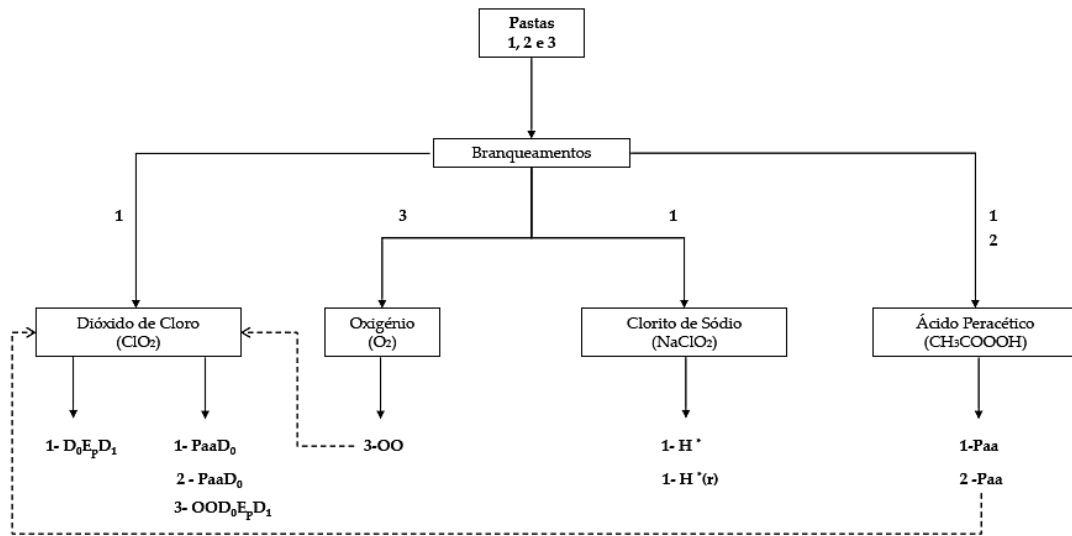


Figura 14 - Esquematização dos estágios de branqueamento aplicados.

Estágios de Branqueamento

Os ensaios foram realizados em sacos de polietileno (resistentes à temperatura) onde se colocaram as devidas quantidades de pasta e reagentes. A homogeneização da mistura foi feita à mão, o ar foi expulso e o saco foi fechado colocando-o de seguida, num banho de água com temperatura e agitação (tipo vai-vém) controladas. Decorrido o tempo de cada ensaio, a reação foi parada colocando os sacos em gelo, durante cerca de 15 minutos. De seguida, a pasta foi filtrada com uma teia recolhendo os filtrados para análise do pH residual. A pasta foi lavada com 3 L de água destilada alternando cada litro com uma filtração. No final, voltou-se a colocar a pasta num saco, que, ou era utilizado para ser realizado um novo estágio, ou era armazenado para posterior caracterização. Esta metodologia foi aplicada na maioria dos vários tipos de branqueamento aplicados, com exceção dos estágios de oxigênio e do ensaio 1- H⁺(r) do branqueamento com NaClO₂. No Anexo IV podem ser consultados os procedimentos, mais detalhados, adotados na preparação dos ensaios.

3.5.1. Estágios com Ácido Peracético

O estágio de ácido peracético representa um branqueamento TCF uma vez que não emprega nenhum reagente derivado do cloro. A carga dos reagentes foi baseada no estudo de Barana et al. (2016). A concentração e as restantes condições experimentais encontram-se resumidas na Tabela 9.

Tabela 9 – Condições operatórias utilizadas nos estágios com ácido peracético.

Pastas	1-Paa	2-Paa
Consistência (%)		10
Carga H ₂ O ₂ (%m/m)		4
Carga CH ₃ COOH (%m/m)		25
Carga H ₂ SO ₄ (%m/m)		2
T (°C)		90
t (h)		4

3.5.2. Estágios com Oxigénio

O estágio de oxigénio é um estágio aplicado a seguir aos tratamentos de deslenhificação, mas antes da sequência de branqueamento, sendo considerado um pré-branqueamento. O oxigénio foi aplicado em 2 estágios, num reator Parr com 1L de capacidade. A pasta foi colocada no reator com a adição de NaOH para a consistência pretendida, de acordo com as condições operatórias apresentadas na Tabela 10. Após o término dos 2 estágios e arrefecimento do reator, a pasta pré-branqueada foi lavada com cerca de 160 mL de água destilada a, aproximadamente, 35°C e filtrada através de um filtro de tecido.

Tabela 10 - Condições operatórias utilizadas nos estágios com oxigénio.

Pastas	3-OO	
	1ºestágio	2ºestágio
Consistência (%)		2.5
m _{ps} (g)		16
kg/tAD NaOH		52.4
T (°C)	96	101
P (bar)	8	3
t (min)	38	75

3.5.3. Estágios com Dióxido de Cloro

Foram aplicadas sequências $D_0E_pD_1$ às pastas 1 e e 3-OO, com diferentes cargas de cloro ativo, uma vez que as pastas provinham de tratamentos diferentes. À pasta 3-OO aplicou-se a carga de reagente menor pois já tinha sido sujeita a dois estágios de oxigênio. Às pastas provenientes do tratamento com ácido peracético aplicou-se apenas um estágio de dióxido de cloro, construindo-se, assim, sequências ECF-*light*, 1-PaaD₀ e 2-PaaD₀.

Na Tabela 11 encontram-se resumidas as condições de operação. Antes de cada estágio, o dióxido de cloro foi titulado, de forma a se ter um controlo rigoroso da sua concentração já que este é um composto muito volátil. A aplicação do ClO_2 às pastas foi realizada dentro da *Hotte* e com o frasco envolto em gelo para evitar a inalação dos gases que este composto liberta. O procedimento da determinação da concentração do dióxido de cloro pode ser consultado no Anexo IV.

Tabela 11 - Condições operatórias utilizadas nos estágios com dióxido de cloro e nas extrações alcalinas.

Pastas	1 - $D_0E_pD_1$	2 - PaaD ₀	1 - PaaD ₀	3 - $OOD_0E_pD_1$
Consistência (%)	10			
Estágio D₀				
T (°C)	85	70	70	70
t (min)	120	30	30	120
Carga Cl_2 ativo (%) ^{a)}	3.5	1.0	1.5	0.4
Estágio E_p				
T (°C)	70			65
t (min)	120			90
Carga NaOH (%) ^{a)}	1.8			1.1
Carga H_2O_2 (%) ^{a)}	0.5			0.3
Estágio D₁				
T (°C)	70			70
t (min)	120			120
Carga Cl_2 ativo (%) ^{a)}	2.2			0.4

a) Carga – massa de reagente químico por massa de pasta seca, em percentagem; Pasta 1 – PA-NG1; Pasta 2 – PA-EW4; Pasta 3 – CP-EW3N.

3.5.4. Estágios com Clorito de Sódio

O branqueamento com $NaClO_2$ seguiu duas metodologias distintas, sendo a primeira semelhante às anteriores, ou seja, realizada em sacos de polietileno e a segunda, realizada num reator de bancada, com camisa de aquecimento, semelhante ao representado na Figura 15. Em

ambos os casos, no final, a pasta foi lavada com água destilada e armazenada num saco depois de prensada. As condições experimentais utilizadas podem ser observadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Condições operatórias utilizadas nos estágios com clorito de sódio.

Pastas	1- H *	1- H *(t)
Consistência (%)	10	10
Método	Sacos polietileno	Reator de bancada
Carga de NaClO ₂ (%m/v)	1.4	1.4
T (°C)		70
t (min)		120



Figura 15 - Reator de bancada com camisa de aquecimento, 5 L.

3.6. Caracterização das pastas obtidas

As pastas obtidas foram caracterizadas antes e após o branqueamento pelo seu índice kappa (IK), viscosidade intrínseca, FTIR-ATR e pelo rendimento do tratamento e branqueamento. Os subcapítulos seguintes resumem os procedimentos adotados nas caracterizações mencionadas.

3.6.1. Índice Kappa

O índice kappa IK, é um indicativo do grau de deslenhificação, i.e, da lenhina residual (ou micro-kappa se o teor de lenhina for muito reduzido). De forma a controlar a eficácia dos tratamentos e dos primeiros estágios de branqueamento na remoção da lenhina para a obtenção de pasta, torna-se imprescindível determinar o IK de modo a acompanhar a evolução do teor de lenhina residual.

O IK é determinado através da oxidação da lenhina pelo permanganato de potássio em condições ácidas. Assim, segundo a norma NP 3186, o IK é definido como o número de mililitros de uma solução de permanganato de potássio 0.1 N consumidos por grama de pasta absolutamente seca, sob condições normalizadas (25°C, 10min), sendo o resultado corrigido para um consumo de 50% (o permanganato de potássio consumido deve ser 50% do que é adicionado). A descrição detalhada do procedimento adotado pode ser consultada no Anexo V.

3.6.2. Viscosidade

A viscosidade intrínseca de uma solução de pasta relaciona-se diretamente com o grau de polimerização dos polissacarídeos (principalmente celulose por esta ser o componente maioritário e o de maior peso molecular), sendo um parâmetro importante na caracterização das pastas. Idealmente, durante os tratamentos e branqueamentos aplicados, as cadeias de celulose não deveriam sofrer alteração no peso molecular.

A determinação da viscosidade intrínseca foi realizada segundo a norma ISO 5351, que consiste na comparação do tempo de escoamento de um determinado volume de solução de pasta de celulose através de um capilar de um viscosímetro e o tempo de escoamento do solvente puro. O solvente utilizado é a Cuprietenodiamina (CED), que é um complexo de cobre e amina, dos poucos capazes de dissolver a celulose. O procedimento seguido encontra-se no Anexo V.

3.6.3. Rendimento

O procedimento para determinar o rendimento dos tratamentos e dos branqueamentos efectuados foi semelhante ao descrito no Anexo IV mas em vez de se filtrar e lavar a pasta numa teia, realizou-se uma filtração a vácuo com um funil de placa porosa, de modo a tornar mínimas as perdas nesta etapa. Os rendimentos dos tratamentos e dos branqueamentos são calculados por gravimetria, através da equação 1 e 2 respetivamente.

$$\eta_T (\%) = \frac{\text{massa de pasta seca no final do tratamento}}{\text{massa de matéria-prima seca usada no tratamento}} \times 100 \quad (1)$$

$$\eta_B (\%) = \frac{\text{massa de pasta seca no final do branqueamento}}{\text{massa de pasta seca no início do branqueamento}} \times 100 \quad (2)$$

3.6.4. FTIR-ATR

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) foi aplicada no estudo da caracterização química dos materiais lenhocelulósicos, nas matérias-primas tal qual e nas pastas obtidas após os tratamentos e branqueamentos aplicados.

É uma técnica relativamente fácil de obtenção de informações diretas sobre mudanças químicas que ocorrem durante os vários tratamentos pois permite conhecer a estrutura dos compostos, ao identificar os grupos funcionais presentes na amostra.

Todos os espectros foram adquiridos no FT-IR/NIR Spectrometer Frontier, (PerkinElmer) com uma janela espectral de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . As amostras a analisar foram, previamente, secas e moídas.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo de todo o trabalho laboratorial, desde a caracterização química das matérias-primas, à caracterização das pastas obtidas após os tratamentos e os branqueamentos aplicados. Nas matérias-primas foi determinada a sua composição química, enquanto que na caracterização das pastas cruas e branqueadas também se determinou o teor de lenhina residual, através do IK, a viscosidade intrínseca e o rendimento. Fez-se ainda uma análise por FTIR às matérias-primas, pastas cruas e pastas branqueadas e analisou-se a evolução da cor ao longo do processo de branqueamento. Como já foi mencionado, nos branqueamentos testaram-se sequências ECF, ECF-*light* e TCF. O objetivo final era o de produzir fibra branca a partir de resíduos agro-florestais tendo em vista a sua valorização como p.e. a produção de papel com características específicas ou a produção de nanoceluloses.

4.1. Caracterização das matérias-primas

A caracterização química das matérias-primas foi efetuada tal como descrito nos métodos experimentais (subcapítulo 3.2). Nas Tabelas 13 e 14 estão apresentados os resultados obtidos na caracterização efetuada à palha de arroz e ao cepo de pinheiro. Uma vez que não existem protocolos específicos para a caracterização química das duas matérias-primas em estudo, investigou-se a influência do solvente de extração nas duas matérias-primas e o efeito da lavagem da palha de arroz nos resultados dessa caracterização. No caso do cepo de pinheiro, estudou-se o efeito do solvente de extração, do tamanho de partícula e da duração da hidrólise ácida. Para efeitos de reprodutibilidade os ensaios foram efectuados em duplicado, pelo que nas tabelas apresentadas, os resultados correspondem à média de ensaios realizados com o coeficiente de variação associado. De referir ainda que se optou por apresentar os valores referente aos polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) sob a forma de homopolímeros dos respetivos monossacarídeos (glucanas, xilanas, arabinanas ou mananas), embora efetivamente não existam sob esta forma. Esta opção foi tomada de modo a facilitar a discussão dos resultados apresentados.

Tabela 13 - Composição química da palha de arroz (PA).

Tipo de Extração	Não lavada			Lavada	
	Extração H ₂ O/ Extração EtOH (95%)	Extração Acetona	Extração EtOH (95%)	Extração H ₂ O/ Extração EtOH (95%)	Extração EtOH (95%)
Cinzas		20.97 ± 0.37		18.54 ± 0.07	
Extratáveis	14.38 ± 0.26 2.39 ± 0.34	2.85 ± 0.18	7.14 ± 0.49	11.82 ± 0.76 2.21 ± 0.06	6.70 ± 0.07
Lenhina insolúvel	17.42 ± 0.67	19.09 ± 0.38	19.98 ± 0.11	15.81 ± 1.05	19.69 ± 0.62
Lenhina solúvel	2.05 ± 0.02	2.98 ± 0.04	2.96 ± 0.04	2.06 ± 0.06	1.37 ± 0.01
Hidratos de Carbono*	51.80 ± 0.30	55.87 ± 0.27	50.01 ± 0.63	49.69 ± 2.38	50.01 ± 0.49
Glucanas	34.43 ± 0.23	33.47 ± 0.20	33.35 ± 0.31	33.21 ± 2.40	33.81 ± 0.85
Xilanas	15.93 ± 0.17	16.19 ± 0.30	14.61 ± 0.08	14.43 ± 0.34	14.31 ± 1.57
Arabinanas	1.44 ± 0.10	6.21 ± 0.17	2.04 ± 0.25	2.04 ± 0.36	1.88 ± 0.23

* Glucanas+Xilanas+Arabinanas

Tabela 14 - Composição química da madeira de cepos de pinheiro (CP).

Tipo de Extração	0.210-0.841 mm				0.210-0.425 mm
	Extração Acetona		Extração H ₂ O Extração EtOH (95%)		Extração H ₂ O Extração EtOH (95%)
Tempo de hidrólise ácida	1 h	2 h	1 h	2 h	1 h
Cinzas			4.82 ± 0.30		5.27 ± 0.07
Extratáveis	3.94 ± 0.02		4.06 ± 0.39 2.50 ± 0.02		7.05 ± 0.31 4.07 ± 0.28
Lenhina insolúvel	26.92 ± 0.80	28.87 ± 0.32	24.19 ± 2.86	27.86 ± 1.61	27.74 ± 0.29
Lenhina solúvel	2.49 ± 0.06	2.24 ± 0.17	2.07 ± 0.00	1.94 ± 0.07	2.16 ± 0.07
Hidratos de Carbono*	59.11 ± 1.03	56.09 ± 1.97	62.38 ± 0.52	55.62 ± 6.39	51.34 ± 5.37
Glucanas	43.97 ± 0.19	42.77 ± 1.82	47.68 ± 1.14	42.10 ± 3.28	39.17 ± 3.96
Mananas	14.27 ± 0.57	13.32 ± 0.14	14.00 ± 1.45	13.51 ± 3.11	12.17 ± 1.42
Arabinanas	0.87 ± 0.27	n.d.	0.70 ± 0.21	n.d.	n.d.

* Glucanas+Mananas+Arabinanas

Influência do solvente de extração

A extração das duas matérias-primas foi realizada com água, acetona e etanol, de forma a perceber a influência de cada solvente no teor de extratáveis (que corresponde à extração de diferentes tipos de componentes). Pela observação das tabelas anteriormente apresentadas é perceptível que o uso de cada solvente/sequência levou a teores de extratáveis bastante diferentes. Na caracterização da palha é notável uma grande diferença no teor de extratáveis quando se utilizou a extração sequencial de água/etanol, onde foram determinados no total, 16.77%, dos quais 14% foram extraídos com água, enquanto que na extração seguinte, com

etanol, se obtiveram 2.39%. Na extração com acetona foram apenas quantificados 2.85% de extratáveis. A água remove um maior número de compostos relativamente ao etanol e à acetona, o que se traduz em menores teores de lenhina na amostra extraída, comparado com as restantes extrações. No caso da caracterização química do cepo de pinheiro obtiveram-se 3.94% de extratáveis com acetona, enquanto que com a extração sequencial água/etanol o valor aumentou para 6.56%.

Constata-se assim que a quantidade de extratáveis é diferente conforme o tipo de solvente utilizado. Devido à sua natureza, um dado solvente não remove todo o tipo de extrativos e diferentes solventes removem diferentes substâncias (Santos et al., 2011). A grande diferença entre os solventes utilizados nas extrações efetuadas é que o etanol e a água são solventes polares próticos, enquanto que a acetona é um solvente polar aprótico. Enquanto o etanol dissolve maioritariamente resinas ácidas, terpenos e gorduras, a água tem muita afinidade para com os polissacarídeos e substâncias fenólicas, o que justifica não só a maior quantidade de extratáveis quantificados como também a diminuição do teor de lenhina na amostra previamente extraída com água. A acetona acaba por remover uma menor quantidade de extratáveis pois trata-se de um solvente polar aprótico, e como tal não possui H^+ dissociável (Sjöstrom, 1993).

Comparando as duas matérias-primas, com o uso dos mesmos solventes, neste caso a sequência água/etanol, é notável a diferença na constituição destes dois resíduos lenhocelulósicos, sendo que o teor de compostos extraídos na primeira etapa apresenta uma diferença cerca de 10%, sendo superior na palha de arroz (não lavada).

Experimentados os diferentes solventes de extração compararam-se as composições químicas determinadas com as apresentadas na literatura, Tabela 3, a partir das quais se concluiu que a acetona não seria o solvente mais indicado para a determinação do teor de extratáveis, para efeitos comparativos.

Efeito da lavagem da palha de arroz

Estudou-se o efeito da lavagem da palha de arroz, dada a elevada quantidade de cinzas quantificada (em comparação com a literatura – Tabela 3). Repetiram-se as caracterizações químicas após a extração com a sequência água/etanol e com apenas etanol. Comparando os resultados obtidos com estes solventes nas caracterizações da palha não lavada, verificou-se

que a lavagem da palha levou a uma diminuição no teor de cinzas de 21 para 18.5%. Tendo em conta a lavagem, esta redução no teor de cinzas terá sido causada pela remoção de algumas impurezas provenientes do cultivo do arroz como, por exemplo, areias e fertilizantes que são compostos inorgânicos. Para além do teor de cinzas, a lavagem da palha de arroz também resultou na diminuição do teor de extratáveis, mais acentuada na sequência com água/etanol, de 16.8 para 14%. Verifica-se, assim, que apesar da água usada na lavagem ter sido fria esta extraiu alguns compostos orgânicos que são contabilizados nos extratáveis.

Efeito da duração da hidrólise ácida na composição química dos cepos de pinheiro

A determinação da lenhina e dos hidratos de carbono é feita após a digestão da matéria-prima (isenta de extratáveis) com ácido sulfúrico concentrado (72%) seguido de diluído (4%).

O estudo da influência da duração da etapa de hidrólise ácida com ácido sulfúrico a 72% foi realizado para uma amostra de cepo de pinheiro com o tamanho de partícula entre 0.210 e 0.841 mm após extração com acetona e após extração sequencial de água/etanol. O comportamento observado foi idêntico independentemente da extração realizada. Na hidrólise ácida a 72% com duração de duas horas o teor de lenhina insolúvel determinado é mais elevado e os restantes componentes apresentaram uma diminuição geral. O facto da hidrólise ácida ser mais extensa resulta na degradação de monossacarídeos, diminuindo, assim, a fração de hidratos de carbono quantificados na biomassa lenhocelulósica.

Efeito do tamanho da partícula dos cepos de pinheiro

Após a determinação da composição química dos cepos de pinheiro com tamanho entre 0.210 e 0.841 mm após a extração com acetona ou com água/etanol e para um tempo de hidrólise ácida a 72% de 1 e 2 h (tempo total da hidrólise ácida igual a 2 ou 3 h), repetiu-se a caracterização após a extração com água/etanol, para um tamanho de partícula menor (0.210-0.425 mm) e 1 h de hidrólise ácida a 72%. Foi perceptível que o tamanho da partícula tem efeito notável na caracterização química, aumentando, no geral, os valores dos diferentes parâmetros à excepção do teor de hidratos de carbono que diminuiu. O facto da partícula ser menor faz com que a sua área superficial específica seja maior e assim os componentes estejam mais acessíveis à ação dos reagentes. Deste modo, os polissacarídeos estão mais disponíveis ao

ataque ácido, diminuindo o seu teor, aumentando muito provavelmente os produtos de degradação.

Seleção da caracterização de referência

Das várias caracterizações efetuadas escolheu-se uma metodologia para cada matéria-prima, de forma a ter termo de comparação com as caracterizações efetuadas após a aplicação dos tratamentos, de modo a perceber as modificações ocorridas. No caso da palha de arroz tomou-se como referência a palha de arroz não lavada extraída com etanol, uma vez que apresenta os dados mais próximos da literatura e se considerou que a lavagem da palha não é significativa na determinação da sua composição química. No caso dos cepos de pinheiro, escolheu-se a caracterização efetuada com o tamanho de partícula entre 0.210 e 0.841 mm, 1 h de hidrólise ácida e extração sequencial de água/etanol pois é nesta que se aproxima mais o fecho do balanço, fecho do balanço, isto é, o somatório dos teores dos diferentes constituintes é mais próximo de 100%.

