



**Carla Isabel
Silva Ribeiro**

**Efeito do pré-tratamento hiperbárico da madeira para o
cozimento kraft**



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2011

**Carla Isabel
Silva Ribeiro**

**Efeito do pré-tratamento hiperbárico da madeira para o
cozimento kraft**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e pelo Doutor Jorge Manuel Alexandre Saraiva, investigador auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho a toda a minha família e namorado, em especial aos meus pais.

o júri

presidente

Prof. Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Directora do curso de Mestrado Integrado em Engenharia Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Dmitry Victorovich Evtuyugin

Professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Jorge Manuel Alexandre Saraiva

Investigador auxiliar da Universidade de Aveiro

Eng. José Luís Amaral

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

agradecimentos

Agradeço aos meus pais todo o esforço que fizeram para eu conseguir chegar até ao fim deste ciclo. Agradeço também a toda a minha família e em especial ao meu namorado Rui pela paciência para comigo.

Agradeço aos meus orientadores Prof. Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin e ao Prof. Doutor Jorge Manuel Alexandre Saraiva a total disponibilidade, sapiência e distinta orientação ao longo deste trabalho.

Agradeço ao Instituto de Investigação da Floresta e Papel, Raíz, a disponibilidade e ajuda que me proporcionou na realização de uma parte do trabalho experimental.

Agradeço a todos os meus colegas de curso que sempre me apoiaram, em especial às minhas amigas Ana Leonor e Ana Margarida por todo o apoio e amizade demonstradas ao longo destes cinco anos.

Agradeço à Eng. Ana Caço a disponibilidade e paciência demonstrada no laboratório.

Agradeço à Liliana Fidalgo a disponibilidade na pressurização das amostras.

Agradeço à Ana Rita Teles a ajuda no laboratório.

Agradeço às meninas do laboratório, à Joana, à Sónia, à Andreia, à Vânia, pelo apoio moral e por alguns conselhos que me deram.

palavras-chave

Eucalyptus globulus, cozimento kraft, pasta kraft, processos a alta pressão, branqueamento, propriedades físico-mecânicas

resumo

O objectivo deste trabalho foi verificar o efeito do pré-tratamento da madeira por alta pressão para o cozimento kraft. Foi também estudado o efeito desse mesmo pré-tratamento no branqueamento e nas propriedades físico-mecânicas das pastas celulósicas.

Para se atingir este objectivo sujeitou-se aparas de *Eucalyptus globulus* a um pré-tratamento hiperbárico de 400MPa durante 30 minutos, procedendo-se à secagem ao ar livre e ao cozimento kraft com diferentes tempos de cozimento. Foi realizado um estudo sequencial (cozimento, branqueamento e propriedades físico-mecânicas) para um tempo de cozimento de 210min nas condições pré-definidas, ou seja alcali activo, A.A., de 15,2%, índice de sulfureto, I.S., de 30,8% e hidromódulo de 4L/kg.

O pré-tratamento hiperbárico melhorou a aptidão para o cozimento kraft. Os resultados demonstraram que a pasta obtida apresentava um rendimento inferior à pasta padrão, mas conseguia-se retirar uma maior quantidade de lenhina durante o cozimento kraft. Isso foi demonstrado pelo valor do índice kappa, IK, sendo o IK de 17,9 para o cozimento padrão e de 16,9 para o cozimento A.P. com pré-tratamento hiperbárico pois durante o cozimento a difusão dos reagentes é mais fácil bem como a difusão dos produtos de degradação. Os valores da viscosidade foram praticamente iguais nos dois tipos de amostra, padrão e pré-tratada por alta pressão.

Quando a pasta foi sujeita ao primeiro estágio do branqueamento, o IK reduziu-se em ambas as pastas, IK de 12,3 para a pasta padrão e 11,6 para a pasta A.P. Quanto à viscosidade, esta diminuiu com o branqueamento em ambas as pastas, existindo assim uma degradação parcial da pasta. Quanto aos valores de OXE, equivalentes de oxidação, estes mantiveram-se praticamente iguais nas duas pastas, o que nos indica que o efeito da alta pressão não influenciou o branqueamento, pois não se reduziu a quantidade de reagentes de branqueamento, ficando a estrutura fibrilar inalterada.

Em relação às propriedades físico-mecânicas, estas foram avaliadas sem refinação para os dois tipos de pasta. Verificou-se que a pasta obtida do cozimento sujeito a pré-tratamento hiperbárico apresentou melhorias em algumas propriedades mecânicas, nomeadamente o índice de rebentamento e a rigidez. Existiu uma diminuição do índice de mão, tornando as fibras mais moldáveis devido à quantidade de lenhina diminuir. Os valores não são conclusivos para se saber se a alta pressão afectou as propriedades físico-mecânicas da pasta.

keywords

Eucalyptus globulus, kraft pulping, kraft pulp, high-pressure processes, bleaching, physic-mechanical properties

abstract

The aim of the current work was to study the effect of high pressure wood pre-treatment, previous to the kraft pulping. The influence of this pre-treatment, on the bleaching and physic-mechanical properties on the pulp, were also target of study.

In order to accomplish these purposes, *Eucalyptus globulus* chips suffered a 400 MPa high pressure pre-treatment, during 40 minutes. After this procedure the wood chips were dried and suffered a kraft pulping process, with different time ranges of cooking.

Considering the sample subjected to a 210 minutes pulping process, under predefined conditions, such as, 15,2% active alkali 30,8% sulfidity and a 4L/kg hydromodule a sequential study (kraft pulping, bleaching and physical and mechanical properties) was applied.