Com a determinação da composição química verificou-se que os componentes principais nas duas matérias-primas são os polissacarídeos, que representam cerca de 50% na palha de arroz e 62% nos cepos de pinheiro, seguido da lenhina, com 23% e 26%, respetivamente. A grande diferença entre os dois tipos de biomassa lenhocelulósica observa-se no teor de cinzas que na palha de arroz é aproximadamente 20%, enquanto que nos cepos de pinheiro os compostos inorgânicos correspondem apenas a 5%. Os principais monossacrídeos identificados foram a glucose nas duas matérias-primas, a xilose na palha de arroz e a manose nos cepos de pinheiro, respetivamente. Em menor quantidade, identificou-se ainda arabinose. É de salientar que a coluna cromatográfica usada não permite quantificar a xilose e a manose individualmente, pelo que a manose está quantificada por excesso. Comparando a caracterização química efetuada à palha de arroz especificamente com a investigação realizada por Harun et al. (2013), que seguiu os mesmos protocolos usados neste trabalho, constata-se que os valores dos extratáveis são concordantes (6.7 vs 7.1%), embora o teor de lenhina seja superior no presente trabalho (19.8 vs 22.9%), mas ainda assim dentro do intervalo apresentado na Tabela 3. Já o teor de hidratos de carbono determinado foi inferior, principalmente devido ao teor de xilanas e arabinanas (19.7 vs 14.6% e 3.9 vs 2.0%). O teor de glucanas determinado foi concordante (34.4 vs 33.4%). Quanto ao teor de cinzas determinado no presente trabalho, este foi superior (14.1 vs 21.0%). Este valor varia muito com a forma de

cultivo, com a localização geográfica, o clima e a qualidade do solo de onde a palha é proveniente. Quanto aos cepos de pinheiro, segundo a Tabela 2, esperava-se um maior valor no teor de extrátaveis, mas estes dependem do solvente utilizado, para além da espécie de pinheiro que não é a mesma.

Tal como previsto, os cepos de pinheiro e a palha de arroz são matérias-primas muito diferentes, mas ambas aparentam ser uma boa fonte para a produção de pasta devido aos elevados valores de hidratos de carbono (celulose + hemiceluloses).

4.2. Caracterização química das pastas obtidas

Os tratamentos realizados tiveram como finalidade a fragmentação da lenhina e a subsequente dissolução dos produtos formados, sempre com o objetivo da mínima degradação dos polissacarídeos. Os resultados dos tratamentos aplicados à palha de arroz e aos cepos de pinheiro são, apresentados nas secções 4.2.1 a 4.2.3. Os tratamentos aplicados à madeira de cepos de pinheiro, usando NaOH (ensaios CP-N1 a CP-N4) não foram eficientes, tendo-se observado desde logo que a própria estrutura da madeira não tinha sofrido alteração. Consequentemente, e uma vez que os processos de caracterização são demorados, estes não foram efetuados.

4.2.1. Tratamento da palha com NaOH

O tratamento com NaOH foi inicialmente realizado com 5 g, em base seca, de palha de arroz e uma razão L/S igual a 30 (ensaio PA-N1 a PA-N4). Posteriormente foi usado 30 g de biomassa (PA-NG1). As condições operatórias que variaram foram a concentração de NaOH, (8, 10, 12 e 15 (%m/m)), a temperatura (121 e 130°C) e o tempo de reação (1 e 2 h) de modo a identificar as condições com as quais se obtém um menor teor de lenhina. Na Tabela 15 estão sintetizadas as condições experimentais utilizadas, assim como os resultados da caracterização química efetuada a cada pasta obtida. Os resultados apresentados constituem a média de duas medições efectuadas, com o coeficiente de variação associado.

Tabela 15 - Condições experimentais e caracterização química da palha de arroz original e da pasta obtida após o tratamento com NaOH.

Ensaio	PA	PA-N1	PA-NG1	PA-N2	PA-N3	PA-N4
Carga alcalina (%m/m)	-	15	15	12	10	8
T(°C)	-	121	121	130	130	130
t(h)	-	2	2	1	1	1
Composição mássica (% em base seca)						
Cinzas	20.97 ± 0.37	3.74 ± 0.18	2.23 ± 0.75	4.81 ± 0.10	4.96 ± 0.58	5.88 ± 1.03
Lenhina insolúvel	19.98 ± 0.11	3.47 ± 0.60	4.52 ± 0.54	7.24 ± 0.06	7.74 ± 0.46	8.06 ± 0.02
Lenhina solúvel	2.96 ± 0.04	0.78 ± 0.02	0.75 ± 0.01	1.05 ± 0.02	1.03 ± 0.02	1.10 ± 0.02
Hidratos de Carbono						
Glucanas	50.01 ± 0.63	88.50 ± 0.56	87.59 ± 0.92	80.03 ± 0.17	79.86 ± 0.53	83.30 ± 1.02
Xilanas	33.35 ± 0.31	64.81 ± 0.48	59.77 ± 1.54	60.48 ± 0.51	59.62 ± 0.05	62.25 ± 0.09
Arabinanas	14.61 ± 0.08	20.44 ± 0.29	23.70 ± 0.20	19.55 ± 0.69	20.24 ± 0.48	21.05 ± 1.11
	2.04 ± 0.25	3.24 ± 0.21	4.12 ± 0.42	n.d.	n.d.	n.d.

Analisando a composição química resultante dos vários ensaios, constata-se que o teor de lenhina diminuiu consideravelmente, após qualquer um dos tratamentos. Assim, a lenhina, que representava cerca de 23% da composição mássica da palha de arroz, passou a constituir uma percentagem total entre 4 e 9%. É de notar que quanto maior a severidade do tratamento aplicado (entenda-se maiores concentrações, temperatura e/ou tempo de reação), menor foi o teor de lenhina determinado, como se pode averiguar pelos valores apresentados de PA-N1 a PA-N4 (do mais ao menos severo). Um comportamento semelhante pode ser observado no teor de cinzas, que diminuiu de cerca de 21% para valores entre 3 e 6%. Em virtude da diminuição destes dois componentes, a fração de hidratos de carbono aumenta de 50% para 80-88%.

Nos ensaios de PA-N2 a PA-N4 estudou-se o efeito da concentração de NaOH na redução do teor de lenhina. O aumento da concentração de 8 para 10% teve um efeito pouco significativo no teor de lenhina. No entanto, o teor de hidratos de carbono baixou 3 pontos percentuais, principalmente devido à diminuição do teor de glucanas (possivelmente associada à maior solubilização das hemiceluloses que contêm glucose). O aumento subsequente de 10 para 12% não teve um efeito significativo na composição química. No ensaio PA-N1 aumentou-se a concentração para 15% e o tempo de cozimento para 2 h, tendo-se reduzido a temperatura de operação para 121°C. Estas condições mostraram-se bastante adequadas na redução do teor de lenhina uma vez que esta representava cerca de 8-9% nos restantes ensaios, e neste passou a constituir cerca de metade (4%) da composição total. Em

relação à palha de arroz original, no ensaio PA-N1 houve uma redução dos teores de lenhina e cinzas de 81 e 82%, respetivamente.

Quando se realizou o ensaio em escala maior (PA-NG1), com 30 g de palha, a reação teve de ter lugar numa autoclave grande devido ao tamanho dos frascos utilizados. Apesar das condições operatórias terem sido idênticas às usadas em PA-N1 (com exceção da ausência de agitação), a fração de lenhina total obtida foi ligeiramente superior, 1%, e o teor de hidratos de carbono foi cerca de 1% inferior. A ausência de agitação na autoclave dificulta a transferência de massa, para além de apresentar maiores tempos de aquecimento e arrefecimento.

4.2.2. Tratamento da palha por *Organosolv*

O processo *organosolv* constituiu um tratamento alternativo para a obtenção de pasta a partir de palha de arroz (Lourenço et al. (2017)). Foi realizado nas instalações do INIA (Madrid). Neste procedimento, 100 g de palha (dimensão 10 cm) foram sujeitas a uma solução aquosa contendo 30% de etanol e 1% de ácido sulfúrico (catalisador) para L/S igual a 20. Na Tabela 16 podem ser consultadas as condições operatórias utilizadas juntamente com a caracterização química das pastas obtidas, a partir da qual se pretendeu avaliar o efeito da temperatura.

A caracterização química do ensaio PA-EW1 não foi efetuada porque o aspeto visual da amostra recepcionada em Coimbra era muito semelhante à palha original (não tinha aspeto de pasta), apresentando apenas um tom mais escuro. Além disso, atendendo à morosidade de cada caracterização, os restantes ensaios eram suficientes para estudar a influência da temperatura.

Analisando os ensaios PA-EW2 a PA-EW4, verifica-se que este tratamento, ao contrário do tratamento abordado anteriormente (NaOH) não se mostrou eficaz na remoção da lenhina, já que o seu teor aumentou em relação à amostra original. Este aumento dever-se-á à dissolução de outros componentes da biomassa, nomeadamente extractáveis e alguns hidratos de carbono de baixo peso molecular (Lourenço et al., 2017). No que diz respeito às cinzas, a sua remoção também não foi tão eficaz como nos dois tratamentos anteriormente discutidos, representando uma fração de 8 a 16%. Este comportamento no teor de cinzas pode ser explicado pelo facto de 75% das cinzas, na palha de arroz, serem sílica, e segundo Khaleghian

et al. (2017) a sílica torna-se mais solúvel a pH elevado, transformando-se em silicatos. O tratamento com NaOH é capaz de remover a sílica a temperaturas elevadas.

Tabela 16 - Condições experimentais e caracterização química da palha de arroz original e da pasta obtida após o tratamento *organosolv*.

Ensaio	PA	PA-EW1	PA-EW2	PA-EW3	PA-EW4	
m _{PA} , base seca (g)	-			100		
Etanol (%)	-			30		
H ₂ SO ₄ (%)	-			1		
t (min)	-			45		
T (°C)	-	130	150	170	190	
Composição mássica (%, em base seca)	Cinzas	20.97 ± 0.37	-	13.27 ± 0.14	8.32 ± 1.62	16.19 ± 0.69
	Lenhina insolúvel	19.98 ± 0.11	-	26.55 ± 0.31	24.38 ± 0.20	26.57 ± 0.44
	Lenhina solúvel	2.96 ± 0.04	-	0.57 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.23 ± 0.01
	Hidratos de Carbono	50.01 ± 0.63	-	58.51 ± 2.33	62.62 ± 1.79	58.56 ± 0.65
	Glucanas	33.35 ± 0.31	-	41.01 ± 2.77	48.79 ± 0.97	51.27 ± 0.29
	Xilanas	14.61 ± 0.08	-	14.33 ± 0.19	10.18 ± 1.43	4.73 ± 0.28
	Arabinanas	2.04 ± 0.25	-	3.17 ± 0.25	3.64 ± 0.61	2.24 ± 0.08

Os menores teores de xilanas em PA-EW3 e PA-EW4, face a PA-EW2, poderão dever-se ao facto do aumento de temperatura (170 e 190°C vs 150°C), favorecer a reação de *peeling*. Consequentemente, a degradação dos polissacarídeos faz com que a lenhina se torne mais representativa. Ao comparar os resultados do ensaio PA-EW2 com os do ensaio PA-EW4, verifica-se que uma diferença de 40°C se traduziu em teores de polissacarídeos semelhantes. No entanto, enquanto que o ensaio realizado a 150°C apresentou um menor teor de glucanas (41 vs 51%), no ensaio efetuado a 190°C o teor de xilanas foi bastante inferior (14 vs 4%), o que mostra a maior sensibilidade destes hidratos de carbono à temperatura.

Apesar da composição química no final dos vários ensaios ser bastante semelhante, analisando a Tabela 17, onde se pode consultar o rendimento de cada ensaio e a respetiva lenhina removida, conclui-se que, com o aumento da temperatura, maior é o grau de deslenhificação e menor o rendimento do tratamento, tal como observado noutros trabalhos (Pan et al., 2007 e Wildschut et al., 2013). Conclui-se ainda que a perda de rendimento é muito elevada face ao grau de deslenhificação o que traduz uma acentuada degradação dos polissacarídeos, como se referiu acima.

Tabela 17 – Rendimento e percentagem de lenhina removida após o processo *organosolv*.

	η_T (%)*	Lenhina removida (%)**
PA-EW2	74.36	12.09
PA-EW3	61.36	33.85
PA-EW4	51.22	40.16

* - $100 \times \text{massa de pasta} / \text{massa de biomassa}$; ** - $100 \times (\text{teor na biomassa} - \text{teor na pasta} \times \text{rendimento} / 100) / \text{teor na biomassa}$

O facto da remoção de lenhina não ter sido elevada nos vários ensaios realizados neste tratamento, poderá ser uma consequência da baixa concentração de etanol empregue (30%). Segundo Pan et al. (2007), concentrações de etanol baixas geram elevadas quantidades de iões de hidrogénio (pH baixo), o que promove a clivagem das ligações α e β - aril éter na lenhina, mas não permite a sua solubilização. Para além disso, a baixa concentração de etanol e/ou a queda de temperatura que se proporciona no processo de lavagem (no final do processo) propicia a reprecipitação da lenhina nas fibras (Xu et al., 2007).

Com este tratamento verificou-se que, para a palha de arroz, e nas condições utilizadas, 190°C é uma temperatura demasiado elevada pois é notável uma extensa degradação dos polissacarídeos. Assim no futuro, seria interessante otimizar esta variável, assim como a concentração de etanol utilizadas, de modo a conseguir-se solubilizar os fragmentos de lenhina e não degradar demasiado os polissacarídeos.

4.2.3. Tratamento das aparas dos cepos de pinheiro: Explosão a vapor, *Organosolv* e NaOH+AQ

Dada a natureza mais recalcitrante dos cepos de pinheiro, decidiu-se aplicar explosão a vapor e *organosolv* como pré-tratamentos de deslenhificação, sendo que a explosão a vapor tem como finalidade facilitar a difusão do licor de cozimento nas aparas pois a biomassa apresenta uma estrutura mais aberta. Tendo em conta que os pré-tratamentos de explosão a vapor e *organosolv* foram realizados no INIA, a caracterização só foi realizada no final destes dois tratamentos, não tendo sido possível efetuar uma caracterização química entre os dois pré-tratamentos. Posteriormente, em Coimbra, foi feito um cozimento cujo licor continha NaOH aditivado com antraquinona (NaOH+AQ). Na Figura 16 pode ser observada a evolução do aspeto visual das aparas de cepos de pinheiro, desde a matéria-prima original até ao final do tratamento com hidróxido de sódio e antraquinona, onde apenas nesta última etapa se

conseguiu obter uma pasta. Observa-se na figura que, após o pré-tratamento de explosão a vapor, apesar das aparas terem mantido a sua forma original, apresentavam uma estrutura menos recalcitrante. Na terceira imagem observa-se que a matéria-prima se tornou mais escura e com vários aglomerados que não foram dissolvidos. Finalmente na última imagem observa-se que, com o tratamento NaOH+AQ, se conseguiu obter uma pasta. Segundo Negro et al. (2003) a cor escura (Figura 16 c)) é atribuída à ocorrência de mudanças químicas como a degradação dos açúcares e condensação de extrativos, por exemplo.



Figura 16 - Evolução do aspeto visual das aparas de cepos de pinheiro desde a a) matéria-prima original até à pasta obtida após b) a explosão de vapor, c) o processo *organosolv*, e d) o tratamento NaOH+AQ.

Na Tabela 18 podem ser observadas as condições dos diversos tratamentos aplicados às aparas de cepos de pinheiro, assim como os resultados das caracterizações químicas efetuadas.

Com a explosão a vapor e o processo *organosolv* conseguiram eliminar-se, quase na totalidade, as cinzas (0.5%). No tratamento *organosolv* aplicado à palha de arroz, como foi visto, este não foi muito eficiente na remoção das cinzas, pelo que se supõe que tenha sido na explosão a vapor que, na sua maioria, estas tenham sido eliminadas. Esta afirmação é ainda suportada pelo facto da explosão a vapor ter sido aplicada sob um único tipo de condições operatórias, face ao tratamento *organosolv* (30, 60 e 90 min), e ainda assim o teor de cinzas ter sido semelhante nos 3 ensaios (CP-EW1, CP-EW2 e CP-EW3).

Apesar do processo “explosão a vapor”, ter sido efetuada em duas etapas sucessivas com 5 min de duração cada, a 190°C, a remoção da lenhinha não foi eficaz, uma vez que esta passou a ser mais representativa do que na amostra original, sendo o seu teor semelhante nos três ensaios. Torna-se assim evidente que as condições usadas no processo *organosolv* foram demasiado suaves (30% etanol, 170°C). É de relembrar que os valores apresentados dizem respeito a uma percentagem da composição da biomassa tratada, pelo que pode ter havido remoção de lenhinha na amostra, mas a sua proporção relativamente aos restantes constituintes

não diminuiu. Quanto aos hidratos de carbono, os valores determinados também são muito semelhantes para qualquer um dos ensaios de pré-tratamento. No geral, o teor de glucanas aumentou ligeiramente, o teor de mananas diminuiu (de 14% na matéria-prima para 6% no material tratado) e as arabinanas foram completamente degradadas, não tendo sido detetadas em nenhum dos ensaios realizados.

Para avaliar o efeito de cada pré-tratamento teria sido interessante ter a caracterização no final do tratamento de explosão a vapor para perceber se a aplicação de um ou outro tratamento é de facto vantajosa na pré-deslenhificação.

Tabela 18 - Condições experimentais e caracterização química das aparas de cepos de pinheiro (CP) original e da pasta obtida após o tratamento composto por explosão a vapor, *organosolv* e NaOH+AQ.

Ensaio	CP	CP-EW1	CP-EW2	CP-EW3	CP-EW3N	
Explosão a vapor						
P (kg/cm ²)	-		8		-	
T (°C)	-		190		-	
t (min)	-		5+5		-	
Organosolv						
m _{CP} (g)	-		100		-	
Etanol (%)	-		30		-	
T (°C)	-		170		-	
t (min)	-	30	60	90	-	
NaOH + AQ						
Consistência (%)	-	-	-	-	3.0	
m _{CP} , base seca (g)	-	-	-	-	20	
NaOH (g/L)	-	-	-	-	50	
Antraquinona (%)	-	-	-	-	0.2	
T (°C)	-	-	-	-	162	
t (min)	-	-	-	-	180	
Composição mássica (%, em base seca)	Cinzas	4.82 ± 0.30	0.54 ± 0.12	0.44 ± 0.11	0.54 ± 0.06	0.69
	Lenhina insolúvel	24.19 ± 2.86	30.90 ± 0.14	32.80 ± 0.54	31.53 ± 0.44	4.52
	Lenhina solúvel	2.07 ± 0.00	0.59 ± 0.06	0.51 ± 0.02	0.69 ± 0.25	0.15
	Hidratos de Carbono	62.38 ± 0.52	55.38 ± 1.14	55.88 ± 0.25	57.75 ± 0.69	82.54
	Glucanas	47.68 ± 1.14	49.29 ± 0.86	50.01 ± 0.15	52.25 ± 1.13	75.46
	Mananas	14.00 ± 1.45	6.10 ± 0.28	5.86 ± 0.10	5.51 ± 0.44	7.08
	Arabinanas	0.70 ± 0.21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Para aplicação do tratamento NaOH+AQ escolheu-se o ensaio CP-EW3 a ser apresentado neste trabalho. Com este tratamento é notável uma redução drástica no teor de lenhina, passando os hidratos de carbono a representar cerca de 82% da amostra.

Na Tabela 19, estão sintetizados os valores dos rendimentos e respetivo grau de deslenhificação de cada etapa dos tratamentos aplicados às aparas de cepos de pinheiro. Verifica-se que na explosão a vapor se obteve um rendimento de cerca de 88%, sendo a perda

de massa associada à hidrólise das hemiceluloses e, pelo aspeto das aparas no final do tratamento, remoção de alguma lenhina. Apesar de se ter constatado que a composição do material tratado é muito semelhante, independentemente da duração do processo *organosolv*, pela análise da Tabela 19, observa-se que a perda de massa aumentou com o tempo do tratamento, observando-se a remoção do dobro da lenhina quando se passou de 30 para 90 minutos. De facto, a remoção de lenhina depende da severidade do tratamento aplicado, sendo maior com o aumento desta (Lourenço et al., 2017).

Tabela 19 - Rendimento da explosão a vapor (SE), *organosolv* (EW) e NaOH+AQ (N) com o respetivo grau de deslenhificação.

	η_T (%)	Lenhina removida (%)
SE	88.21	n.d.
CP-EW1	71.74	13.97
CP-EW2	66.11	16.14
CP-EW3	60.11	26.25
CP-EW3N	37.35/20.01*	96.44

* - rendimento global (SE+*organosolv*+EW3N)

4.3. Caracterização das pastas obtidas: rendimento, IK e viscosidade intrínseca

Como já foi referido na metodologia experimental, apenas foi branqueada uma pasta de cada tratamento efetuado. A escolha baseou-se nos ensaios através dos quais se obtiveram os menores valores de lenhina. Desta forma as pastas que seguiram para o estudo do branqueamento foram a PA-NG1, PA-EW4 e CP-EW3N, que a partir daqui são referenciadas como 1, 2 e 3 respetivamente, para facilitar a nomenclatura utilizada.

Na Tabela 20 podem ser observados os valores associados à caracterização das pastas cruas. A viscosidade da pasta 3 não foi determinada devido à falta de tempo. É de referir, ainda que, como no caso da pasta 2, não se reuniram as condições de aplicabilidade para a determinação da viscosidade (teor de lenhina demasiado elevado). A viscosidade intrínseca traduz o grau de degradação dos polissacarídeos. É possível observar nesta tabela que os menores rendimentos estão associados maiores valores de IK (que dá indicação do teor de lenhina residual). As condições usadas no tratamento *organosolv* não se mostraram suficientes para uma redução significativa do teor de lenhina.

Tabela 20 - Caracterização das pastas previamente ao branqueamento por rendimento, índice kappa e viscosidade intrínseca.

Pastas	η_T (%)	Deslenhificação (%)	IK	Viscosidade (mL/g)
1 (PA-NG1)	41.98	90.12	13.2	1113
2 (PA-EW4)	51.22	40.16	n.a.	n.a.
3 (CP-EW3N)	37.35/20.01	96.44	30.0	n.d.

* - rendimento global (SE+organosolv+EW3N); n.a. - não aplicável; n.d. - não determinado

É de realçar que com a pasta 1 (PA-NG1) se obtiveram resultados muito semelhantes aos valores típicos na indústria papelreira para pastas cruas de folhosas obtidas pelo processo *Kraft*, (IK~15, viscosidade intrínseca ~1100-1500 mL/g) (Ek et al., 2009). Comparando com um estudo de Rodríguez et al. (2008), que aplicou igualmente uma carga alcalina de 15% a palha de arroz, no presente trabalho conseguiu-se alcançar um menor teor de lenhina residual pois obteve-se um IK menor (13.2 vs 15.8), uma maior preservação dos polissacarídeos dado que a viscosidade intrínseca foi superior (1113 vs 915 mL/g) e um rendimento superior (42 vs 35%). A utilização por Rodríguez et al. (2008) de uma temperatura mais elevada (180 vs 121°C) em menos tempo (90 vs 120 min), com uma razão L/S bastante menor (6 vs 30) pode justificar estas diferenças. O tratamento alcalino com NaOH nas condições aplicadas no presente trabalho, é portanto, adequado para a produção de pastas com boa qualidade a partir de palha de arroz.

Apesar do processo *organosolv* ser apresentado como um método alternativo na obtenção de pasta, as condições experimentais são cruciais para a extensão da deslenhificação (Lourenço et al., 2017). Relativamente à pasta 2, verifica-se que o processo *organosolv* nas condições experimentadas não foi suficiente para uma eficiente deslenhificação e consequentemente apresenta um rendimento mais elevado em relação aos restantes tratamentos efetuados à palha de arroz.

No que diz respeito à pasta 3, que teve como matéria-prima as aparas de cepos de pinheiro, observa-se que, apesar de terem sido pré-tratadas com explosão a vapor e *organosolv*, no final do tratamento com NaOH e antraquinona, apresenta ainda um IK igual a 30, sendo este um valor normal após o cozimento de resinosas. Lachenal et al. (1980), aplicando uma carga alcalina de 52 g NaOH/L e 0.3% de AQ, à espécie *Pinus pinaster* (comparativamente 50 g NaOH/L + 0.2% usada neste trabalho), a temperatura mais elevada (170°C vs 162°C) e menor duração (90 vs 180 min), sem qualquer pré-tratamento, obteve uma pasta com rendimento superior (45 vs 37%) e IK aproximadamente igual (30 vs 32). Esta diferença parece inferir que

o pré-tratamento com explosão a vapor e *organosolv*, promoveu a deterioração da biomassa e a perda de rendimento.

4.4. Caracterização das pastas branqueadas

As pastas obtidas após os diversos branqueamentos foram caracterizadas através do rendimento, índice kappa e viscosidade. Uma vez que não houve oportunidade de se determinarem as brancuras ISO, foi ainda observada a evolução da cor da pasta.

4.4.1. Rendimento, IK e viscosidade intrínseca

Na Tabela 21 encontram-se os resultados dos rendimentos, das viscosidades e de IK determinados. Alguns valores não foram determinados devido à falta de tempo. Analisando os valores de rendimento, verifica-se que foi com o dióxido de cloro que se atingiram maiores rendimentos (99.50 a 99.87%). Quando se usou o clorito de sódio, o rendimento foi mais baixo no ensaio realizado no reator, 1-H'(r) do que no ensaio realizado nos sacos de polietileno. Já os ensaios de branqueamento realizados com o ácido peracético, levaram à obtenção de rendimentos menores (88-89%).

Tabela 21 - Caracterização das pastas branqueadas

Ensaio	η_T (%)	η_B (%)	IK	Viscosidade (mL/g)	Tipo de sequência
1 - PA-NG1	41.98		13.2	1113	
1 - D ₀ E _p D ₁	-	99.87	2.3	1005	ECF
1 - H'	-	99.30	5.8	1057	ECF
1 - H'(r)	-	97.90	7.9	1053	ECF
1 - Paa	-	89.36	2.2	268	TCF
1 - PaaD ₀	-	n.d.	1.1	269	ECF-light
2- PA-EW4	51.22		n.a.	n.a.	
2 - Paa	-	88.33	4.1	120	TCF
2 - PaaD ₀	-	n.d.	1.4	134	ECF-light
3 - CP-EW3N	37.75		30.0	n.d.	
3 - OO	-	63.26	1.4	n.d.	
3 - OOD ₀	-	99.50	n.a.	77	ECF

Comparando os branqueamentos efetuados, com dióxido de cloro e clorito de sódio aplicados à pasta 1, verifica-se que os ensaios realizados com o clorito de sódio resultaram numa menor deslenhificação e menor degradação dos polissacarídeos como pode ser confirmado pelos valores de IK (5.8 e 7.9 % vs 2.3) e viscosidade intrínseca mais elevados, cerca de 50 pontos (1057 e 1053 mL/g vs 1005 mL/g). Este comportamento pode ser justificado pelo facto do clorito de sódio apresentar um estado de oxidação inferior ao dióxido de cloro, e ainda, pelo facto do dióxido de cloro reagir indiretamente com os HexA (através do ácido hipocloroso) ao contrário do clorito de sódio (Tavast et al., 2010) o que permite diminuir o IK já que estes são contabilizados na determinação experimental, por reagirem com KMnO_4 . Analisando os resultados obtidos com o ácido peracético, na pasta 1, o IK passou de 13.2 para 2.2 (variação de IK semelhante ao observado na sequência 1-D₀E_FD₁). No entanto, é notável que o uso de ácido peracético, em comparação com uma sequência do tipo DED, provoca uma degradação dos polissacarídeos muito mais extensa, traduzida pelo abaixamento acentuado da viscosidade intrínseca (1005 vs 268 mL/g). Apesar do ácido peracético ser bastante seletivo, esta degradação é, segundo Brasileiro et al. (2011), provocada pelas espécies reativas da decomposição do ácido peracético cuja formação é tanto maior quanto maior é a concentração de Paa aplicado. Assim, a aplicação de concentrações elevadas de ácido peracético torna o processo menos seletivo, resultando pastas branqueadas com viscosidades inferiores àquelas obtidas nos processos convencionais. Nos vários branqueamentos efetuados, a diminuição do IK evidencia que os reagentes utilizados (dióxido de cloro e ácido peracético) reagem com a lenhina.

Comparando a pasta 1-PaaD₀ e 2-PaaD₀, em que as condições de branqueamento foram idênticas apenas com a diferença na carga de D₀ ter sido igual a 1 e 1.5% respetivamente, observa-se que a viscosidade obtida foi de 269 na primeira e 134 mL/g na segunda, respetivamente. Tendo em conta que a pasta 2 foi obtida pelo processo *organosolv*, pode-se inferir que o desempenho de um agente de branqueamento depende das modificações estruturais sofridas pela matéria-prima no tratamento previamente aplicado. As diferenças observadas podem ser devidas ao facto da lenhina residual do *organosolv* ter uma estrutura diferente da lenhina obtida no processo NaOH+AQ. A lenhina residual a ser removida de uma pasta obtida por um cozimento à soda apresenta um peso molecular mais elevado e estruturas condensadas que têm como sequência uma maior resistência à degradação química. Já a

lenhina residual no processo *organosolv* apresenta um menor peso molecular, encontra-se menos ligada e a sua distribuição nas fibras pode ser diferente devido ao fenómeno de reprecipitação (Xu et al., 2007). Como foi referido anteriormente, a reprecipitação da lenhina dissolvida nas fibras, apesar de aumentar o teor de lenhina residual, pode proporcionar uma elevada área superficial. Os agentes de branqueamento podem ter melhor acesso à sua estrutura uma vez que esta se localiza na superfície externa da fibra, em vez de estar no seu interior, pelo que a degradação e dissolução da lenhina, assim como o branqueamento se tornam mais fáceis. Para além disso, a estrutura da lenhina reprecipitada é semelhante à estrutura da lenhina dissolvida, apresentando muito menos resistência química (Xu et al., 2007). Assim como acontece com a lenhina, pode ser que os polissacarídeos fiquem mais acessíveis (menos interligados), e consequentemente mais passíveis de serem degradados, o que pode explicar a viscosidade mais baixa apresentada pela pasta 2-Paa comparativamente a 1-Paa.

Observando os valores respeitantes à pasta obtida a partir das aparas de cepos de pinheiro (pasta 3), a aplicação de dois estágios de oxigénio reduziu drasticamente o IK (30.0 para 1.4), com rendimento de 63%. Embora não se tenha determinado a viscosidade calcula-se que nesta pasta já se tenha dada uma extensa degradação dos polissacarídeos dado que, normalmente, não se deve reduzir o IK em mais de 50% devido à degradação dos polissacarídeos. Na pasta obtida após o estágio D₀ (3-OOD₀), obteve-se uma viscosidade demasiado baixa (77 mL/g). Sendo o dióxido de cloro um reagente seletivo, pode-se confirmar que foi o oxigénio o grande responsável pela extensa degradação dos polissacarídeos.

De modo a se poderem tirar conclusões acerca da viabilidade de utilização dos cepos de pinheiro como matéria-prima na produção de fibra branca, teriam de se estudar outras condições operatórias e/ou otimizar a metodologia usada no presente trabalho, uma vez que, neste caso, a metodologia aplicada foi demasiado severa, no sentido em que se obteve uma pasta com uma viscosidade muito baixa. As condições experimentais usadas no branqueamento com Paa também deveriam ser otimizadas para uma menor degradação dos polissacarídeos.

Analisadas as características das pastas branqueadas, as sequências ECF mostraram-se melhores na obtenção de pastas com viscosidade elevada, o que antecipa boa resistência mecânica.

4.4.2. Análise da evolução da cor das pastas

O conhecimento da capacidade de branqueamento de uma dada pasta é essencial para perceber se esta é adequada para aplicações em que a brancura é um fator chave, tal como nos papéis de impressão e escrita. As Figuras 17 a 19 mostram a evolução da cor das pastas obtidas após os diversos tratamentos e branqueamentos.

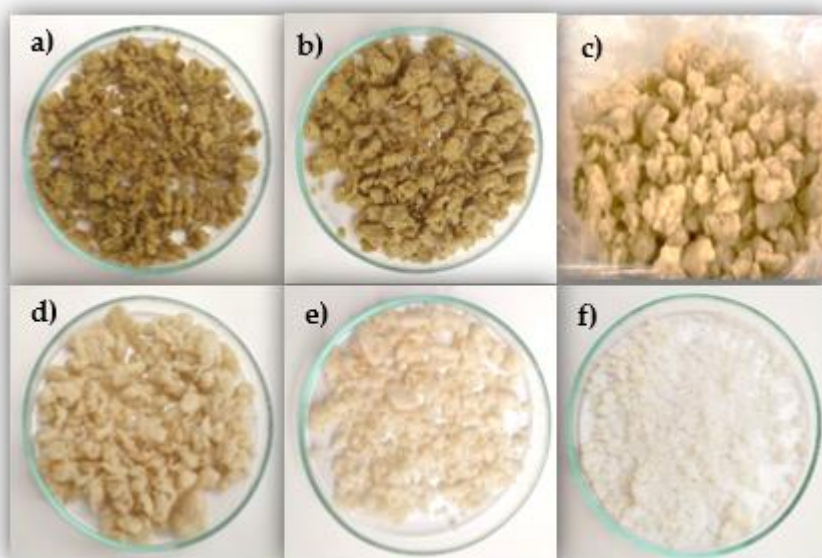


Figura 17 - Evolução da cor da pasta produzida a partir de palha de arroz pré-tratada com NaOH: a) pasta 1 (PA-NG1); b) 1- H'(r); c) 1-D₀EPD₁; d) 1- H'; e) 1-Paa; f) 1-PaaD₀.

No final do tratamento da palha de arroz com NaOH, a pasta manteve uma coloração esverdeada, tipicamente originária da clorofila presente na planta. Após o tratamento com clorito de sódio no reator, a cor manteve-se esverdeada, mas o tratamento com o mesmo reagente realizado no saco de polietileno (método geral) já resultou numa cor com tom bege (Figura 17 d)). Nas Figuras 17 e) e f) observa-se que com o ácido peracético se obtiveram as pastas com cor mais próxima do branco.

No final do tratamento da palha de arroz pelo processo *organosolv* (Figura 18 a)), é perceptível que a estrutura geral da palha não foi muito modificada. À pasta 2 apenas se aplicaram sequências TCF e ECF-*light*, verificando-se que, tal como na pasta 1, o melhor resultado em termos de brancura é obtido com a sequência ECF-*light* (PaaD₀).



Figura 18 - Evolução da cor da pasta produzida a partir de palha de arroz pré-tratada com o processo *organosolv*: a) pasta 2 (PA-EW4); b) 2-Paa; c) 2-PaaD₀.



Figura 19 - Evolução da cor da pasta produzida a partir de aparas de cepos de pinheiro pré-tratada com explosão a vapor+*organosolv*+NaOH/AQ: a) pasta 3 (CP-EW3N); b) 3-OO; c) 3-OOD₀EpD₁.

Quanto à pasta obtida a partir das aparas de cepos de pinheiro, Figura 19, verifica-se que no final do tratamento alcalino (NaOH+AQ) a pasta apresentou uma cor castanha, (Figura 19 a)), mas a aplicação dos estágios de oxigénio permitiu diminuir bastante a tonalidade (Figura 19 b)). Já a aplicação de uma sequência DED após os estágios de oxigénio permitiu uma pasta branqueada com elevado grau de brancura (Figura 19 c)).

Comparando pastas com IK semelhantes, como 1-D₀EpD₁ e 1-Paa (Tabela 21), constata-se que o uso de ácido peracético como agente de branqueamento permite alcançar maior brancura.

A cor semelhante obtida após a mesma sequência de branqueamento mas para pastas provenientes de tratamentos diferentes, 1-Paa (Figura 17 e)) e 2-Paa (Figura 18 b)) permite

inferir que, apesar da provável reprecipitação da lenhina nas fibras, identificada como uma desvantagem do processo *organosolv*, esta não se traduz em maior dificuldade para branquear.

Finalmente na Figura 19 c) é possível observar a cor da pasta onde se atingiu maior brancura, 3- OOD_0EPD_1 , usando aparas de cepos de pinheiro, sendo esta comparada com a cor de uma pasta de eucalipto branqueada (Figura 20) usada na produção de papel de impressão e escrita. Conclui-se assim que a obtenção de pastas brancas a partir deste resíduo lenhocelulósico é possível, tendo-se observado que o uso de dióxido de cloro se mostrou a escolha mais eficaz no que diz respeito a elevados níveis de brancura.



Figura 20 - Comparação entre a cor obtida com a pasta 3- OOD_0EPD_1 e com uma pasta de eucalipto branqueada.

4.5. Análise FTIR-ATR

A espectroscopia de infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR) foi realizada com a intenção de obter informação sobre a estrutura química das amostras, antes e após os respectivos tratamentos e branqueamentos, através da identificação dos grupos funcionais característicos dos vários componentes principais da biomassa lenhocelulósica, a fim de perceber as principais alterações ocorridas nos processos que foram aplicados às duas matérias-primas.

Observando os diversos espectros apresentados da Figura 21 à Figura 23 é possível verificar que todas as amostras analisadas apresentam duas zonas de absorvância principais. A primeira zona, que apresenta números de onda elevados, correspondendo à gama entre e 3350 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} , e a segunda a valores mais baixos, entre 1800 cm^{-1} e 790 cm^{-1} aproximadamente.

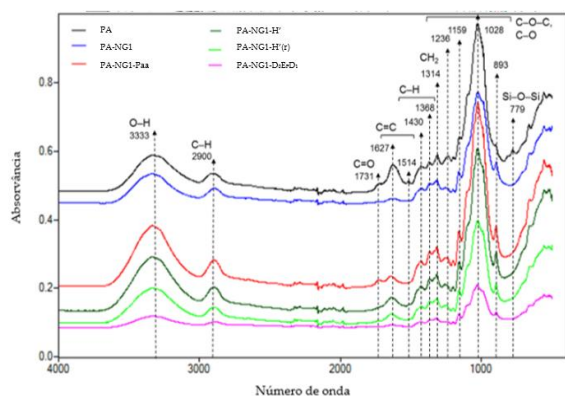


Figura 21 - Espectro FTIR da palha de arroz original (PA), pré-tratada com NaOH (PA-NG1) e após os diferentes branqueamentos aplicados (os picos identificados baseiam-se no espectro da amostra original).

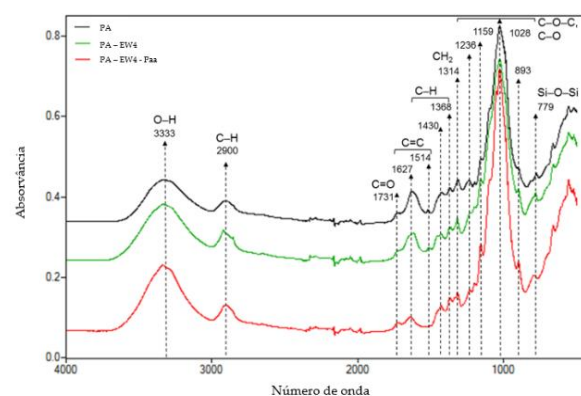


Figura 22 - Espectro FTIR de amostras da palha de arroz original, pré-tratada com *Organosolv*, e dos diferentes branqueamentos aplicados (os picos identificados baseiam-se no espectro da amostra original).

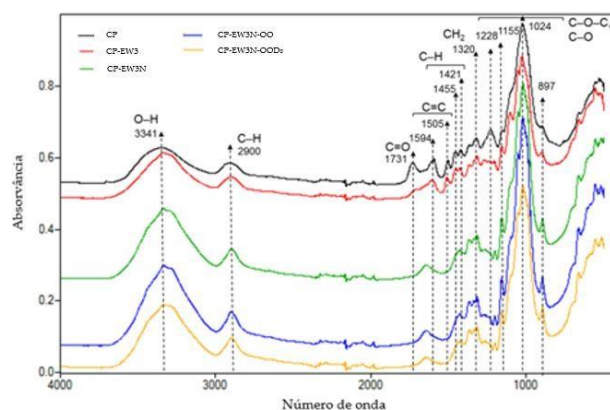


Figura 23 - Espectro FTIR de amostras de madeira de cepos de pinheiro original, pré-tratada com Explosão a vapor + *Organosolv* + (NaOH+AQ), O₂ e branqueamento aplicado (os picos identificados baseiam-se no espectro da amostra de madeira).

Ao longo das Figuras 21 e 22 referentes aos tratamentos aplicados à palha de arroz, os picos proeminentes na gama dos 3350 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} são sempre os mesmos, em 3333 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} . O pico em 3333 cm^{-1} é atribuído à vibração de estiramento O-H dos grupos funcionais hidroxilo. A diminuição de intensidade destes picos indica que algumas ligações de hidrogénio foram quebradas entre as cadeias de celulose, deixando-a mais acessível, assim como, alguns LCC's (Adel et al., 2016, Win et al., 2015). O aumento da intensidade dos mesmos picos em questão é relacionado com a melhoria na capacidade das fibras absorverem humidade na sua superfície (Nasri-Nasrabadi et al., 2014).

O pico em 2900 cm^{-1} é atribuído às vibrações de estiramento C-H, essencialmente dos grupos metilo ($-\text{CH}_3$) e metileno ($-\text{CH}_2$). A intensidade deste pico diminui com o aumento da agressividade do tratamento, por exemplo tempo e temperatura, sendo este comportamento justificado pela separação dos grupos, acima mencionados, da lenhina (Win et al., 2015, Xu et al., 2013).

O pico em 1731 cm^{-1} é atribuído às vibrações de estiramento de C=O dos grupos acetilo e ésteres urónicos das hemiceluloses ou, ainda, às ligações éster dos grupos carboxílicos dos ácidos fenólicos, o ferúlico e o p-cumárico. A diminuição da intensidade deste pico indica a eficiência dos tratamentos na remoção de lenhina e hemiceluloses, assim como LCC's (Adel et al., 2016, Nasri-Nasrabadi et al., 2014). Este pico aparece na palha de arroz original, ligeiramente para 1-Paa, 2. e 2-Paa mas nos restantes tratamentos e branqueamentos o pico desaparece completamente, mostrando-se os ensaios eficientes na remoção de lenhina e hemiceluloses e LCC's.

O pico em 1627 cm^{-1} é atribuído à deformação angular da ligação H-O-H da água absorvida pelas amostras. Apesar de todas as amostras terem sido secas, é muito difícil secar a celulose devido à sua elevada interação com a água. A banda nestes números de onda pode, também, ser atribuída ao estiramento dos anéis aromáticos na lenhina C=C (Rosa et al., 2011).

A banda de absorvância com picos entre 1594 cm^{-1} e 1505 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento C=C do esqueleto aromático da lenhina. A diminuição deste pico indica a remoção de lenhina (Amnuaycheewa et al., 2016, Nasri-Nasrabadi et al., 2014, Win et al., 2015). Observando os espetros, este pico apenas está presente na palha de arroz original e nas pastas resultantes do tratamento *organosolv*. Esta observação está de acordo com os resultados obtidos, já que as “pastas” resultantes do processo *organosolv* foram as piores em termos de remoção de lenhina.

Os picos de número de onda 1430 cm^{-1} e 1368 cm^{-1} são atribuídos, quer à deformação assimétrica de C-H dos grupos metoxilo da lenhina, quer ao estiramento das ligações C-H dos polissacarídeos (Amnuaycheewa et al., 2016, Fan et al., 2012).

Os picos presentes nos números de onda 1320 cm^{-1} e 1314 cm^{-1} são respetivos às vibrações dos anéis seringílicos e guaiacílicos condensados e, também, às vibrações de rotação dos grupos CH_2 . A sua diminuição indica a quebra da ligação éter e a ocorrência de desmetoxilação (Amnuaycheewa et al., 2016, Fan et al., 2012).

A banda larga que compreende os números de onda entre 1250 cm^{-1} e 890 cm^{-1} é muito informativa, contendo várias bandas atribuídas a vibrações de estiramento e deformação dos vários grupos funcionais que pertencem tanto à lenhina como à celulose e hemiceluloses. Os picos visíveis em 1236 cm^{-1} e 1159 cm^{-1} são referentes ao estiramento das ligações C-O-C de grupos etílicos presentes na celulose e hemiceluloses, enquanto que a zona dos picos 1028 cm^{-1} e 1024 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-O dos alcóois primários e secundários e o pico em 893 cm^{-1} atribuídos ao estiramento das ligações β -glicosídicas entre as unidades de açúcar existentes nas hemiceluloses e celulose (Bui et al., 2015, Win et al., 2015).

Finalmente, o pico em 779 cm^{-1} está relacionado com a presença de sílica Si-O-Si (Oun & Rhim 2016). Este aparece, especialmente, na palha de arroz tal qual, antes da aplicação de qualquer tratamento. Após a aplicação do tratamento com NaOH (pasta 1) este pico desaparece, confirmando que a diminuição no teor de cinzas é maioritariamente devido à dissolução da sílica em meio alcalino.

Na Tabela 22 encontra-se o resumo das bandas observadas nas diversas amostras analisadas, assim como as respetivas atribuições.

No geral, verificou-se que os grupos funcionais presentes nas duas matérias-primas (apesar de estruturalmente diferentes) são os mesmos no início e no final de um tratamento, diminuindo apenas a sua quantidade devido às degradações que ocorrem, nas diversas estruturas da biomassa lenhocelulósica.

Tabela 22 - Atribuições das bandas dos espectros de absorção no infravermelho características da biomassa lenhocelulósica (adaptado de Bui et al., 2015, Fan & Huang, 2012, Fabiyi & Ogunleye, 2015, Müller et al., 2008 & Pastore et al., 2008).

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição/ Grupo Funcional	Polímero
779	Si-O-Si	Sílica
893	C-H estiramento das ligações β-glicosídicas	Celulose, Hemiceluloses
1024, 1028	C-O estiramento álcoois primários e secundários COC, CCO e CCH deformação e estiramento	Celulose, Hemiceluloses
1155, 1159	C-O-C estiramento assimétrico dos grupos etílicos	Celulose, Hemiceluloses
1228, 1236	C-C + C-O + C=O estiramento	Lenhina
1314, 1320	C-H ₂ rotação	Celulose
1368, 1421, 1430, 1455	C-H deformação assimétrico (CH, CH ₂ e CH ₃) Vibração do esqueleto aromático	Celulose, Hemiceluloses e Lenhina
1455	C=C estiramento simétrico nos anéis fenólicos	Lenhina
1505, 1514, 1594	C=C estiramento dos grupos aromáticos estiramento do esqueleto aromático	Lenhina
1627	H-O-H deformação angular C=C dos anéis aromáticos	Água e Lenhina
1731	C=O estiramento	Hemiceluloses e Lenhina
2900	C-H estiramento (CH ₂ e CH ₃)	Lenhina
3333, 3341	O-H estiramento	Celulose, Hemiceluloses e Lenhina

5. CONCLUSÕES

A realização deste trabalho teve como objetivo a caracterização química de um resíduo agrícola, a palha de arroz (PA), e um resíduo florestal, cepos de pinheiro (CP), com vista a sua valorização. Uma das formas de valorização é a produção de fibra de celulose branqueada, para várias aplicações.

Caracterizaram-se as matérias-primas tendo-se verificado que a quantidade de extratáveis é diferente conforme o tipo de solvente utilizado, sendo a água (entre acetona e etanol), o solvente que remove um maior número de compostos. É por isso fundamental, para efeitos de comparação com valores publicados, a identificação do solvente usado para essa quantificação. Além disso, a diminuição do tamanho da partícula e o aumento do tempo de hidrólise ácida a 72% (de 1 para 2 h) conduziram a valores menores do teor de polissacarídeos, muito provavelmente devido à sua maior degradação. Com a determinação da composição química constatou-se ainda que os componentes principais nas duas matérias-primas são os polissacarídeos, que representam cerca de 50% na palha de arroz e 62% nos cepos de pinheiro, seguido da lenhina, com 23% e 26%, respetivamente. A grande diferença na composição química entre os dois tipos de biomassa lenhocelulósica detetou-se no teor de cinzas que na palha de arroz é aproximadamente 20%, enquanto que nos cepos de pinheiro os compostos inorgânicos constituem apenas a 5%.

Para promover a remoção da lenhina, foram aplicados tratamentos à palha de arroz (NaOH ou *organosolv*) e ao cepo de pinheiro (*steam explosion* e *organosolv* seguido de NaOH+AQ). Entre os vários ensaios realizados concluiu-se que quanto maior é a severidade do tratamento (entenda-se maiores concentrações, temperatura e/ou tempo de reação), menor é o teor de lenhina e o respetivo rendimento. Dos tratamentos aplicados à palha de arroz destacam-se o PA-NG1 (15 % (m/m) de NaOH, 2 h a 121°C) e o PA-EW4 (30 % (v/v) etanol a 190°C) com os quais se obteve uma maior percentagem de deslenhificação, 90 e 40% respetivamente. O ensaio PA-EW4 apresentou, no entanto, uma perda de rendimento muito elevada face ao grau de deslenhificação, o que traduz uma acentuada degradação dos polissacarídeos, principalmente das xilanas. Neste tratamento possivelmente ocorreu alguma fragmentação da lenhina sem a sua conseqüente dissolução, devido à utilização de baixa

concentração de etanol. Uma das diferenças entre estes dois tratamentos é a maior remoção de cinzas que a solução alcalina de NaOH permite relativamente ao tratamento *organosolv*.

Os pré-tratamentos aplicados ao cepo de pinheiro, explosão a vapor e *organosolv*, não se mostraram eficazes na remoção de lenhina, já que esta passou a ser mais representativa do que na amostra original. A explosão a vapor resultou num rendimento de 88%, sendo a perda de massa maioritariamente associada à hidrólise das hemiceluloses. Embora se tenha concluído que, provavelmente, as condições usadas no processo *organosolv* terão sido demasiado suaves (30%(v/v) etanol, 170°C), observou-se uma maior perda de massa com o tempo do tratamento, resultando o dobro da remoção de lenhina quando se passou de 30 para 90 minutos. O tratamento com NaOH+AQ aplicado a seguir aos pré-tratamentos permitiu que se atingisse, no total, uma remoção de lenhina de 96% (CP-EW3N), apesar de um baixo rendimento (20%).

A caracterização das pastas obtidas permitiu verificar que com a pasta PA-NG1 se obtiveram resultados muito semelhantes aos valores típicos na indústria papeleira para pastas *kraft* cruas de folhosas (IK~15, viscosidade intrínseca ~1100-1500 mL/g). Já a pasta CP-EW3N, apesar de ter sido obtida a partir de dois pré-tratamentos prévios ao tratamento NaOH+AQ, apresentou um IK igual a 30, o que é considerado normal após o cozimento de resinosas.

Procedeu-se posteriormente ao branqueamento das pastas PA-NG1 (pasta 1), PA-EW4 (pasta 2) e CP-EW3N (pasta 3). A aplicação de dois estágios de oxigénio, nas condições usadas, levou a uma drástica diminuição do IK da pasta 3, diminuindo de 30 para 1.4, o que indica uma extensa degradação dos polissacarídeos, apesar da brancura ser baixa. À pasta obtida (3-OO) aplicou-se uma sequência DED, tendo-se obtido uma viscosidade demasiado baixa (77 mL/g) após o primeiro estágio de dióxido de cloro (3-OOD₀). Sendo o dióxido de cloro um reagente seletivo, pode-se confirmar que o oxigénio é o grande responsável pela extensa degradação dos polissacarídeos.

Após o branqueamento das pastas obtidas a partir da palha de arroz (pasta 1 e pasta 2) verificou-se que com o dióxido de cloro se atingiram maiores rendimentos (96.8 a 99.9%). Já os ensaios de branqueamento realizados com o ácido peracético, levaram à obtenção de rendimentos menores (88-89%) embora com maiores graus de brancura. Entre o branqueamento efetuado com dióxido de cloro e o branqueamento realizado com clorito de sódio, verifica-se que os ensaios realizados com o clorito de sódio resultaram numa menor

deslenhificação (IK 5.8 e 7.9 vs 2.3) e conseqüentemente menor degradação dos polissacarídeos (1057 e 1053 vs 1005 mL/g). No que diz respeito ao ácido peracético é notável que o uso do mesmo, em comparação com uma seqüência do tipo DED, provoca uma degradação dos polissacarídeos muito mais extensa, traduzida pelo abaixamento acentuado da viscosidade intrínseca (1005 vs 268 mL/g). Pelo branqueamento da pasta 2 (PA-EW4), com seqüências Paa e PaaD₀, concluiu-se que, apesar de se ter partido de uma pasta em que a remoção de lenhina não foi eficaz e, de se pensar ter ocorrido reprecipitação da lenhina na superfície das fibras, estes factos não se traduziram numa maior dificuldade de branqueamento. No entanto, comparando com a pasta 1, que sofreu as mesmas seqüências de branqueamento, pode-se inferir que o desempenho de um agente de branqueamento depende das modificações estruturais sofridas pela matéria-prima no tratamento prévio que lhe foi aplicado.

Conclui-se assim que, a partir destes resíduos lenhocelulósicos, é possível a obtenção de pastas com níveis elevados de brancura e graus de polimerização de celulose razoáveis, dependendo da aplicação final. Existe, no entanto, ainda a necessidade de investigar as melhores condições experimentais a aplicar.

5.1. Sugestões de trabalho futuro

Dado o trabalho apresentado ser uma primeira abordagem no DEQ a este tipo de resíduos e se ter executado desde a sua caracterização ao respetivo branqueamento das pastas obtidas, o tempo foi escasso para um estudo intensivo. Desta forma fazem-se algumas sugestões de trabalho futuro:

- Aumentar a temperatura dos ensaios realizados com NaOH, com banho de óleo, por exemplo, otimizando-a com a compensação da carga alcalina;
- Otimizar as condições do tratamento *organosolv* quer através da diminuição da temperatura, com avaliação da extensão do grau de degradação dos polissacarídeos, quer através do aumento da concentração de etanol e averiguar se ocorre reprecipitação da lenhina ou se a lenhina é dissolvida;
- Efetuar uma caracterização química entre os dois pré-tratamentos aplicados ao cepo de pinheiro e aplicar o tratamento NaOH+AQ isolado de forma a perceber de que forma é que os pré-tratamentos influenciam a pasta obtida no final.

– Otimizar as condições experimentais usadas nos estágios de oxigênio para uma menor degradação dos polissacarídeos;

– Otimizar as condições do branqueamento com ácido peracético (diminuindo a concentração), já que com este agente se conseguiram elevados níveis de brancura, mas com valores de viscosidade muito baixos;

– Determinar as brancuras ISO;

– Avaliar as propriedades papelarias resultantes do uso destas pastas branqueadas;

– Determinar a viabilidade de produção de nanoceluloses; neste sentido, já depois deste trabalho ter terminado, foram aplicadas condições mais suaves de tratamento, tendo-se já produzido nanoceluloses das fibras branqueadas (Godinho et al., 2017).

6. BIBLIOGRAFIA

Abraham, A., Mathew, A. K., Sindhu, R., Pandey, A. & Binod, P. (2016). Potential of rice straw for bio-refining: An overview. *Bioresource Technology*, 215, 29–36.

Adel, A. M., El-Gendy, A. A., Diab, M. A., Abou-Zeid, R. E., El-Zawawy, W. K. & Dufresne, A. (2016). Microfibrillated cellulose from agricultural residues. Part I: Papermaking application. *Industrial Crops and Products* 93, 161–174.

Agarwal, U. P. (2006). Raman imaging to investigate ultrastructure and composition of plant cell walls: distribution of lignin and cellulose in black spruce wood (*Picea mariana*). *Planta*, 224, 1141-1153.

Almeida, D. & Gomide, J. L. (2015). Soda pulping with additives. *7th International Colloquium on Eucalyptus Pulp*. Vitória, Espírito Santo, Brazil.

Amnuaycheewa, P., Hengaroonprasan, R., Rattanaporn, K., Kirdponpattara, S., Cheenkachorn, K. & Sriariyanun, M. (2016). Enhancing enzymatic hydrolysis and biogas production from rice straw by pretreatment with organic acids. *Industrial Crops and Products*, 87, 247–254.

Angkuratipakorn, T., Sriprai, A., Tantrawong, S., Chaiyasit, W. & Singkhonrat, J. (2017). Fabrication and characterization of rice bran oil-in-water Pickering emulsion stabilized by cellulose nanocrystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 522, 310–319.

Argyropoulos, D.S. (2003). Salient Reactions in Lignin During Pulping and Oxygen Bleaching: An Overview. *Journal of Pulp and Paper Science* 29(9), 308-313.

Anwar, Z., Gulfraz, M. & Irshad, M. (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(2), 163–173.

Auxenfans, T., Crônier, D., Chabbert, B. & Paës, G. (2017). Understanding the structural and chemical changes of plant biomass following steam explosion pretreatment. *Biotechnology for Biofuels*, 10, 36. (disponível online, DOI: 10.1186/s13068-017-0718-z).

Asgari, F. & Argyropoulos, D. S. (1998). Fundamentals of oxygen delignification. Part II. Functional group formation/elimination in residual Kraft lignin. *Canadian Journal of Chemistry*, 76, 1606-1615.

Backlund, B. (2014). Wood assortments suitable for production of chemicals via bioconversion, *Innventia Report N.490*.

Bajpai, P. (2012). *Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching*. 2^a ed. Waltham/Oxford /Amsterdam: Elsevier.

Barana, D., Salanti, A., Orlandi, M., Ali, D. S., & Zoia, L. (2016). Biorefinery process for the simultaneous recovery of lignin , hemicelluloses , cellulose nanocrystals and silica from rice husk and *Arundo donax*. *Industrial Crops and Products*, 86, 31–39.

Bergstrom D. & Matisons, M. (2014). Forest Refine, 2012-2014: Efficient forest biomass supply chain management for biorefineries. Synthesis report, Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Forest Biomaterials and Technology (p. 20).

Biermann, J. (1996). *Handbook of pulping and papermaking*. 2^a ed. San Diego, California: Academic Press.

Bilgili, F., Koçak, E., Bulut, Ü., & Kuşkaya, S. (2017). Can biomass energy be an efficient policy tool for sustainable development? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 830–845.

Binod, P., Sindhu, R., Singhanian, R. R., Vikram, S., Devi, L., Nagalakshmi, S., Kurien, N., Sukumaran, R. K. & Pandey, A. (2010). Bioethanol production from rice straw: An overview. *Bioresource Technology*, 101(13), 4767–4774.

Brasileiro, L. B, Colodette, J. L., Piló-Veloso, D. (2001). A utilização de perácidos na deslenhificação e no branqueamento de polpas celulósicas. *Química Nova*, 24(6), 819-829.

Brodeur, G., Yau, E., Badal, K., Collier, J., Ramachandran, K. B. & Ramakrishnan, S. (2011). Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review. *Enzyme Research*, 2011, 1-17.

Bui, N. Q., Fongarland, P., Rataboul, F., Dartiguelongue, C., Charon, N., Vallée, C. & Essayem, N. (2015). FTIR as a simple tool to quantify unconverted lignin from chars in biomass liquefaction process : Application to SC ethanol liquefaction of pine wood. *Fuel Processing Technology*, 134(2015), 378-386.

Buranov & Mazza (2008). Lignin in straw of herbaceous crops. *Industrial Crops and Products*, 28, 237-259.

Capolupo, L., & Faraco, V. (2016). Green methods of lignocellulose pretreatment for biorefinery development. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100, 9451–9467.

Carlmark, A. (2002). Atom transfer radical polymerization from multifunctional substrates. KTH Royal Institute of Technology, MSc thesis.

Carrillo-nieves, D., Zumalacárregui-de Cárdenas, L., Sánchez-Collazo, O., Michelena-Alvarez, G., Yznaga-Blanco, H., Martínez-Hernández, J. L. & Noé-Aguilar, C. (2014); Pretreatments employed in lignocellulosic materials for bioethanol production: an overview. *Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar Cuba*, 48(1), 71-79.

Carvalho, M. G. V. S. (1999). “Efeito das Variáveis de Cozimento nas Características Químicas de Pastas Kraft de *Eucalyptus globulus*.” Tese de Doutorado, Universidade de Coimbra, Coimbra.

Castro, R.C.A., Fonseca, B.G., Santos, H.T.L., Ferreira, I.S., Mussatto, S.I. & Roberto, I.C. (2016). Alkaline deacetylation as a strategy to improve sugars recovery and ethanol production from rice straw hemicellulose and cellulose. *Industrial Crops and Products*, 106, 65-73. (disponível online, DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.08.053)

Celpa, 2016. *Boletim estatístico*, Lisboa: Indústria Papeleira Portuguesa.

Centro Pinus- “A Fileira do Pinho em 2015”, <http://www.centropinus.org/>, consultado em 09/12/2017

Chang, K.-L., Thitikorn-amorn, J., Hsieh, J.-F., Ou, B.-M., Chen, S.-H., Ratanakhanokchai, K., Huang, P.-J. & Chen, S.-T. (2011). Enhanced enzymatic conversion with freeze pretreatment. *Biomass and Bioenergy*, 35, 90-95.

Choi, J. W., Choi, D.-H. & Faix, O. (2007). Characterization of lignin-carbohydrate linkages in the residual lignin isolated from chemical pulp of spruce (*Picea abies*) and beech wood (*Fagus sylvatica*). *Journal of Wood Science*, 53, 309-313.

Dence, C. W. & Reeve, D. W., (1996). *Pulp Bleaching: Principles and Practice*. TAPPI Press, Atlanta.

DGRF- Direção Geral Dos Recursos Florestais, http://www.icnf.pt/portal/florestas/dfci/sf1/resource/doc/sedfci/10-relatorio-final_protocolo-ep-dgrf-ifap-2004, consultado em 02/07/2017

Ek, M., Gellerstedt, G. & Henriksson, G. (2009). *Pulp and Paper Chemistry and Technology, Wood Chemistry and Wood Biotechnology*, Vol. 1. Stockholm: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG.

Eriksson, D., Weiland, F., Hedman, H., Stenberg, M., Öhrman, O., Lestander, T.A., Bergstene, U. & Öhmanc, M. (2012). Characterization of Scots pine stump-root biomass as feedstock for gasification. *Bioresource Technology*, 104, 729-736.

Estatísticas Agrícolas 2016 (2017); Instituto Nacional de Estatística, I.P; Lisboa; <https://www.ine.pt/> consultado em 28/09/2017

Fabiyi, J. S.& Ogunleye, B. M. (2015). Mid-Infrared Spectroscopy and Dynamic Mechanical Analysis of Heat-Treated Obeche (*Triplochiton scleroxylon*) Wood. *Maderas, Ciencia y Tecnología*, 17(1), 5-16.

Fan, M., Dai, D. & Huang, B. (2012). Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres. *Fourier Transform - Materials Analysis*, Dr Salih Salih (Ed.), ISBN: 978-953-51-0594-7, *InTech*, disponível em: <http://www.intechopen.com/books/fourier-transform-materials-analysis/fourier-transform-infraredspectroscopy-for-natural-fibres>.

Fengel, D. & Wegener, G. (1984). *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*, Walter de Gruyter, Berlim.

Ferreira, P.J.T. (2000). *“Estudos de Pastas Kraft de Eucalyptus globulus: Características Estruturais e Aptidão Papeleira.”*, Tese de Doutoramento, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra.

Figueiredo, A. Cristina et al (2014). Pinus Pinaster Aiton e Pinus Pinea L.; Agrotec – Agosto 2014), 14-18.

Fillat, U., Pepió, M., Vidal, T. & Roncero, M. B. (2010). Flax fibers as a raw material : How to bleach efficiently a non-woody plant to obtain high-quality pulp. *Biomass and Bioenergy*, 34, 1896–1905.

Gall, D. L., Ralph, J., Donohue, T. J., & Noguera, D. R. (2017). Biochemical transformation of lignin for deriving valued commodities from lignocellulose. *Current Opinion in Biotechnology*, 45, 120–126.

Germer, E., Métais, A. & Hostachy, J. C. (2012). Cinco obstáculos no caminho de uma nova tecnologia (pp. 53-57): Revista O Papel - ABTCP São Paulo.

Gierer, J., (1986). Chemistry of delignification. Part 2: Reactions of lignins during bleaching, *Wood Science and Technology*, 20, 1-33.

Godinho, D., Mendes, C.V.T., Lourenço, A.F., Carbajo, J.M., Ferreira, P.J.T., Carvalho, M.G.V.S., Villar, J.C "Cellulose nanofibrils from pine stumps and rice straw: production, characterization and influence in filler-containing papers" WCCE10-10th World Congress of Chemical Engineering, 1-5 Outubro 2017, Barcelona, Espanha - Topic: Internat. Symposium on Lignocellulosic Materials, Poster.

Gomes, V. J. & Colodette, J. L. (2017). Um novo conceito de branqueamento de polpa kraft de eucalipto com ozônio em média consistência. *Química Nova*, 40(1), 54-59.

Gominho, J., Lourenc, A., Miranda, I., & Pereira, H. (2012). Chemical and fuel properties of stumps biomass from *Eucalyptus globulus* plantations. *Industrial Crops and Products*, 39, 12-16.

Grace, T. M., Leopold, B., Malcolm, E. W. & Kocurek, M., 1989. 'Alkaline Pulping', in *Pulp and Paper Manufacture*. 3rd ed. Atlanta: 5, TAPPI/CPPA.

Green Savers - "Eucalipto destrona pinheiro-bravo como primeira espécie da floresta portuguesa". <http://greensavers.sapo.pt/>, consultado em 09/12/2017

Hallac, B. B. & Ragauskas, A. J. (2011). Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, 5, 215–225.

Harun, S., Balan, V., Takriff, M. S., Hassan, J. & Dale, B. E. (2013). Performance of AFEX™ pretreated rice straw as source of fermentable sugars: the influence of particle size. *Biotechnology for Biofuels*, 6, 40. (disponível online, DOI:10.1186/1754-6834-6-40).

He, Y., Pang, Y., Lin, Y., Li, X. & Wang, K. (2008). Physicochemical Characterization of Rice Straw Pretreated with Sodium Hydroxide in The Solid State for Enhancing Biogas Production. *Energy & Fuels*, 22, 2775-2781.

Hou, X.-D., Smith, T.J., Li, N. & Zong M.-H. (2012). Novel renewable ionic liquids as highly effective solvents for pretreatment of rice straw biomass by selective removal of lignin. *Biotechnology and Bioengineering*, 109, 2848-2493.

Ibero Massa Florestal - Renewable green energy (2014). Estudo de quantificação do total de resíduos agrícolas e vegetais em cada distrito principalmente centro/norte, de cada biomassa proveniente de podas.

INE - Instituto Nacional de Estatística. “Estatísticas Agrícolas - 2014”, <https://www.ine.pt/>, consultado em 29/09/2017.

InfoTecnicepa.46 - Associação Portuguesa dos Técnicos das Indústrias de Celulose e Papel Ensino e Investigação na Fileira da Pasta e do Papel. (2016). (disponível em, https://www.tecnicepa.com/files/Info46_Fevereiro2016.pdf).

Isikgor, F. H. & Becer, C. R. (2015). Lignocellulosic Biomass : A Sustainable Platform for Production of Bio-Based Chemicals and Polymers. *Polymer Chemistry*, 6, 4497-4559.

Jacobi, Pedro. (2006). Sustentabilidade ambiental, consumo e cidadania. *Ambiente & Sociedade*, 9(1), 183-186.

Jiang, M., Zhao, M., Zhou, Z., Huang, T., Chen, X. & Wang, Y. (2011). Isolation of cellulose with ionic liquid from steam exploded rice straw. *Industrial Crops and Products*, 33(3), 734–738.

Jiménez, L., Angulo, V., Ramos, E., Torre, M. J. De, & Ferrer, J. L. (2006). Comparison of various pulping processes for producing pulp from vine shoots. *Industrial Crops and Products*, 23, 122–130.

Kahar, P. (2013). Synergistic Effects of Pretreatment Process on Enzymatic Digestion of Rice Straw for Efficient Ethanol Fermentation. *Environmental Biotechnology – New Approaches and Prospective Applications*, Chapter 4 (disponível online, DOI: 10.5772/54949), book edited by Marian Petre, ISBN 978-953-51-0972-3.

Kaur, D., Bhardwaj, N. K., & Lohchab, R. K. (2017). Prospects of rice straw as a raw material for paper making. *Waste Management*, 60, 127–139.

Khaleghian, H., Molaverdi, M. & Karimi, K. (2017). Silica Removal from Rice Straw to Improve its Hydrolysis and Ethanol Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 6, 9793-9798. (disponível online, DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02830).

Kocurek, M. J. & Stevens, C. F.B. (1983). Properties of Fibrous Raw Materials and their Preparation for Pulping (1) in Series " Pulp and Paper Manufacture" 3rd ed. (M. J. Kocurek, ed.) TAPPI/CPPA, Atlanta/Montreal.

Kumar, R. & Wyman, C. E. (2009). Effects of Cellulase and Xylanase Enzymes on the Deconstruction of Solids from Pretreatment of Poplar by Leading Technologies. *Biotechnol Prog.* 25(2), 302-314. (disponível online, DOI: 10.1002/btpr.102)

Kumar, A. K. & Sharma, S. (2017). Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review. *Bioresources and Bioprocessing*, 4(1), 7.

Kun, D. & Pukánszky, B. (2017). Polymer/Lignin blends: Interactions, properties, applications. *European Polymer Journal*, 93, 618-641. (disponível online, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.04.035).

Lachenal, D., de Choudens, C. & Monzie, P. (1980). Chemical pulping without sulphur. *Tappi J.*, 63(11), 59-62.

Laurichesse, S. & Avérous, L. (2014). Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*, 39 (7) 1266-1290.

Lawoko, M. (2013). Unveiling the structure and ultrastructure of lignin carbohydrate complexes in softwoods. *International Journal of Biological Macromolecules*, 62, 705– 713.

Lourenço, A., Gominho, J., Curt, M. D., Revilla, E., Villar, J. C. & Pereira, H. (2017). Steam Explosion as a Pretreatment of *Cynara cardunculus* Prior to Delignification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56, 424-433.

Mikkonen, K. S. & Tenkanen, M. (2012). Sustainable foodpackaging materials based on future biorefinery products: Xylans and mannans. *Trends in Food Science & Technology*, 28(2) 90-102. (disponível online, DOI:10.1016/j.tifs.2012.06.012).

Moral, A., Aguado, R., Mutjé & P. Tijero, A. (2016). Papermaking potencial of *Citrus sinensis* trimmings using organosolv pulping, chlorine-free bleaching and refining. *Journal of Cleaner Production*, 112, 980-986.

Mori, F. A., Mendes, L. M., Trugilho, P. F. & Cardoso, M. G. (2003). Utilização de eucaliptos e de madeiras nativas no armazenamento da aguardente de cana-de-açúcar. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 23(3), 396-400.

Mu, C., Jiang, M., Zhu, J., Zhao, M., Zhu, S. & Zhou, Z. (2014). Isolation of cellulose from steam-exploded rice straw with aniline catalyzing dimethyl formamide aqueous solution. *Renewable Energy*, 63, 324-329.

Müller, G., Bartholme, M., Kharazipour, A. & Polle, A. (2008). FTIR-ATR Spectroscopic Analysis of Changes in Fiber Properties During Insulating Fiberboard Manufacture of Beech Wood. *Wood and Fiber Science*, 40(4), 532-453.

Nasri-Nasrabadi, B., Behzad, T. & Bagheri, R. (2014). Extraction and Characterization of Rice Straw Cellulose Nanofibers by an Optimized Chemomechanical Method. *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 40063. (disponível em DOI: 10.1002/app.40063).

Negro, M. J., Manzanares, P., Oliva, J. M, Ballesteros, I. & Ballesteros, M. (2003). Changes in various physical/chemical parameters of *Pinus pinaster* wood after steam explosion pretreatment. *Biomass and Bioenergy*, 25(3), 301-308.

Oun, A. A. & Rhim, J.-W. (2016). Isolation of cellulose nanocrystals from grain straws and their use for the preparation of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers* 150, 187-200.

Pan, X., Xie, Dan, Yu, R. W., Lam, D. & Saddler, J. N. (2007). Lodgepole Pine Killed by Mountain Pine Beetle Using the Ethanol Organosolv Process: Fractionation and Process Optimization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 2609-2617.

Pastore, T. C. M., Oliveira, C. C. K. Rubim, J. & Santos, K. O. (2008). Efeito do Intemperismo Artificial em Quatro Madeiras Tropicais Monitorado por Espectroscopia de Infravermelho (DRIFT). *Química Nova*, 31(8), 2071-2075.

PEFC - Programa para o Reconhecimento dos Esquemas de Certificação da Gestão da Floresta Sustentável, <https://www.pefc.pt/>; consultado a 2 /07/2017.

Räisänen, T. & Athanassiadis, D. (2013). Basic chemical composition of the biomass components of pine, spruce and birch. *Forest Refine*

Remli, N. A. M., Shah, U. K. M., Mohamad, R. & Abd-Aziz, S. (2014). Effects of Chemical and Thermal Pretreatments on the Enzymatic Saccharification of Rice Straw for Sugars Production. *BioResources*, 9(1), 510-522.

Requejo, A., Rodríguez, A., Colodette, J. L., Gomide, J. L. & Jiménez, L. (2012). Bioresource Technology TCF bleaching sequence in kraft pulping of olive tree pruning residues. *Bioresource Technology*, 117, 117-123.

Ribeiro, M. M. (2012). Os limites físicos do planeta e a importância da cidadania ambiental para a consecução de um desenvolvimento económico sustentável. *Revista Electrónica Direito e Política*, Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciência Jurídica da UNIVALI, Itajaí, 7(1) (disponível em: www.univali.br/direitoepolitica - ISSN 1980-7791)

Ribeiro, A. O., Mendes, R. F., Mendes, L. M., Mori, F. A. & Ziech, R. Q. S. (2014) Retratibilidade da Madeira de *Toona ciliata* M. Roem Proveniente de Três Municípios do Sul de Minas Gerais. *Cerne*, 20(3), 351-361.

Rodriguez, A., Moral, A., Serrano, L., Labidi, J. & Jimenez, L. (2008). Rice straw pulp obtained by using various methods. *Bioresource Technology*, 99(8), 2881-2886. PEFC - Programa para o Reconhecimento dos Esquemas de Certificação da Gestão da Floresta Sustentável, <https://www.pefc.pt/>; consultado a 2 /07/2017.

Rosa, S. M. L., Rehman, N., Miranda, M. I. G., Nachtigall, S. M. B. & Bica, C. I. D. (2012). Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. *Carbohydrate Polymers*, 87(2), 1131-1138.

Rosenau, T., Potthast, A., Milacher, W., Hofinger, A. & Kosma, P. (2004). Isolation and identification of residual chromophores in cellulosic materials. *Polymers*, 45, 6437-6443.

Santos, N. B. C, Gomes, R. M, Colodette, J. L., Resende, T. M., Lino, A. G. & Zanuncio, A. J. V. (2011). A comparison of methods for eucalypt wood removal extractives. *5th International Colloquium on Eucalyptus Pulp, Porto Seguro, Bahia, Brazil*. (disponível online, DOI:10.1016/j.tifs.2012.06.012).

Santos, R. B., Hart, P. W., Jameel, H. & Chang, H.-M. (2013). Important reaction of lignin. *BioResources*, 8(1), 1456-1477.

Santos, A., Simões, R., Pereira, H. & Anjos, O. (2004). Alternative species for the forest industry as forms of diversify the landscape. *II Ibero-American Symposium on Forest Management and Economics*.

Scallan, A.M. (1983). The effect of acidic groups on the swelling of pulps: A review, *Tappi Journal.*, 66, 73-75.

Seo, J. & Kim, H. (2015). Effect of H₂O₂ bleaching with ultrasonication on the properties of thermomechanical pulp and unbleached kraft pulp. *Ultrasonics Sonochemistry*, 23, 347-353.

Silva-Fernades, T., Duarte, L. C., Carvalheiro, F., Marques, S., Loureiro-Dias, M. C., Fonseca, C. & Gírio F. (2015). Biorefining strategy for maximal monosaccharide recovery from three different feedstocks: Eucalyptus residues, wheat straw and olive tree pruning. *Bioresource Technology*, 183, 203-212.

Singh, R., Srivastava, M. & Shukla, A. (2016). Environmental sustainability of bioethanol production from rice straw in India: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 202-216.

Sixta, H. (2006). *Handbook of Pulp* (1). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA.

Sjöström, E. (1993). *Wood Chemistry - Fundamentals and Applications*. San Diego: Academic Press, 2nd Edition.

Sluiter, A, Hames, B., Hyman, D., Payne, C., Ruiz, R., Scarlata, C., ... Nrel, J. W. (2008a). NREL/TP-510-42621-Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in

liquid process samples: Laboratory Analytical Procedure (LAP). *National Renewable Energy Laboratory (NREL)*.

Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J. & Templeton, D. (2008b). NREL/TP-510-42622-Determination of ash in biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP). *National Renewable Energy Laboratory (NREL)*.

Sluiter, A., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J. & Templeton, D. (2008c). NREL/TP-510-42619-Determination of Extractives in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP). *National Renewable Energy Laboratory (NREL)*.

Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. & Crocker, D. (2012d). NREL/TP-510-42618-Determination of structural carbohydrates and lignin in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP). *National Renewable Energy Laboratory (NREL)*.

Smook, G. (2002). Handbook for pulp & paper technologist. Vancouver: Angus Wild Publication Ins.

Stoklosa, R. J. & Hodge, D. (2012). Extraction, Recovery, and Characterization of Hardwood and Grass Hemicelluloses for Integration into Biorefining Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 11045-11053.

Suchy, M. & Argyropoulos, D., S. (2002). Catalysis and activation of oxygen and peroxide delignification of chemical pulps: a review. *TAPPI Journal*, 1(2), 1-18.

Suess, H. U. (2010). *Pulp Bleaching Today*; Berlin: Walter de Gruyter.

Sun, Y. & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review. *Bioresource Technology*, 83, 1-11.

Tavast, D., Brännvall, E., Lindström, M. E. & Henriksson, G. (2011). Selectiveness and efficiency of combined peracetic acid and chlorine dioxide bleaching stage for Kraft pulp in removing Hexenuronic Acid. *Cellulose, Chemistry and Technology*, 45 (1-2), 89-95.

Tran, K. Q., Luo, X., Seisenbaeva, G., e Jirjis, R. (2013). Stump torrefaction for bioenergy application. *Applied Energy*, 112, 539-546.

Tribulová, T., Kacík, F., Evtuguin, D. & Cabalová, I. (2016). Assessment of chromophores in chemically treated and aged wood by uv-vis diffuse reflectance spectroscopy. *Cellulose Chemistry and Technology*, 50(5-6), 659-667.

Uva, J.S., 6º inventário florestal nacional (IF6) – Áreas dos usos do solo e das espécies florestais de Portugal continental em 1995, 2005 e 2010. *Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas (ICNF)* – Lisboa, Fev 2013.

Wang, Y., Azhar, S., Lindström, M. E. & Henriksson, G. (2015). Stabilization of polysaccharides during alkaline pre-treatment of wood combined with enzyme-supported extractions in a biorefinery. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 35, 91–101.

Wang, J., Qian, W., He, Y., Xiong, Y., Song, P. & Wang, R. (2017). Reutilization of discarded biomass for preparing functional polymer materials. *Waste Management*, 65, 11-21 (disponível online, DOI: 10.1016/j.wasman.2017.04.025).

Watkins, D., Nuruddin, M., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A. & Jeelani, S. (2015). Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(1), 26–32.

Wildschut, J., Smit, A. T., Reith, J. H. & Huijgen, W. J. J. (2013). Ethanol-Based Organosolv Fractionation of Wheat Straw for the Production of Lignin and Enzymatically Digestible Cellulose. *Bioresource Technology*, 135, 58-66.

Win, N. N., Weinwurm, F. & Friedl, A. (2015). Investigation of organosolv and hot-compressed water pretreatments of rice straw. *Biomass Conversion Biorefinery*, 6(3), 355–364.

Xu, F., Yu, J., Tesso, T., Dowell, F. & Wang, D. (2013). Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. *Applied Energy*, 104, 801-809.

Xu, Y., Li, K. & Zhang, M. (2007). Lignin precipitation on the pulp fibers in the ethanol-based organosolv pulping. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 301, 255-263.

Yang, S.-T., El-Ensashy, H. A. & Thongchul, N. (2013). Bioprocessing Technologies in Biorefinery for Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Polymers. Aiche Wiley, Cap. 6; pp. 108-126.

You, T.-T., Zhang, L.-M., Zhou, S.-K. & Xu, F. (2015). Structural elucidation of lignin-carbohydrate complex (LCC) preparations and lignin from *Arundo Donax* Linn. *Industrial Crops and Products*, 71, 65-74.

Zhu, S., Huang, W., Huang, W., Wang, K., Chen, Q., Wu, Y. (2015). Pretreatment of rice straw for ethanol production by a two-step process using dilute sulfuric acid and sulfomethylation reagent. *Applied Energy*, 154, 190-196.

ANEXOS

ANEXO I – REAÇÕES QUÍMICAS

I.1. Reações da lenhina em meio alcalino

Uma vez que os tratamentos aplicados ao longo deste trabalho foram essencialmente de carácter alcalino, de seguida, serão apenas abordadas as principais reações da lenhina em condições básicas.

Como se sabe, o objetivo do cozimento é a individualização das fibras lenhocelulósicas, a partir da remoção da lenhina. Devido à complexidade das reações envolvidas, estas não são ainda totalmente conhecidas, mas sabe-se que o processo de deslenhificação decorre, essencialmente, da fragmentação e solubilização da lenhina no licor de cozimento. A fragmentação da macromolécula dá-se pela clivagem das ligações éter e carbono-carbono, sendo estas últimas bastante estáveis em meio alcalino e, portanto, mais difíceis de quebrar. Assim, a quebra das ligações éter (65% das ligações na lenhina), nomeadamente α e β -aril-éter são determinantes na despolimerização (Ek et al., 2009; Sixta, 2006). As reações de deslenhificação que envolvem as unidades fenólicas e não fenólicas são, de seguida, distinguidas, uma vez que as diferenças estruturais entre estas unidades fazem com que se comportem de maneira diferente.

A quebra das ligações éter torna a lenhina mais hidrofílica devido à libertação dos grupos hidroxilo fenólicos (Ek et al., 2009).

Estruturas contendo grupos fenólicos livres

Ligações α -aril-éter:

A rutura das ligações α -aril-éter, em unidades fenólicas, Figura I, é bastante fácil, sendo a reação independente da concentração de OH⁻, desde que a alcalinidade do meio seja suficiente para ionizar os grupos fenólicos. Dada a facilidade da reação, as frações de lenhina pouco condensada são rapidamente dissolvidas no licor. A reação de deslenhificação tem início na desprotonação de um OH fenólico, que se apresenta em pequenas quantidades na macromolécula. Esta desprotonação dá origem a um intermediário do tipo metileno quinona

através da clivagem no carbono α . Assim, as ligações α -O-4 são rapidamente quebradas em meio alcalino, sendo estas reações características do início da deslenhificação (Sixta, 2006; Sjöström, 1993).

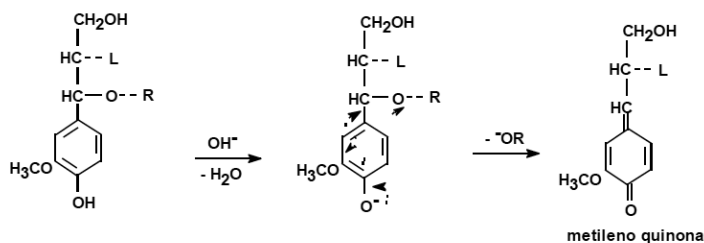


Figura I - Mecanismo da reação de ruptura da ligação α -aril-éter em unidades fenólicas (adaptado de Fengel & Wegener, 1984).

Ligações β -aril-éter

O primeiro passo da reação de deslenhificação, que envolve as ligações β -aril-éter em unidades com grupos fenólicos livres, consiste na formação do intermediário de quinona, através da eliminação do grupo substituinte no carbono α . Uma vez que no tratamento à Soda apenas atua o íon hidroxilo (ao contrário do processo *Kraft*, em que a presença de HS permite a quebra das ligações β -aril-éter), neste tratamento alcalino a quebra das ligações β -aril-éter não acontece, podendo resultar estruturas do tipo estilbeno, por eliminação do carbono γ , que são difíceis de quebrar (Ek et al.,2009; Sjöström, 1993). O mecanismo acima descrito pode ser observado na Figura II.

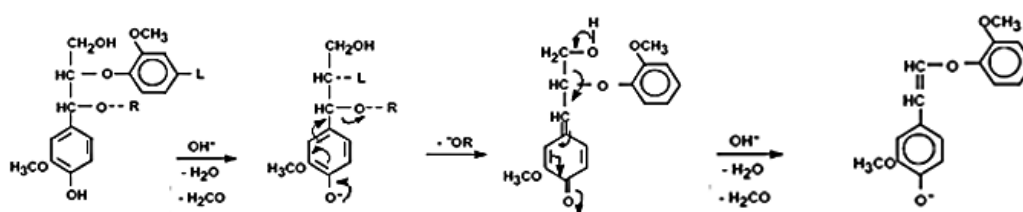


Figura II - Mecanismo da reação da ligação β -aril-éter em unidades fenólicas (adaptado de Fengel & Wegener, 1984).

Estruturas contendo unidades não-fenólicas

Ligações α -aril-éter:

Ao contrário do que acontece nas estruturas com grupos fenólicos livres, nas unidades não fenólicas, as ligações β -aril-éter são relativamente estáveis.

Ligações β -aril-éter:

Nas reações que envolvem as ligações β -aril-éter das unidades não fenólicas não se forma o intermediário de quinona. Nestas reações, a ligação éter é hidrolisada pelos íons hidroxilo segundo o mecanismo apresentado na Figura III. A reação ocorre com a formação de um epóxido intermediário, quando existe um grupo hidroxilo no carbono α . Por ser instável em meio alcalino, o epóxido é aberto resultando uma estrutura α, β glicosídica. Esta reação promove uma reação de deslenhificação eficiente através da fragmentação da lenhina e através da geração de novos grupos hidroxilo fenólicos livres. A reação de quebra da ligação β -aril-éter em estruturas não fenólicas só ocorre a temperaturas elevadas e é mais difícil de quebrar comparando com as unidades com grupos hidroxilo livres. Em pequena extensão, a fragmentação da lenhina pode prosseguir através de intermediários de oxirano e com a consequente formação de LCC's (Ek et al., 2009; Sixta, 2006; Sjöström, 1993).

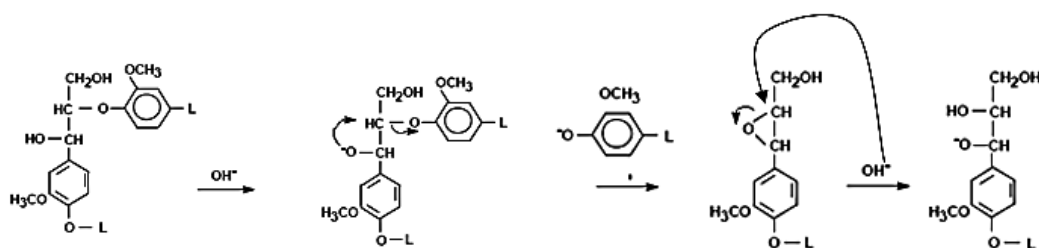


Figura III - Mecanismo da reação de ruptura da ligação β -aril-éter em unidades não fenólicas (adaptado de Fengel & Wegener, 1984).

Para além das reações de deslenhificação principais, acima referidas, podem também ocorrer reações secundárias, como as reações de condensação. Estas reações que ocorrem entre fragmentos de lenhina libertados para o licor alcalino são indesejáveis uma vez que aumentam o peso molecular da lenhina, levando à sua precipitação sobre as fibras celulósicas. Na Figura IV podem observar-se alguns exemplos das reações de condensação que resultam na formação de três diferentes estruturas de diarilmetano. No primeiro caso (a), um fenolato é adicionado à metileno quinona formando uma ligação do tipo α -5; no segundo caso (b) é ilustrada a condensação entre o carbono 1 e α com a remoção simultânea de uma cadeia lateral de propano e, finalmente, o último caso (c) envolve a libertação de formaldeído, através da

eliminação do carbono γ. As estruturas de diarilmetano formadas são difíceis de quebrar em meio alcalino (Sixta, 2006; Sjöström, 1993).

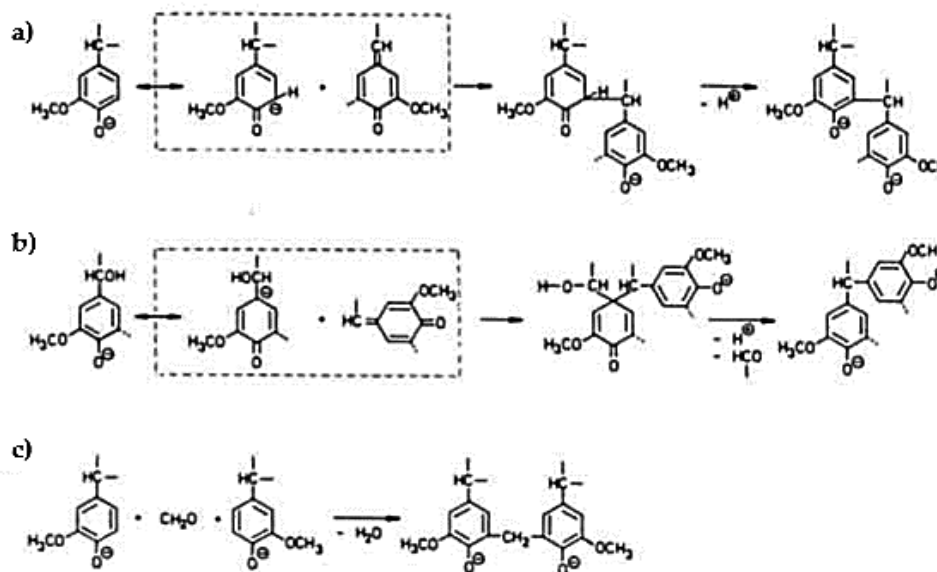


Figura IV - Reações de condensação (adaptado de Sjöström, 1993).

Como se pôde verificar, a lenhina reage de várias formas ao longo do cozimento. Assim, a lenhina nativa sofre várias alterações, e a estrutura da lenhina residual (lenhina que permanece no final do cozimento) depende muito do grau de deslenhificação e das condições utilizadas no processo. No geral, na lenhina residual encontram-se ligações do tipo β-O-4, alguns LCC's, e estruturas condensadas (5-5', β-5, 4-O-5). Os grupos fenólicos libertados, na quebra de várias ligações, são determinantes na reatividade da lenhina, e aumentam a sua solubilidade. De notar que o teor de grupos fenólicos livres na lenhina dissolvida é superior em comparação com a lenhina residual (Ek et., 2009; Sixta, 2006).

1.2. Reações dos polissacarídeos em meio alcalino

As reações de degradação alcalina, enunciadas abaixo, diminuem a seletividade do tratamento, resultando na formação de compostos de baixo peso molecular solúveis e, conseqüentemente, num decréscimo do rendimento, sendo que a maior perda acontece, geralmente, no início do cozimento.

As principais reações que resultam na degradação dos polissacarídeos são:

- Hidrólise dos grupos acetilo das xilanas (desacetilação), $T < 70^{\circ}\text{C}$;

- Cisão da ligação glicosídica (*peeling*) e reação de estabilização (*stopping*), $T > 80^{\circ}\text{C}$;
- Fragmentações;
- Dissolução dos fragmentos de baixo peso molecular;
- Hidrólise aleatória de ligações glicosídicas, não-terminais (*peeling* secundário);
- Formação de ácidos hexenurônicos;
- Readsorção de hemiceluloses na superfície das fibras;
- Formação de cromóforos.

Durante o cozimento alcalino, a impregnação do licor nas fibras lenhocelulósicas promove o inchaço da parede das células por solvatação dos grupos hidroxilo e carboxilo, provocando a quebra das ligações de hidrogénio entre os polissacarídeos. Os fragmentos de baixo peso molecular resultantes das cisões são facilmente solubilizados no licor de cozimento. Uma das reações que ocorre no início do cozimento, mesmo a temperaturas baixas, é a hidrólise dos grupos acetilo presentes nas galactoglucomanas das *softwood* e nas xilanas das *hardwoods*. Esta reação, que é rápida e extensa em condições alcalinas, liberta ácido acético, cuja neutralização é responsável pelo consumo de reagentes.

Para além das reações acima descritas, a principal responsável pela perda de rendimento, a temperaturas baixas ($>T_{amb}$), é a reação de quebra das ligações glicosídicas, que consiste na remoção dos monómeros redutores terminais da cadeia principal da celulose e hemiceluloses. Esta remoção gera novos grupos terminais, provocando uma remoção sucessiva de monómeros (*peeling* primário). Estas reações resultam na perda de cerca de 50 a 70 unidades de monómeros até que ocorrem as reações de estabilização ou *stopping* (favorecidas a temperaturas elevadas) que convertem os grupos terminais redutores em ácidos carboxílicos estáveis em meio alcalino, cessando a despolimerização dos hidratos de carbono (Sixta, 2006; Wang et al., 2015). As reações de *peeling* e *stopping* apresentam-se representadas na Figura V.

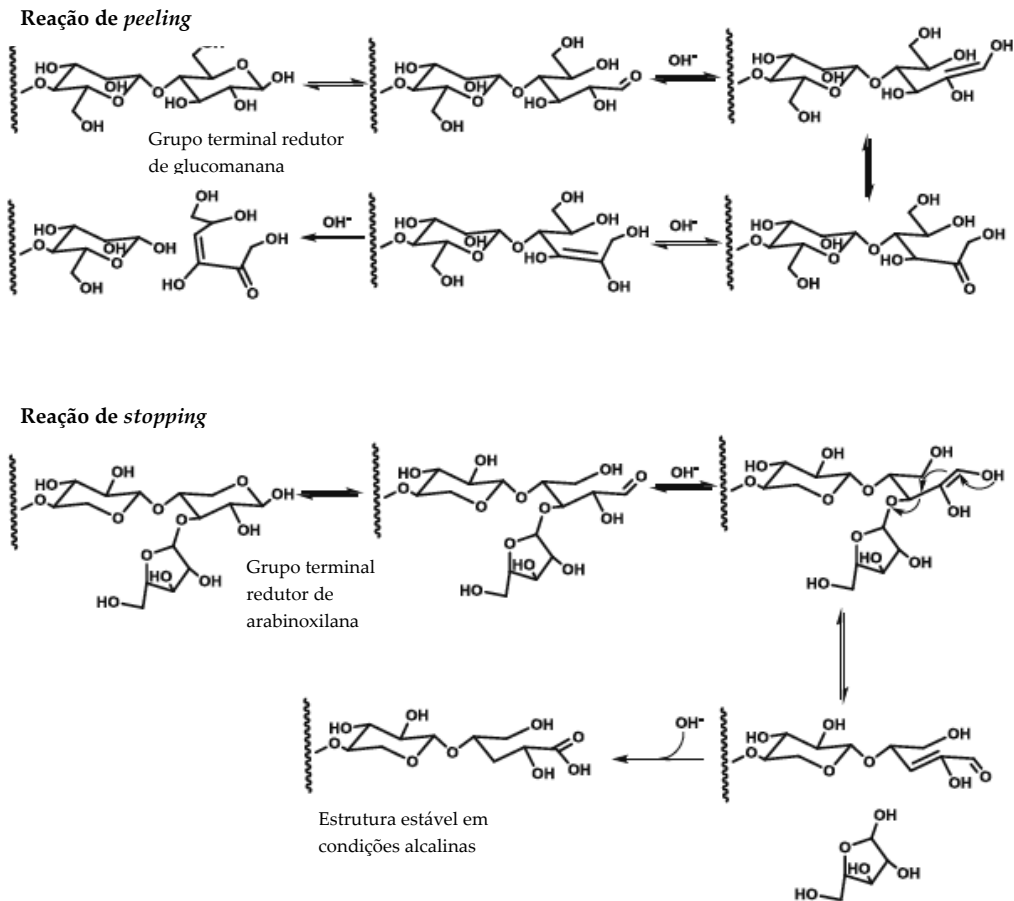


Figura V - Reação de *peeling* de glucomanana e reação de *stopping* de arabinoxilana (adaptado de Wang et al., 2015).

Quando se atingem temperaturas superiores a 150°C, temperatura típica de um cozimento, a hidrólise aleatória das ligações glicosídicas β (1→4) é considerável, gerando vários fragmentos com diferentes pesos moleculares. Estas quebras formam, de novo, grupos terminais redutores suscetíveis de serem degradados, promovendo novamente reações de *peeling* (*peeling* secundário). Esta etapa é responsável por uma grande redução do grau de polimerização da celulose (cerca de 10 vezes menor face à biomassa lenhocelulósica original) (Sixta, 2006).

Em condições alcalinas, outra reação de extrema importância com os polissacarídeos é a formação de ácidos hexenurônicos, HexA. Estes ácidos são formados por conversão do ácido 4-O-metilglucurônico presente no grupo lateral das xilanas, através da eliminação do grupo metoxilo na forma de metanol, como pode ser observado na Figura VI.

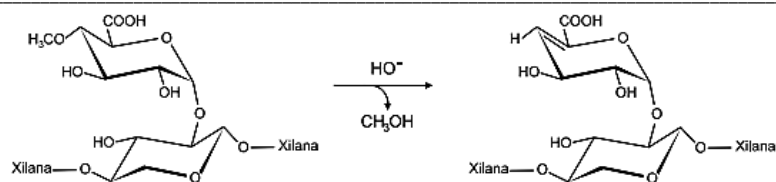


Figura VI - Formação dos HexA no tratamento alcalino (adaptado de Gomes & Colodette, 2017).

A concentração de ácidos hexenurônicos depende de vários fatores como o tempo de cozimento, mas principalmente da temperatura e carga alcalina aplicadas no tratamento. A sua quantidade varia de espécie para espécie, sendo mais significativa nas *hardwoods* e nas gramíneas, por estas apresentarem um maior teor de xilanas. No cozimento há degradação de cerca de 60% destes ácidos. Por estes ácidos serem relativamente estáveis em meio alcalino protegem as xilanas da despolimerização terminal, influenciando as propriedades das pastas. Devido à sua ligação dupla conjugada, estes compostos têm tendência a reagir com os agentes de branqueamento eletrofílicos, o que provoca um maior consumo de reagentes, sendo, também apontados como responsáveis por reversão da brancura (Ek et al., 2009; Gomes & Colodette, 2017).

Os ácidos hexenurônicos são, ainda, responsáveis pela sobrevalorização do teor de lenhina residual através da determinação do “índice kappa” (IK), uma vez que são passíveis de serem oxidados pelo permanganato de potássio utilizado nesta determinação. Como tal, a sua existência deve ser tida em conta na quantificação deste parâmetro.

Quando a alcalinidade do licor de cozimento diminui, as hemiceluloses, especialmente as xilanas dissolvidas, podem precipitar na superfície das fibras, dificultando a transferência de massa através da parede. Para além do pH do meio, a clivagem parcial das cadeias laterais das hemiceluloses também contribui para a precipitação. Este efeito, apesar de melhorar o rendimento e as propriedades mecânicas da pasta, torna-se um bloqueio para a lenhina de elevado peso molecular da matriz lenhocelulósica, tornando-se mais difícil a sua extração pelos agentes de branqueamento (Ek et al., 2009; Sixta, 2006).

I.2.1 Formação de grupos cromóforos

Os grupos cromóforos são compostos insaturados que absorvem a luz. Estes compostos existem na matéria lenhocelulósica, e também são formados durante o cozimento, atribuindo cor à pasta. A identificação destes compostos é dificultada devido à sua concentração nas

pastas ser muito baixa (ordem dos ppm/ppb) e devido à grande variedade de compostos existente. Apesar da natureza química dos grupos que absorvem a luz não ser ainda bem clara, sabe-se que a lenhina é a principal responsável, devido às ligações duplas conjugadas que possui, e às estruturas de degradação que são formadas durante o cozimento, como por exemplo, as quinonas, metileno quinonas e estilbenos. Os grupos carbonilo conjugados também são considerados grupos cromóforos. Para além da lenhina, as hemiceluloses também contribuem com grupos cromóforos, através da estrutura insaturada dos ácidos hexenurónicos e produtos de degradação dos açúcares como o furfural e o hidroximetilfurfural. Os extrativos, ainda que em menor parte, também são responsáveis por alguns grupos cromóforos. Os complexos-lenhina-carbohidratos também são apontados como uma das estruturas principais responsáveis pela cor das pastas após o cozimento. Na presença de metais há uma maior produção de cromóforos, já que estes possuem uma grande afinidade com as ligações conjugadas, resultando em pastas com cor mais acentuada (Rosenau et al., 2004; Sixta, 2006; Tribulová et al., 2016). O potencial de oxidação dos fenóis é substancialmente reduzido sob condições alcalinas. Assim, a formação de quinonas e estruturas mais condensadas a partir de unidades de lenhina fenólicas é favorecida pela presença de ar ou oxigénio. A formação destas estruturas, juntamente com as estruturas da lenhina residual, é uma das razões da diminuição da branqueabilidade das pastas (Sixta, 2006).

I.3 Reagentes de Branqueamento

Durante o estágio de branqueamento a lenhina residual sofre várias modificações que resultam principalmente em grupos hidroxilo fenólicos e num maior número de grupos ácidos que a tornam mais hidrofílica, facilitando a sua solubilização (Ek et al., 2009; Suess, 2010).

- **Dióxido de Cloro**

O dióxido de cloro, ClO_2 , é um agente de branqueamento muito atrativo devido à sua seletividade, e elevado poder oxidante, que permite atingir graus de brancura elevados sendo o mais utilizado nas sequências ECF. Ao contrário de outros reagentes, o dióxido de cloro reage muito pouco com os polissacarídeos, permitindo que o grau de polimerização da celulose seja conservado. O dióxido de cloro também consegue remover os ácidos

hexenurónicos e extratáveis resistentes aos pré-tratamentos (Bajpai, 2012; Seo & Kim, 2015; Sixta 2006). O dióxido de cloro não reage diretamente com os ácidos hexenurónicos. Estes são, na verdade, degradados pelo ácido hipocloroso e pelo cloro formados nas reações de degradação da lenhina e têm como produtos finais, ácidos dicarboxílicos clorados e não clorados (Tavast et al., 2010).

Apesar de o dióxido de cloro reagir com unidades de lenhina não fenólicas, este agente de branqueamento reage muito mais facilmente com estruturas de lenhina fenólicas. O consumo inicial de ClO_2 é rápido, e numa questão de segundos, a sua concentração diminui consideravelmente. A fase inicial da reação do dióxido de cloro com a lenhina consiste essencialmente na oxidação das estruturas aromáticas que dão origem a radicais fenóxidos. Como se pode observar na Figura VII, as reações entre os radicais formados e o dióxido de cloro formam ácidos mucónicos e quinonas (Ek et al., 2009; Tarvo et al., 2010).

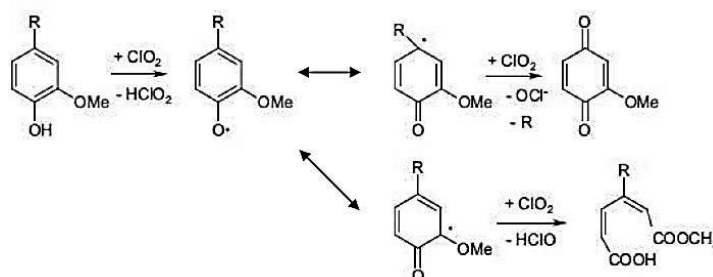


Figura VII - Reações de oxidação das unidades fenólicas da lenhina residual com o dióxido de cloro (adaptado de Suess, 2010)

À medida que oxida a lenhina, o dióxido de cloro é reduzido, dando origem a clorito (ClO_2^-) e ácido hipocloroso HClO , que quando combinados, segundo a equação I, originam cloratos (Cl^-) e cloratos (ClO_3^-). Os cloratos não participam em nenhuma reação de deslenhificação, sendo responsáveis pela diminuição de eficiência no branqueamento.



O ácido hipocloroso, em solução aquosa, apresenta-se em equilíbrio com o hipoclorito e o cloro, como pode ser observado nas equações II e III, e em condições ácidas, proporciona a formação de cloro elementar. Apesar de este apresentar um poder oxidante mais forte que o dióxido de cloro, ajudando na despolimerização da lenhina, apresenta a grande desvantagem de formar compostos organoclorados (Bajpai, 2012; Sixta, 2006).

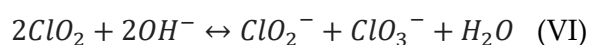
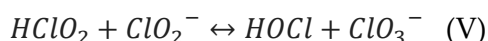


Em condições mais ácidas ($\text{pH} < 2$), a eficiência do branqueamento pode ser aumentada através da oxidação do clorito pelo ácido hipocloroso que regenera o dióxido de cloro, como mostra a Equação IV (Ek et al., 2009).



Em contrapartida, em meio alcalino, há formação de cloratos e cloritos, Equação V, sendo que estes últimos reagem por dismutação formando cloratos e ácido hipocloroso, Equação VI. Dada a diversidade de reações dependentes da acidez do meio, torna-se evidente que o pH é uma variável chave a controlar na eficiência do branqueamento sendo as condições mais adequadas as que minimizam a formação de cloratos, mas que favoreçam a degradação da lenhina sem originar demasiados compostos organoclorados. Dadas as razões anteriores, recomenda-se que no final do estágio D₀ o pH esteja entre 2.5 e 3 e nos estágios seguintes, D₁ e D₂, entre 3 e 4 (Bajpai, 2012; Ek et al., 2009; Suess, 2010).

A carga de dióxido de cloro é geralmente expressa como carga de cloro ativo multiplicando a massa de dióxido de cloro pelo fator 2.63 (Ek et al., 2009).



▪ Extração Alcalina

A extração alcalina é usualmente aplicada a seguir aos estágios oxidativos (C, D e O) ou no início, pois permite a hidrólise das clorolenhinas e a remoção dos produtos da oxidação da lenhina através da neutralização dos grupos ácidos e carbonilos presentes. O meio alcalino promove a solubilização da lenhina, a remoção dos grupos cromóforos e a reativação da lenhina residual (Biermann, 1996; Sixta, 2006).

A adição de outros agentes de branqueamento, como o peróxido de hidrogénio e o oxigénio no estágio de extração (E_p e E_o, respetivamente) permite reduzir o teor de lenhina e, conseqüentemente, diminuir a carga de reagente a usar. Durante a extração, os grupos carbonilo podem provocar a degradação dos polissacarídeos através da hidrólise das cadeias poliméricas, diminuindo o seu grau de polimerização (Biermann, 1996; Carvalho 1999; Fillat et al., 2010).

O pH dá indicação da quantidade de compostos dissolvidos e da carga de NaOH aplicada, sendo uma variável importante a controlar não devendo, no final, ser inferior a 10.5 para a solubilização da lenhina ser completa (Suess, 2010).

▪ Oxigénio

O oxigénio no seu estado fundamental é um oxidante fraco. No entanto, apresenta carácter eletrofílico, tendo assim tendência para reagir com compostos de elevada densidade eletrónica, sendo preciso ativá-los. A ativação da lenhina é conseguida através da adição de um reagente alcalino e pelo aumento da temperatura que promove a ionização dos grupos fenólicos da lenhina residual. A remoção da lenhina residual ocorre principalmente nas estruturas de lenhina que contêm grupos hidroxilo fenólicos livres. Para compensar a baixa solubilidade do oxigénio em água, utiliza-se o oxigénio sob pressão a temperaturas relativamente elevadas (90-110°C), durante cerca de uma hora (Ek et al., 2009; Suess, 2010).

No processo de deslenhificação com oxigénio molecular formam-se várias espécies químicas ativas, representadas na Figura VIII a). Estas espécies químicas têm origem na redução do oxigénio, que ocorre em 4 etapas sucessivas, por transferência de electrões Figura VIII b). De notar que uma das espécies ativas formadas é o peróxido de hidrogénio, participando assim também na deslenhificação com oxigénio (Asgari & Argyropoulos, 1998).

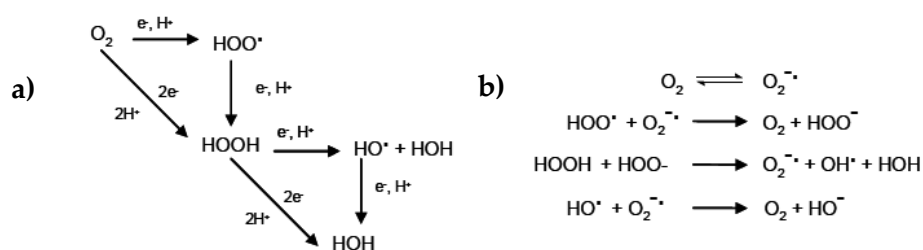


Figura VIII – a) Redução do oxigénio durante a deslenhificação e b) reações passíveis de ocorrer entre as espécies produzidas na redução (adaptado de Asgari & Argyropoulos, 1998).

A deslenhificação por oxigénio está então dividida em três passos, que podem ser observados na Figura IX: a iniciação, a propagação e a terminação. A iniciação compreende o ataque do oxigénio ao grupo hidroxilo ionizado, presente na unidade fenólica da lenhina, com a formação de um anião radical superóxido e um radical fenóxido, ou pode atacar um átomo de hidrogénio na estrutura fenólica da lenhina com a formação de um radical orgânico e de um radical hidroperóxido. Na propagação o oxigénio combina-se com os radicais orgânicos

obtidos na iniciação, resultando na formação de hidroperóxidos e radicais de peróxidos orgânicos. O processo de deslenhificação termina com a associação de dois radicais (Sixta, 2006).

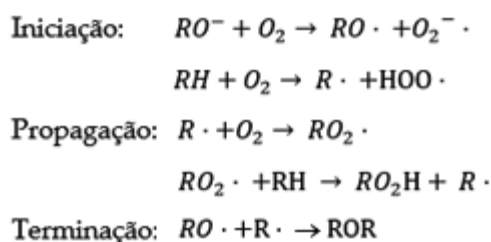


Figura IX - Reações em cadeia ocorridas na deslenhificação com oxigénio.

As estruturas de hidroperóxido não são estáveis e sofrem reações secundárias de diversos tipos, entre as quais se destaca a clivagem oxidativa do anel aromático, com a formação de grupos ácidos. Estas reações são importantes, na medida em que tornam a lenhina mais hidrofílica.

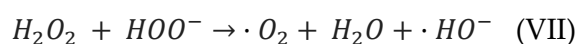
Algumas espécies ativas formadas na deslenhificação com oxigénio não são seletivas, reagindo indiferenciadamente com a lenhina e com os hidratos de carbono, principalmente com a celulose. A redução do grau de polimerização da celulose traduz-se na perda de viscosidade da pasta e é devida quer a reações de *peeling*, quer a cisão de ligações glicosídicas, sendo estas últimas mais significativas. A oxidação dos grupos hidroxilo forma grupos carbonilos, que devido à alcalinidade do meio, originam reações de β -eliminação que resultam na quebra das cadeias de celulose pelas ligações glicosídicas. Uma das principais causas que agravam a perda de viscosidade é o facto das pastas conterem pequenas quantidades de metais de transição. Estes metais causam a decomposição dos peróxidos, dando origem a radicais hidroxilo ($HO\cdot$) que têm a capacidade de atacar as cadeias dos polissacarídeos. Assim, torna-se importante evitar a sua presença, através de lavagens ácidas, ou através de compostos que protejam os hidratos de carbono (Ek et al., 2009; Sixta, 2006; Suess, 2010).

A utilização de um estágio de oxigénio de pré deslenhificação permite uma remoção entre 40 a 50% da lenhina e a aplicação de um duplo estágio permite uma redução considerável no teor de lenhina residual (IK). A aplicação de estágio de oxigénio permite, ainda, diminuir o consumo de reagentes nos estágios de branqueamento posteriores e reduzir a contaminação do efluente de branqueamento com compostos organoclorados (Carvalho, 1999).

▪ **Peróxido de Hidrogénio**

O peróxido de hidrogénio é um oxidante usado em meio alcalino, que como já foi abordado, pode ser combinado com o hidróxido de sódio para melhorar o desempenho da extração alcalina. Este agente pode também ser utilizado num estágio isolado, principalmente num estágio final, onde se apresenta eficaz no aumento da brancura entre 2 a 3 % e da sua estabilidade (Requejo et al., 2012; (Seo & Kim, 2015).

O peróxido de hidrogénio é degradado em condições alcalinas, ou tal como no caso do oxigénio, na presença de metais de transição. A principal espécie ativa é o hidroperóxido ($\text{HOO}\cdot$), mas espécies como radicais hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) e superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$) também são formados na degradação do peróxido de hidrogénio como se pode perceber através da Equação VII (Dence & Reeve, 1996).



A reação de equilíbrio entre o peróxido de hidrogénio e o hidroperóxido é a seguinte:



Através da equação anterior percebe-se que o branqueamento é favorecido pelo aumento do pH, sendo muito importante manter as condições alcalinas.

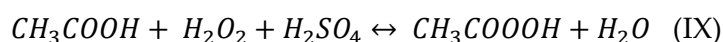
O anião $\text{HOO}\cdot$ ataca os grupos carbonilo da lenhina através de ataques nucleofílicos, no entanto a degradação é pouco significativa, sendo considerado um agente de branqueamento efetivo em vez de um agente deslenhificante eficaz (Sjöström, 1993).

Apesar da decomposição do peróxido ser necessária, esta deve ser controlada, de modo a que as concentrações de radicais hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) e superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$) não sejam demasiado elevadas e não ocorra uma extensa degradação dos polissacarídeos (Ek et al., 2009; Sixta, 2006; Suess, 2010).

Tal como no caso do oxigénio, torna-se importante remover os metais de transição que catalisam a formação destes radicais, de forma a que a viscosidade da pasta não diminua drasticamente. No branqueamento com o peróxido de hidrogénio, tal como com o oxigénio, os ácidos hexenurónicos não são eliminados.

- **Ácido peracético**

O ácido peracético, utilizado em sequências TCF e sequências ECF-*light*, é um agente de branqueamento bastante seletivo e eficiente, apresentando um poder oxidante mais forte que o peróxido de hidrogénio e que o oxigénio. A principal forma de produção do ácido peracético é a partir da oxidação do ácido acético pelo peróxido de hidrogénio, podendo ser adicionado um ácido forte, como o H₂SO₄, para catalisar a reação, Equação IX (Ek et al., 2009; Sixta, 2006).



Este agente de branqueamento reage com a lenhina residual quer por ataques eletrofílicos quer por ataques nucleofílicos. Este agente reage com vários sítios da lenhina resultando na hidroxilação do anel, desmetilação oxidativa, abertura oxidativa do anel aromático, deslocamento das cadeias laterais, clivagem de ligações β-O-4 e epoxidação (Brasileiro et al., 2001).

A degradação da lenhina residual ocorre a pH ligeiramente ácido, e a cerca de 80°C. O tempo de reação é geralmente superior a 1 hora, uma vez que a reação do perácido é bastante lenta. A carga de reagente a utilizar deve ser otimizada de forma a que no processo não se formem cromóforos, principalmente quinonas, e assim obter um grau de brancura desejável (Brasileiro et al., 2001; Sixta, 2006)

Durante o estágio de branqueamento a lenhina residual sofre, então, várias modificações que resultam principalmente em grupos hidroxilo fenólicos e num maior número de grupos ácidos que a tornam mais hidrofílica, facilitando a sua solubilização (Ek et al., 2009; Suess, 2010).

Apesar do ácido peracético (Paa) ser bastante seletivo, devido à baixa reactividade que apresenta com os grupos hidroxilo, ele reage em pequena extensão com os polissacarídeos. Uma vez mais, a presença de metais de transição fomenta a degradação do perácido peracético, levando à formação de radicais não seletivos que diminuem a viscosidade das pastas (Brasileiro et al., 2001; Ek et al., 2009, Suess, 2010).

Ao contrário do que acontece nos estágios de oxigénio e de peróxido de hidrogénio, o uso de perácidos permite a remoção dos ácidos hexenurónicos, podendo as reações ter carácter eletrofílico, atacando a ligação dupla dos HexA ou carácter nucleofílico atacando os grupos

carbonílicos formados na hidrólise dos compostos hidroxilados. A oxidação dos HexA forma dióxido de carbono e ácido fórmico, Figura X (Ek et al., 2009).

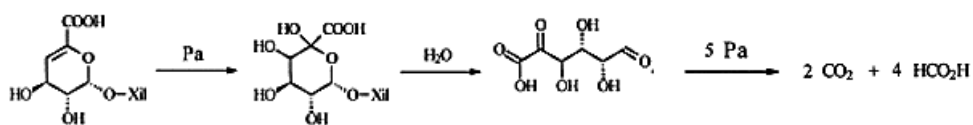


Figura X - Oxidação de ácidos hexenurônicos no uso de ácido peracético (adaptado de Ek et al., 2009)

Apesar do ácido perácido ter a capacidade de remover os ácidos hexenurônicos, a sua remoção consome elevadas quantidade de reagente, e visto o perácido apresentar custos elevados de produção e armazenamento, é aconselhável removê-los antes deste estágio. Uma alternativa para reduzir os custos da sua utilização é a produção *in situ* estudando-se atualmente novas tecnologias como a implementação de um processo de destilação para recuperar os reagentes (Brasileiro et al., 2001; Suess, 2010).

ANEXO II - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

II.1. Preparação das amostras:

1. Moer as amostras da matéria-prima a usar (moinho Retsch – Modelo 5657).
2. Peneirar as amostras com crivos com malhas de 0.210, 0.425 (no caso dos cepos de pinheiro), 0.841, 1.00 e 5.66 mm.
3. Guardar as amostras em sacos por tamanho (palha de arroz: < 0.210 mm, 0.210 - 0.841 mm, 0.841 – 1.00 mm e 1.00 – 5.66 m; cepos de pinheiro: < 0.210 mm, 0.210 – 0.425 mm, e 0.210 - 0.841 mm).

II.2. Determinação dos sólidos:

1. Pesas, com precisão (0.1 mg), em caixas de vidro taradas, 0.5 a 2 g de amostra com tamanho de partícula entre 0.210 mm e 0.841 mm.
2. Colocar a caixa de vidro com a respetiva amostra na estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ e deixar cerca de 12 horas (geralmente, durante uma noite).
3. Retirar a amostra da estufa e deixá-la num exsiccador durante cerca de 20 minutos. Após esse tempo, remover a caixa do exsiccador e pesá-la. Remover a amostra e pesar a caixa vazia.
4. O teor de sólidos é dado pela razão entre a massa de amostra seca (m_{As}) e a massa de amostra húmida (m_{Ah}), obtendo-se a percentagem, multiplicando o valor obtido por 100, equação X.

$$\text{teor de sólidos(\%)} = \frac{m_{As} \text{ (g)}}{m_{Ah} \text{ (g)}} \times 100 \quad (X)$$

5. Realizar o procedimento em duplicado e fazer a média dos valores obtidos.

II.3. Determinação das cinzas:

1. Identificar um cadinho de porcelana e colocá-lo na mufla a $575 \pm 25^\circ\text{C}$ (no mínimo durante 4 horas).
2. Retirar o cadinho para um exsiccador e aguardar cerca de 20 minutos. Pesá-lo com uma precisão (0.1mg).
3. Pesá-lo, diretamente no cadinho, entre 0.2 a 0.5 g de amostra de finos (< 0.210 mm) no cadinho tarado.
4. Colocar o cadinho com a respectiva amostra na mufla e programar uma rampa de temperatura.

Rampa de temperatura: da temperatura ambiente a 105°C ; manter a 105°C durante 12 minutos; aumentar a temperatura durante 15 minutos até 250°C ; manter a 250°C durante 30 minutos ; aumentar para 575°C em 20 minutos e manter a 575°C durante 10 horas. Permitir que a temperatura baixe até 105°C para retirar as amostras.

5. Retirar o cadinho da mufla para um exsiccador. Esperar cerca de 20 minutos e pesá-lo.
6. O teor de cinzas é dado pela razão entre a massa de amostra incinerada (m_{Ai}) e a massa de amostra seca (m_{As}), obtendo-se a percentagem, multiplicando o valor obtido por 100, equação XI.

$$\text{teor de cinzas (\%)} = \frac{m_{Ai} \text{ (g)}}{m_{As} \text{ (g)}} \times 100 \quad (XI)$$

7. Realizar o procedimento em duplicado e fazer a média dos valores obtidos.

II.4. Determinação dos extratáveis:

1. Secar o material a utilizar na estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$.
2. Determinar o teor de sólidos.
3. Pesá-lo 10 g de amostra (0.210 mm – 0.841 mm) num cartucho de extração, com uma precisão de 0.1 mg.
4. Colocar algumas esferas de vidro dentro de um balão de vidro, para evitar ebulições bruscas. No balão coloca-se de seguida 190 ± 5 mL de água ultrapura ou etanol 98% (v/v), conforme o solvente de extração.

5. Colocar o balão numa manta de aquecimento e ajustá-lo ao Soxhlet, colocar o cartuxo de extração dentro do Soxhlet e completar a montagem com o condensador no topo.
6. Após o primeiro ciclo de extração ocorrer, ajustar a manta de aquecimento para fornecer um mínimo de 4-5 ciclos de sifão por hora, durante cerca de 4 horas.
7. Quando se realiza a extração sequencial água/etanol deixa-se o equipamento montado, tirando o máximo de água do Soxhlet, trocando-se apenas o balão para colocar o etanol (processo idêntico).
8. Colocar caixas de vidro na estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ durante cerca de 4 horas. No final, colocá-las num exsiccador, e pesá-las após 20 minutos.
9. Terminada a extração, no caso do solvente ser água, deixa-se evaporar alguma, até ter cerca de 25 mL no balão. Transferir o líquido para as caixas de vidro e levar à estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ durante cerca de 6 horas. Deixar arrefecer num exsiccador durante 20 minutos e pesar as caixas para se poderem quantificar os extrativos removidos.
10. Caso a extração tenha sido realizada com etanol, acaba neste passo, remove-se o cartuxo para posteriormente se poder lavar a amostra.
11. Na final da extração com etanol, reaproveita-se o solvente, juntando o líquido presente no Soxhlet ao que resta no balão. Destila-se até ficar com cerca de 25mL no balão. O resto do procedimento é semelhante ao descrito no ponto anterior (10).
12. O teor de extratáveis é dado pela razão entre a massa de extratáveis removidos com o solvente de extração (m_{Ext}) e a massa de amostra seca (m_{As}) obtendo-se a percentagem, multiplicando o valor obtido por 100, equação XII.

$$\text{teor de extratáveis(\%)} = \frac{m_{\text{Ext}} (\text{g})}{m_{\text{As}} (\text{g})} \times 100 \quad (\text{XII})$$

13. Retirar a amostra pré-extraída do cartuxo para um funil de Buchner (com papel de filtro) e lavá-la com o solvente de extração utilizado, através de uma filtração a vácuo.
14. Realizar o procedimento em duplicado e fazer a média dos valores obtidos.

II.5. Determinação dos Hidratos de Carbono e da Lenhina:

Hidrólise Ácida

1. Colocar um cadinho filtrante de vidro na estufa juntamente com os filtros de fibra de vidro a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ durante cerca de 4 horas.

2. Pesar 3.0 ± 0.1 mg de amostra pré-extraída para um tubo de centrífuga devidamente identificado e coloca-lo num suporte.
3. Adicionar 3.00 ± 0.001 mL (ou 4.92 ± 0.01 g) de ácido sulfúrico a 72% (m/m) no tubo e misturar. Colocar o suporte com os tubos num banho de água a $30 \pm 3^\circ\text{C}$ durante 60 minutos. Utilizando uma vareta, agitar a amostra a cada 5/10 minutos sem remover a amostra do banho.
4. Depois de completados os 60 minutos de hidrólise, remover o tubo do banho de água e verter para um frasco autoclavável, devidamente identificado, onde se faz a diluição do ácido para 4% (m/m) através da adição de 84.00 ± 0.04 g de água ultrapura.
5. Colocar os tubos na autoclave. As amostras permanecem 1h a 121°C .
6. Retirar o cadinho filtrante da estufa, colocá-lo num exsiccador durante 20 minutos e pesá-lo com uma precisão de 0.1 mg.
7. Retirar o frasco da autoclave e deixar arrefecer até conseguir manusear sem perigo. Filtrar o seu conteúdo a vácuo usando o cadinho filtrante previamente seco. Armazenar o filtrado recolhido num frasco.
8. Lavar com 50 mL de água destilada quente (diminui o tempo de filtração) o frasco retirado da autoclave, de forma a não perder material, e filtrar através do cadinho, capturando o filtrado num Kitasato.

Determinação da lenhina insolúvel

1. Secar o resíduo insolúvel no cadinho filtrante a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ durante cerca de 12 horas (geralmente durante uma noite) e pesá-lo com precisão (0.1mg).
2. Retirar o cadinho de vidro da estufa e deixe arrefecer num exsiccador durante cerca de 20 minutos e pesá-lo-o com precisão (0.1mg).
3. A percentagem de lenhina insolúvel é determinada pela razão entre a massa de lenhina insolúvel ($m_{\text{Linsolúvel}}$) e a amostra seca (m_{As}), multiplicada por 100, subtraindo a percentagem de extratáveis, segundo a equação XIII de forma a ter a percentagem de lenhina em relação à amostra original.

$$\text{lenhina insolúvel (\%)} = \frac{m_{\text{Linsolúvel}} (\text{g})}{m_{\text{As}} (\text{g})} \times (100 - \text{extratáveis (\%)}) \quad (\text{XIII})$$

4. Realizar o procedimento em duplicado e fazer a média dos valores obtidos.

Determinação da lenhina solúvel

5. Colocar 0.5 mL de filtrado recolhido no passo 8, adicionar 4.5 mL de água ultrapura e agitar (diluição 1:10).
6. Num tubo à parte colocar 0.5 mL de ácido sulfúrico a 4% e 4.5 mL de água ultrapura (branco).
7. Medir a absorvância nos comprimentos de onda de 205 nm com uma célula de quartzo num prazo máximo de 6 horas após a realização da hidrólise ácida. Caso a absorvância não se encontre entre 0.2 e 0.8, limites da lei de *Beer Lambert*, alterar o fator de diluição (fd) até conseguir um valor dentro do intervalo.
8. A percentagem de lenhina solúvel, calculada pela equação XIV é traduzida numa relação entre a absorvância a 205 nm (Abs), o fator de diluição (fd) utilizado, o volume de hidrolisado ($V_{Hid} = 87\text{mL}$), a absortividade (ϵ) da lenhina ($110 \text{ L}/(\text{g cm})$), o comprimento da célula ($b = 1 \text{ cm}$), e a massa de amostra seca. Para ter uma composição com base na amostra original é necessário contabilizar a quantidade de extratáveis removida.

$$\text{lenhina solúvel (\%)} = \frac{\text{Abs} \times \text{fd} \times V_{\text{Hid}}(\text{L})}{\epsilon \left(\frac{\text{L}}{\text{g cm}} \right) \times b(\text{cm}) \times m_{\text{As}}(\text{g})} \times (100 - \text{extratáveis (\%)}) \quad (\text{XIV})$$

9. Efetuar este procedimento em duplicado e fazer a média da lenhina solúvel obtida.
10. A percentagem de lenhina total é dada pela soma da lenhina insolúvel com a solúvel, como apresentado na equação XV.

$$\text{lenhina total (\%)} = \text{lenhina insolúvel (\%)} + \text{lenhina solúvel (\%)} \quad (\text{XV})$$

Determinação dos hidratos de carbono

11. Neutralizar o licor obtido no passo 8, adicionando a cerca de 20mL, CaCO_3 até se obter um pH final entre 5 e 6. Deixa-se precipitar.
12. Após o precipitado sedimentar, recolhe-se a parte sobrenadante com uma seringa e filtra-se com um filtro de seringa com porosidade de $0.2 \mu\text{m}$. Guardar num tubo eppendorf para injetar no HPLC e outra para congelar, no caso de ser necessária alguma repetição (já que no frigorífico o licor conserva-se apenas durante cerca de 2 semanas).

13. Fazer a injeção da amostra no HPLC, definindo o tempo de retenção necessário, sendo de 1h para a primeira vez que se injeta e 30 minutos no duplicado. O motivo pelo qual, na primeira amostra, se define 1 hora na primeira amostra é para averiguar a existência dos produtos de degradação da glucose e da xilose (furfural e hidroximetilfurfural, respetivamente) já que estes apresentam tempos de retenção mais elevados.
14. Na determinação do teor de hidratos de carbono é necessário conhecer, a concentração dos açúcares, monossacarídeos, obtidos por HPLC (C_{HPLC}) o volume de hidrolisado, o fator de correção anidro (fc), a massa amostra seca e ainda a quantidade de extrativos removida em relação à amostra original. O valor do fator de correção anidro depende do tipo açúcar, se for uma pentose, $fc = 0.88$, se for uma hexose, $fc = 0.90$. Traduz-se o teor de hidratos de carbono pela equação XVI.

$$\text{HC (\%)} = \frac{C_{\text{HPLC}}(\text{g/mL}) \times V_{\text{Hid}}(\text{mL}) \times fc}{m_{\text{As}}(\text{g})} \times (100 - \text{extratáveis}(\%)) \quad (\text{XVI})$$

ANEXO III – CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Antes das amostras serem injetadas no HPLC é necessário elaborar curvas de calibração para cada açúcar que se pretende identificar e quantificar. Estas são construídas através da injeção de misturas de açúcares em diferentes concentrações. As curvas de calibração (Tabela I) foram construídas no âmbito de dois trabalhos, este e o trabalho de Joana Santos (APROVEITAMENTO DOS HIDRATOS DE CARBONO CONSTITUINTES DA PALHA DE CEREAIS PARA A PRODUÇÃO DE BIOETANOL, Dissertação em Engenharia Química, 2017).

Tabela I - Tempo de retenção, equação e fator de correlação das curvas de calibração dos açúcares estudados.

Composto	Tempo de retenção (min)	Equação*	r ²
Celobiose	11.32	$Y = 0.31043 * X - 0.01984$	0.9990
Glucose	13.54	$Y = 0.32881 * X + 0.00069$	0.9998
Xilose	14.79	$Y = 0.32661 * X + 0.0024$	0.9999
Manose	15.36	$Y = 0.33668 * X - 0.0028$	0.9999
Galactose	15.06	$Y = 0.34193 * X - 0.00717$	0.9999
Arabinose	17.12	$Y = 0.33622 * X + 0.00048$	0.9997

*-Y: resposta; X: concentração de açúcar [mg/mL]

Na Figura XI observa-se, como exemplo, o cromatograma obtido por HPLC com os açúcares constituintes da palha de arroz.

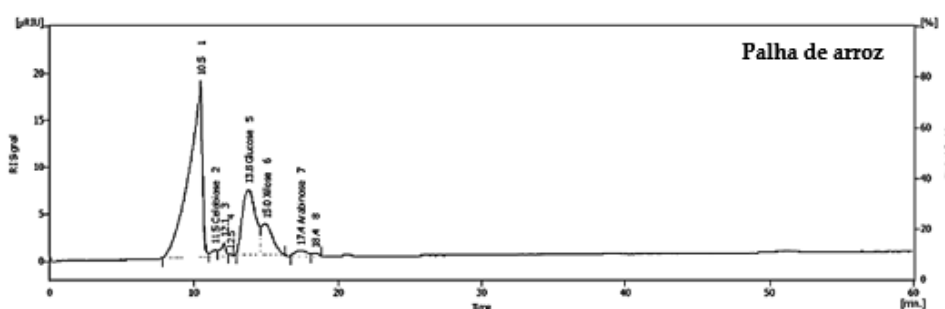


Figura XI - Cromatograma da palha de arroz obtido por HPLC.

ANEXO IV – BRANQUEAMENTO

IV.1. Metodologia experimental de branqueamento

Material:

- Balança analítica;
- Banho termostático;
- Cronómetro;
- Etiquetas;
- Frascos com tampa;
- Gobelé para pesagem e mistura;
- Placa de aquecimento;
- Pesos;
- Recipiente para a aquecimento da água;
- Recipiente de plástico com gelo;
- Sacos de polietileno;
- Termómetro;
- Vareta de vidro.

Reagentes:

- Estágio Paa: ácido acético, peróxido de hidrogénio e ácido sulfúrico;
- Estágio D: dióxido de cloro (ou clorito de sódio) e água destilada;
- Estágio Er: hidróxido de sódio, peróxido de hidrogénio e água destilada.

Procedimento experimental

O procedimento experimental foi semelhante para cada estágio Paa, D, E_p, diferenciando-se apenas os reagentes a introduzir (à exceção do ensaio H'(r) que foi realizado num reator de bancada). O procedimento experimental adotado foi o seguinte:

- Ligar o banho termostático na temperatura e agitação pretendida.

- Pesar a pasta húmida correspondente a 20 g de pasta seca diretamente no saco (considerar teor de secura).
- Pesar os reagentes necessários num gobelé. Registrar os valores exatos. Misturar os reagentes e adicioná-los à pasta, tendo o cuidado de lavar os copos com uma parte da água necessária.
- Fechar o saco, retirando o máximo de ar possível. Depois de fechado, misturar bem a pasta com as mãos.
- Colocar o saco com a pasta dentro de outro e com a ajuda de um disco (peso) submergir a mistura no banho. Ligar o vaivém. Começar a cronometrar e registrar a temperatura do banho. (ATENÇÃO: usar luvas térmicas; Todo este passo deve ser realizado o mais rápido quanto possível.)
- Passado o tempo definido para o branqueamento, retirar o saco do banho e colocá-lo num banho de gelo (~10 minutos)
- Depois de arrefecer no gelo, abrir o saco e filtrar bem a pasta com uma rede metálica. Guardar o filtrado para posterior análise de pH num frasco rolhado, identificado, colocando-o em gelo.
- Lavar a pasta com ~3 litros de água destilada a ~35°C. Estes 3 litros devem ser divididos em 3 partes iguais de forma a realizar 3 lavagens.
- Recolher a pasta num saco de plástico, após espremida à mão e esfarelada, e guardá-la no frigorífico correctamente identificada, ou iniciar um novo branqueamento no caso de se querer continuar uma sequência.

IV.2. Preparação dos ensaios

Os reagentes correspondentes ao estágio de branqueamento que se quer realizar são introduzidos nos sacos de polietileno. Na preparação dos ensaios, para conhecer as quantidades de reagentes a utilizar, deve ter-se em conta, os conceitos de consistência e de carga, definidos segundo as equações XVII e XVIII:

$$\text{Consistência (\%)} = \frac{\text{massa de pasta seca (g)}}{\text{massa de suspensão (g)}} \times 100 \quad (\text{XVII})$$

$$Carga(\%) = \frac{\text{massa de reagente (g)}}{\text{massa de pasta seca (g)}} \times 100 \quad (\text{XVIII})$$

IV.2.1. Determinação do teor de secura e da quantidade de pasta húmida

Pesar 3 g de pasta húmida numa caixa. Colocar a caixa destapada e a tampa na estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ durante um período mínimo de 4 e um máximo de 24 horas. Colocar a caixa, agora tapada, num exsiccador durante 20 a 30 minutos, à temperatura ambiente. Após arrefecimento, pesar a caixa com a amostra da pasta, tarar a balança, retirar a pasta e pesar novamente a caixa vazia.

O teor de secura é dado pela razão entre a massa de pasta seca e a massa de pasta húmida. procedimento é efetuado em duplicado e determina-se a média dos valores obtidos.

$$\text{Teor de secura (\%)} = \frac{\text{massa de pasta seca (g)}}{\text{massa de pasta húmida (g)}} \times 100 \quad (\text{XIX})$$

Todos os ensaios foram efetuados com 20 g de pasta seca. A pasta armazenada contém alguma água, pelo que é necessário calcular a massa de pasta húmida a pesar, tendo em conta a definição de teor de secura (XIX).

IV.2.2. Cálculo da quantidade de reagentes a usar

Reagentes a adicionar

Para calcular a massa de reagente, é necessário definir a carga alcalina a utilizar:

$$m_{\text{reagente}}(\text{g}) = \frac{\text{massa de pasta seca (g)} \times \text{carga alcalina}}{100} \quad (\text{XX})$$

Uma vez que os reagentes são usados em pequenas quantidades é necessário preparar uma solução com uma concentração perfeitamente conhecida. Assim:

$$m_{\text{solução reagente}}(g) = \frac{m_{\text{reagente}}(g) \times \rho_{\text{solução reagente}}}{[\text{reagente}]} \quad (\text{XXI})$$

A massa volúmica da solução de reagente, $\rho_{\text{solução reagente}}$ (g/L) determina-se pesando a massa correspondente a 10 mL de solução.

Água a adicionar

Os ensaios foram efetuados a 10% de consistência, em que 20 g de pasta seca por ensaio são suficientes para posterior análise. Sendo,

$$m_{\text{suspensão}}(g) = \frac{\text{massa de pasta seca (g)}}{\text{consistência (\%)}} \quad (\text{XXII})$$

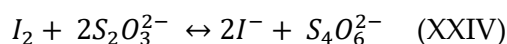
a massa de suspensão será 200 g.

A massa de água a adicionar será:

$$m_{\text{água a adicionar}}(g) = m_{\text{suspensão}}(g) - m_{\text{solução reagente}}(g) - m_{\text{pasta húmida}}(g) \quad (\text{XXIII})$$

IV.3. Determinação da concentração de Dióxido de Cloro concentrado

A determinação de cloro concentrado é idêntica à determinação da concentração de cloro concentrado. A determinação de ClO_2 é efectuada por iodometria, sendo o iodo libertado titulado com tiosulfato de sódio:



As soluções de dióxido de cloro podem também conter cloro, clorito e clorato. Por isso, fazem-se variar as condições de reação para que todas as formas de cloro possam reagir com o iodeto de potássio.

Reagentes

- Frasco de ClO_2 em gelo.
- Solução de iodeto de potássio KI, a 10% (volume)
- Solução tampão de borato (pH=8.3)

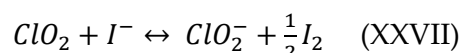
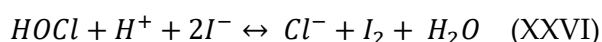
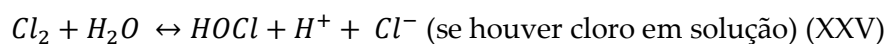
- Solução de tiosulfato de sódio, 0.1M (padronizada) ou 0.05 M
- Solução de ácido clorídrico, 2 mol/L
- Indicador de cozimento de amido
- Cloreto de titânio a 1.5% (diluir 10x a solução comercial de 15%, da Merck B406407 946, 500 mL)

Material

- Bureta normal ou automática
- Medidor de pH
- Pipeta de 5.0 mL
- Copos de 250 mL
- Agitador magnético/magnetes
- Pipetas Pasteur
- Provetas de 25 e 50 mL
- Pompe

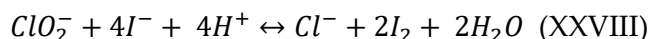
Procedimento Experimental

- Medir 25 mL de iodeto de potássio a 10% e cerca de 50 mL de água destilada e introduzir os dois volumes num copo de 250 mL. Juntar à solução anterior uma quantidade de tampão de borato (pH 8.3) que se verifique apropriada para a reação ocorrer em meio neutro ou ligeiramente alcalino (~3 pipetas Pasteur). Adicionar 5.0 mL de solução de dióxido de cloro a titular (esta operação deve ser efetuada no interior de uma hotte; alternativa: pesar 5.830 g de solução de ClO₂ e converter em volume com a densidade). Ocorrem as seguintes reações:

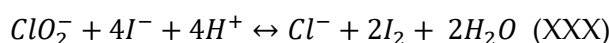


- O iodo libertado é titulado com tiosulfato de sódio adicionando-se 1 mL de cozimento de amido como indicador após a solução ficar amarelo claro. O volume de tiosulfato gasto quando a solução muda de violeta para incolor é designado por V₁. (levar a contagem de volume de titulante a zero.)

- Adiciona-se em seguida ácido clorídrico para o pH da solução ficar abaixo de 2, ocorrendo a seguinte reação:



- A solução fica novamente violeta, e o iodo libertado é titulado com tiosulfato de sódio. O volume gasto nesta segunda titulação é designado por V_2 . (levar a contagem de volume de titulante a zero.)
- Adiciona-se novamente ácido clorídrico para descer o pH da solução até à gama de 0.7-1.0. De seguida adiciona-se excesso de solução de cloreto de titânio a 1.5% (~3 mL). A solução fica novamente violeta porque ocorrem as seguintes reações:



- O iodo libertado é titulado com tiosulfato de sódio, e o volume gasto na titulação é designado por V_3 .

Cálculos

No tratamento dos resultados têm que se considerar dois casos diferentes:

$$a) V_1 \leq \frac{V_2}{4} \quad b) V_1 > \frac{V_2}{4} \quad (\text{XXXI})$$

Caso (a) – Solução de dióxido de cloro isenta de cloro. O teor em dióxido de cloro e em clorito podem ser calculados a partir das seguintes expressões:

$$C_{\text{ClO}_2} = 67.5 \times M \times \frac{V_1}{V_a} \quad (\text{g/L}) \quad (\text{XXXII})$$

$$C_{\text{ClO}_2^-} = 67.5 \times M \times \frac{V_2 - 4V_1}{4V_a} \quad (\text{g/L}) \quad (\text{XXXIII})$$

Caso (b) – A solução de dióxido de cloro contém cloro. Neste caso não contém clorito. Teoricamente os teores de dióxido de cloro e de cloro podem ser calculados da seguinte forma:

$$C_{\text{ClO}_2} = 67.5 \times M \times \frac{V_2 - 4V_1}{4V_a} \quad (\text{g/L}) \quad (\text{XXXIV})$$

$$C_{\text{Cl}_2} = 71 \times M \times \frac{V_1 - \frac{V_2}{4}}{2V_a} \quad (\text{g/L}) \quad (\text{XXXV})$$

Nos dois casos (a) e (b), a concentração de clorato (ClO_3^-) pode ser calculada a partir da expressão:

$$C_{\text{ClO}_3^-} = 1000 \times M \times \frac{V_3}{4V_a} \times 83.5 \quad (\text{mg/L}) \quad (\text{XXXVI})$$

Para as expressões acima descritas foram utilizadas as seguintes notações:

M = Molaridade da solução de tiosulfato de sódio, mol/L;

V_a = Volume de amostra (titulado), mL;

V_1, V_2, V_3 = Consumo de tiosulfato de sódio em cada titulação, mL.

O valor 67.5 corresponde ao peso molecular de dióxido de cloro (g/mol).

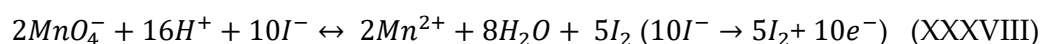
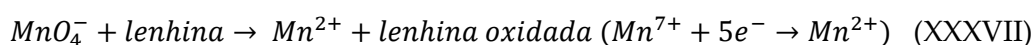
O valor 71 refere-se a peso molecular do cloro (g/mol).

Para converter g ClO_2 /L em g Cl_2 activo/L multiplica-se o primeiro por 2.63.

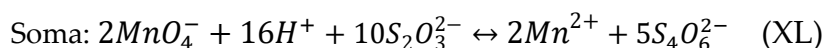
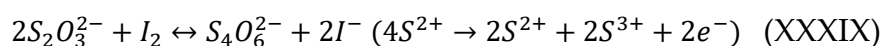
ANEXO V – CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS

V.1. Determinação do índice Kappa (IK)

A lenhina é suscetível de sofrer oxidação (em particular nos seus anéis aromáticos) por vários oxidantes, como por exemplo o permanganato de potássio em condições ácidas. Assim, o consumo de permanganato necessário para oxidar uma pasta fornece uma ideia do teor de lenhina residual. Este consumo depende porém do tempo e da temperatura de reação, bem como das quantidades e concentrações de permanganato inicial e remanescente no final da reação e das restantes condições do ensaio, pelo que as condições experimentais devem ser sempre especificadas. O procedimento descrito na norma NP 3186 o índice kappa da pasta é determinado a partir do número de mililitros de uma solução de permanganato de potássio 0.02 M (0.1 N) consumidos por grama de pasta absolutamente seca, sob condições normalizadas, sendo o resultado corrigido para um consumo de 50% (isto porque se deve utilizar uma quantidade de permanganato tal que leve a um consumo próximo de 50% do que é adicionado). O permanganato não consumido ao fim de exatamente 10 minutos de reação com a suspensão de pasta, é determinado por iodometria: à suspensão é adicionado iodeto de potássio, em excesso, que vai reagir com o permanganato não consumido segundo a reação XXXVIII:



O iodo formado é titulado de imediato com uma solução aferida de tiosulfato de sódio 0.2 M (Vt, mL), através da reação:



(por cada mol de MnO_4^- consome-se 5 moles de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ i.e. $5\text{e}^-/\text{mol}$)

No ensaio “branco”, efetuado com o mesmo procedimento, mas sem adição de pasta, o permanganato inicialmente adicionado deve reagir, em princípio na sua totalidade, com o iodeto para formar iodo, exceto se a água utilizada não estiver isenta de substâncias que se

oxidam. O iodo formado é titulado de imediato com a solução aferida de tiosulfato de sódio (VB mL). O índice kappa, baseado na norma citada, é dado por:

$$IK = C*d/W \quad (\text{XLI})$$

No procedimento seguido no DEQ, denominado “Micro-kappa”, são usadas menores quantidades de reagentes e de menor concentração em relação ao referido na norma NP3186, onde **d** é o factor de correcção para um consumo de 50% de permanganato (ver Tabela II), o qual depende do valor de $C = 0,5*(VB - Vt)*[Na_2S_2O_3]/(5*[KMnO_4])$; este procedimento “Micro-kappa” deve ser aplicado para a determinação do grau de deslenhificação de pastas após um ou dois estágios de branqueamento (usando Oxigénio, Peróxido de Hidrogénio ou Dióxido de cloro) onde o índice kappa poderá ser inferior a 5. Contudo, este método tem sido usado no DEQ, com sucesso, no caso de pastas cruas com índice kappa até 16.

Em geral, é usada a seguinte relação aproximada entre a lenhina total (LT) e o índice kappa (IK):

$$LT(\%) = 0.15IK \quad (\text{XLII})$$

embora esta proporcionalidade seja influenciada pela espécie de madeira e tipo de cozimento. Para *Eucalyptus globulus* nacional obteve-se a seguinte relação:

$$LT(\%) = 0.187IK - 0.75 \quad R^2=0,9900 \quad (\text{XLIII})$$

É de salientar todavia que, para além da lenhina, outras estruturas podem consumir permanganato, contribuindo para o valor do índice kappa das pastas kraft, em particular das não-branqueadas. De facto, embora nos 10 minutos estabelecidos na norma se complete a oxidação degradativa dos anéis aromáticos da lenhina, sendo a oxidação dos grupos terminais redutores dos hidratos de carbono pequena (logo desprezável para o IK), a presença de ligações duplas, como as existentes nos ácidos hexenurónicos (formados durante o cozimento alcalino das xilanas) aumenta substancialmente o consumo de permanganato.

Reagentes:

- Solução de ácido sulfúrico, 2 mol/L (= 4 N);
- Solução de iodeto de potássio, 1 mol/L;
- Solução de permanganato de potássio, 0.01 mol/L (= 0.05 N);
- Solução de tiosulfato de sódio, 0.05 mol/L (= 0.05 N);

- Indicador de amido, 2 g/L.

Material:

- Agitador Heidolph (ou equivalente) com haste de agitação em vidro;
- Aparelho para desintegração em húmido (varinha mágica, caso a amostra se encontre seca);
- Banho temostático (25.0 ± 0.2 °C);
- Cronómetro.

Procedimento Experimental

Preparação da solução de H_2SO_4 2 M (=4 N):

- Diluir 408.64 g de ácido concentrado (pureza: 96%, densidade: 1.84 kg/L, peso molecular: 98.08 g/mol) num balão volumétrico de 2000 mL em água destilada.

ATENÇÃO: MISTURA ALTAMENTE EXOTÉRMICA! Colocar primeiro ~1000 mL de água gelada, adicionar o ácido com cuidado, agitando e arrefecendo o balão com água corrente e, depois de atingir a temperatura ambiente, perfazer o volume de 2000 mL.

Preparação da solução de KI 1 M:

- Pesar 166.33 g para um copo;
- Dissolver com um pouco de água destilada, introduzir num balão volumétrico de 1000 mL e perfazer com água destilada.

Preparação da solução de $Na_2S_2O_3$ 0.05 M (=0.05 N):

- Introduzir o conteúdo de uma ampola de Tiosulfato de Sódio 0.1 M (=0.1 N) num balão volumétrico de 2000 mL e perfazer com água destilada.
- Transferir a solução para um frasco de vidro castanho disponível no titulador automático.

Preparação da solução de $KMnO_4$ 0.01 M (=0.05 N)

- Introduzir o conteúdo de uma ampola de permanganato de potássio 0.01 M (= 0.05 N) num balão volumétrico de 1000 mL e perfazer com água destilada.
- Transferir a solução para um frasco de vidro castanho.

Metodologia:

- Pesa-se com a precisão de 0.1 mg, uma quantidade de pasta que consuma cerca de 50% (ponderal) da solução de permanganato de potássio do ensaio em branco (sem pasta).

- (pesar \cong 0.7 g de pasta seca para IK~7.5 ou \cong 0.35 g de pasta seca para IK~15; como, normalmente, as amostras de pasta húmida têm um teor de secura ~0.3 g fibra/g pasta, dever-se-á pesar ~2.3 g de pasta húmida ou ~1.1 g, respetivamente).
- Introduzir a pasta previamente pesada num copo de 400 mL e adicionar 150 mL de água destilada;
 - Colocar o copo com o seu conteúdo num banho termostático regulado para a temperatura de 25°C, segurando-o lateralmente com uma pinça; desintegrar com o agitador (10 a 15 min) regulando a velocidade de rotação (posição 1 do agitador Heidolph);
 - Pipetar para um copo de 100 mL, 20.0 mL de permanganato de potássio (0.01 M) e ~20 mL de ácido sulfúrico (2 M);
 - Aquecer a mistura anterior até à temperatura de 25°C e adicionar à suspensão de pasta desintegrada, ligando simultaneamente o cronómetro. Lavar o copo com 10 mL de água e adicionar esta água à suspensão. O volume final da suspensão no copo que contém a pasta deve ser de 200 mL;
 - Interromper a reacção ao fim de 10 minutos, contados a partir da adição do permanganato de potássio, juntando ~10 mL de iodeto de potássio (1 M);
 - Titular o iodo libertado com tiosulfato de sódio 0.05 M utilizando o cozimento de amido, como indicador, o qual é adicionado perto do fim da titulação, quando esta apresentar uma cor amarela clarinha; o amido vira de azul escuro para branco/ incolor (Nota: se a massa de pasta for a adequada deve-se gastar ~10 mL, que é cerca de metade do volume gasto no ensaio Branco; caso contrário, corrigir a massa de pasta para que isso aconteça; A repetibilidade é inferior a 0.5 unidades de IK.
- Nota:** Dada a volatilidade do iodo o tempo decorrido entre a adição da solução de iodeto de potássio e o ponto final da titulação deve ser o mais curto possível.
- Realizar o ensaio “Branco” procedendo de modo idêntico ao descrito, mas sem pasta. A solução de iodeto de potássio pode-se juntar imediatamente após a adição da de permanganato de potássio e do ácido sulfúrico. Gasta-se ~20 mL

Tabela II - Fator d. Equação equivalente: $d=0.89301+0.021456 \cdot C$

C (ml)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
3	0.958	0.960	0.962	0.964	0.966	0.968	0.970	0.973	0.975	0.977
4	0.979	0.981	0.983	0.987	0.987	0.989	0.991	0.994	0.996	0.998
5	1.000	1.002	1.004	1.009	1.009	1.011	1.013	1.015	1.017	1.019
6	1.022	1.024	1.026	1.030	1.030	1.033	1.035	1.037	1.039	1.042
7	1.044									

V.2. Determinação da viscosidade intrínseca

Em geral, a viscosidade (aparente) de soluções de polímeros de elevado peso molecular varia com o gradiente de velocidade, apresentando no caso da celulose um comportamento pseudoplástico. Além disso, a viscosidade de soluções de celulose depende ainda da concentração da solução (C, em kg/dm³), aumentando com ela. Por isso, a viscosidade deve ser determinada em condições tais que a interação entre as suas moléculas seja desprezável (quando a concentração da celulose no solvente tende para zero), atingindo-se o que se designa por número limite de viscosidade ou, mais correntemente, viscosidade intrínseca $[\eta]$, definida por:

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

onde $\eta_{rel} = \eta/\eta_0$, sendo η e η_0 a viscosidade da solução e do solvente, respetivamente. Esta definição ilustra a razão pela qual normalmente se exprime a viscosidade em unidades de (concentração)⁻¹. O resultado é convertido em viscosidade intrínseca pela fórmula de Martin a qual traduz a dependência da viscosidade de uma solução de celulose em CED (0.5 M) relativamente à concentração:

$$\eta_{rel} - 1 = [\eta] C e^{k'[\eta]C} \quad (\text{XLV})$$

onde k' é uma constante empírica que toma o valor 0.30 para o sistema celulose-CED. Esta expressão é normalmente utilizada para um valor constante do produto $[\eta]C$, conforme proposto por Martin. A escolha deste valor, que segundo as normas referidas deve ser $[\eta]C = 3.0 \pm 0.4$ (correspondente a valores de η_{rel} entre 6.6 e 10.4) é baseada em considerações de exequibilidade prática do ensaio e em razões que se prendem com o facto de se estar a

determinar a viscosidade intrínseca a partir de um único valor de concentração (erros inerentes à determinação da concentração e do tempo de escoamento e ao erro associado à constante k'). Assim, a precisão máxima do cálculo obtém-se quando $[\eta]C$ é o mais próximo possível de 3.0 (3.0 ± 0.1), especialmente para valores de $[\eta]$ superiores a $1100 \text{ dm}^3/\text{kg}$, devendo a viscosidade ser determinada a um gradiente de $200 \pm 30 \text{ s}^{-1}$ num viscosímetro de dimensões perfeitamente definidas (volume de 1.0 cm^3 e raio do capilar de 0.040 cm). Nestas condições, o tempo de escoamento é próximo de 100 s .

A viscosidade relativa (η_{rel}) é calculada pela razão entre os tempos de escoamento da solução de ensaio e do solvente. Porém, como este último valor é muito baixo, são utilizados dois viscosímetros: um (de calibração) onde se determina o tempo de escoamento do solvente e o de uma solução de glicerol a 65% (viscosidade cerca de 10 mPa.s e densidade 1.16475 a 25°C), e outro (de leitura) onde se ensaia a solução de pasta e a de glicerol. A concentração de pasta deve ser tal que o valor do produto $[\eta]C$ se encontre na gama referida o que implica um ajustamento da concentração para compensar as variações no grau de polimerização médio das pastas celulósicas a serem testadas, sendo, nestas condições, as viscosidades aparentes das soluções próximas de 15 mPa.s .

Antes de proceder às medições no viscosímetro é necessário desintegrar a amostra de pasta, em água, e, em seguida, solubilizá-la em CED, sendo 30 minutos o tempo máximo indicado na norma SCAN-CM 15 para cada uma destas operações. A pasta não deve ter um índice kappa superior a 18-20 (lenhina Klason maior que cerca de 2%) pois pode não ocorrer a completa solubilização da amostra. A repetibilidade do ensaio (isto é, a diferença entre 2 determinações efectuadas na mesma amostra) é inferior a $25 \text{ dm}^3/\text{kg}$.

Reagentes e Material

- Frascos de plástico de 50 mL com tampa perfurada e molas
- Bolas de vidro
- Pedacos de cobre
- Magnetes
- 2 viscosímetros (um de medida e outro de calibração)
- Agitador magnético
- Agitador rotativo

- Banho termostático
- CED – Cuprietilenodiamina

Procedimento Experimental

Preparação da solução de ensaio:

Se o valor da viscosidade da amostra for previamente conhecido, escolhe-se a massa de pasta (em base seca) como indicado na Tabela III.

Tabela III – Massa de pasta a pesar, adequada aos valores previstos para a viscosidade da pasta.

Índice de viscosidade limite ou viscosidade intrínseca (dm ³ /kg)	Concentração de pasta (mg/mL)	Gramas de pasta calculadas numa base seca (mg/50 mL)
401-650	5	250
651-850	4	200
851-1100	3	150
1101-1400	2.	120

Não se conhecendo a viscosidade da pasta, faz-se um ensaio com 3 mg/mL (base seca) e se a viscosidade não se encontrar na gama indicada, fazer por tentativas (ver Metodologia) até encontrar a massa de pasta seca a pesar idealmente.

Metodologia:

- Pesar a massa de pasta conforme indicado acima, ou de acordo com o conhecimento já adquirido do valor aproximado da viscosidade intrínseca (precisão ± 0.1 mg); pesar também uma quantidade adequada para determinação do teor de secura, caso este seja desconhecido.
- Adicionar 25 mL de água destilada, o magnete e algumas esferas de vidro e pedaços de cobre (1 colher de chá); enroscar a tampa do frasco;
- Desintegrar a pasta ~20 min num agitador magnético a ~700 rpm;
- Adicionar 25 mL solução CED, começar a contagem do tempo, colocar tampa de borracha perfurada, homogeneizar e expulsar o ar existente (se necessário adicionar mais 1 colher de bolas/cobre) fechando o tubo flexível com uma mola;
- Colocar no agitador mecânico rotativo durante 25 - 30 min;

- Colocar os frascos no banho termostático e esperar que a temperatura estabilize a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (~5 min); (no Inverno, usar primeiro água quente ($40\text{-}50^\circ\text{C}$) num copo para aquecer a solução – 30 a 60 s);
- Aspirar 1 ou 2 vezes a solução para o viscosímetro para lavar o capilar, aspirar de novo e medir o tempo de escoamento entre as duas marcas, com uma precisão de ± 0.2 s. Efetuar pelo menos duas medições que sejam concordantes, ± 0.5 s.
- Despejar a solução anterior para um coador, para que as bolas e o cobre não sigam para o esgoto! Guardar o resíduo da solução de CED num frasco de “resíduos de CED” para enviar posteriormente para uma empresa de tratamento de resíduos.
- Calcular o tempo de escoamento médio e a viscosidade relativa. Usar a Tabela IV para obter o valor do produto $c[\eta]$ e calcular a viscosidade da solução da amostra de pasta ensaiada.

Efetuar novo ensaio e determinar a média, arredondando o resultado às dezenas. Corrigir a massa de pasta a pesar se o produto $c[\eta]$ estiver fora do intervalo 3 ± 0.1 .

Tabela IV- Produto $C[\eta]$ correspondente a diferentes rácios de viscosidade (η rácio)

η rácio	0.0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
6	2.422	2.425	2.427	2.430	2.433	2.436	2.439	2.441	2.444	2.447
6.1	2.450	2.452	2.455	2.458	2.461	2.463	2.466	2.469	2.472	2.475
6.2	2.477	2.480	2.483	2.485	2.488	2.491	2.494	2.0496	2.499	2.502
6.3	2.504	2.507	2.510	2.512	2.515	2.518	2.521	2.523	2.526	2.529
6.4	2.531	2.534	2.537	2.539	2.542	2.545	2.547	2.550	2.552	2.555
6.5	2.558	2.560	2.563	2.566	2.568	2.571	2.573	2.576	2.579	2.581
6.6	2.584	2.587	2.589	2.592	2.594	2.597	2.599	2.602	2.605	2.607
6.7	2.610	2.612	2.615	2.617	2.620	2.623	2.625	2.628	2.630	2.633
6.8	2.635	2.638	2.640	2.643	2.645	2.648	2.651	2.653	2.656	2.659
6.9	2.661	2.663	2.666	2.668	2.671	2.673	2.676	2.678	2.681	2.683