The high pressure treatment improved the kraft cooking. The attained results for the pulping, with the wood high pressure pre-treatment, resulted in an inferior pulp yield, but with higher lignin removal, comparing with a standard sample. The improved lignin removal was proved by the kappa number. For the standard pulp, the achieved kappa number was 17,9 whereas for the pulp affected by the wood high pressure pre-treatment, the kappa number was 16,9. This improvement on the kraft pulping made by means of the already referred pre-treatment, can be explained by the easier diffusion of the reactants and resulting byproducts, during the pulping process. The viscosity values attained for both pulping procedures, with and without pre-treatment, where the same.

Concerning the first stage of bleaching, the kappa number decreased in both cases, with and without pre-treatment, the kappa number for the standard pulp was 12,3, while the pulp with the pre-treatment yielded a 11,6 kappa number. As regards viscosity, this one decreased in both pulps, with the bleaching process. A partial degradation of the pulp was verified. The OXE, oxidation equivalent, values were kept nearly alike in both cases, which means that the high pressure did not affected the bleaching, leaving the fiber structure unchanged.

The physical and mechanical properties were analyzed without refining, in both cases. The pulp pre-treated with the high pressure procedure, presented some improvements in some of these properties, namely the burs and stiffness. The bulk decreased, hence rendering more malleable fiber, due to the lower amount of lignin in the pulp. The values from the physical and mechanical tests were not conclusive as regards the effect of high pressure on the pulp's physical and mechanical properties.

Índice Geral

Índice Geral	i
Lista de Tabelas	iii
Lista de Figuras.....	iv
Introdução.....	1
Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica.....	3
1.1- Estrutura da Madeira.....	3
1.2- Composição química da madeira.....	5
1.2.1 - Celulose	6
1.2.2- Hemiceluloses.....	7
1.2.3-Lenhina.....	7
1.2.4- Extractáveis	9
1.3 – Cozimento de madeira.....	9
1.3.1- Processo de kraft.....	10
1.3.1.1. Breve descrição do processo kraft.....	10
1.3.1.2- O cozimento kraft.....	11
1.3.2. - Remoção dos componentes da madeira durante o cozimento	12
1.4 - Reacções químicas durante o cozimento kraft	13
1.5 -Características da pasta	15
1.5.1-Testes químicos da pasta.....	16
1.5.1.1. - Índice Kappa	16
1.5.1.2. - Viscosidade.....	16
1.6. - Branqueamento	16
1.7 - Propriedades físico-mecânicas da pasta.....	18
1.8. – Tratamento por alta pressão	19
1.8.1. – Sistema por alta pressão.....	20
1.8.2. – Princípios gerais	21
1.8.3. – Impacto da alta pressão na celulose	21
Capítulo 2 - Parte Experimental	25
2.1. – Caracterização química da madeira de <i>Eucalyptus globulus</i> ^[25]	25
2.1.1. Determinação do teor de humidade na madeira.....	25
2.1.2. Determinação do teor de cinzas	26

2.1.3. Determinação do teor de extractáveis em acetona	26
2.1.4. Determinação do teor de lenhina.....	26
2.1.5. Determinação do teor de celulose	27
2.1.6. Determinação dos açúcares.....	27
2.2. - Preparação do licor de cozimento.....	29
2.3. - Preparação das amostras.....	29
2.4. Alta pressão	31
2.5. Cozimento kraft efectuado na estufa.....	32
2.6. - Cozimento kraft efectuado num digester rotativo envolvido em água	32
2.7. - Determinação da humidade da pasta.....	33
2.8. – Determinação do índice kappa.....	33
2.9. – Determinação da viscosidade.....	34
2.10. - Branqueamento da pasta.....	35
2.11. – Preparação das folhas de papel	35
2.12. – Ensaio físico-mecânicos.....	36
Capítulo 3- Discussão dos Resultados	37
3.1. Composição química da madeira de <i>Eucalyptus globulus</i>	37
3.2. Estudo cinético do cozimento kraft.....	38
3.3. – Cozimento kraft.....	39
3.4. – Estágio do branqueamento e análise da pasta após o branqueamento	44
3.5. – Análise das propriedades físico-mecânicas das pastas semi-branqueadas	45
Capítulo 4 - Conclusões	49
Capítulo 5 – Trabalho futuro	51
Capítulo 6 - Referências.....	53
Anexos.....	57
Anexo A – Tabelas auxiliares.....	57
Anexo B – Exemplo de cálculo para a determinação do índice kappa	61
Anexo C – Exemplo de cálculo para a determinação da viscosidade.....	63

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Tempos de cozimento efectuados no cozimento kraft para o estudo cinético	29
Tabela 2 – Descrição dos pré-tratamentos a que as amostras são sujeitas antes do cozimento kraft	30
Tabela 3 - Descrição do pré-tratamento a que as amostras são sujeitas antes do cozimento kraft.	31
Tabela 4 – Principais parâmetros do equipamento de alta-pressão.	32
Tabela 5 – Composição química da madeira de <i>Eucalyptus globulus</i>	37
Tabela 6 – Resultados do cozimento kraft a diferentes tempos de cozimento.	38
Tabela 7 – Valores dos rendimentos, IK e viscosidade obtidos nos cozimentos.	40
Tabela 8 – Rendimento, IK e viscosidade obtidas nos cozimentos.	43
Tabela 9 - Condições de branqueamento do 1º estágio e resultados da análise da pasta branqueada.....	44
Tabela 10 – Resultados dos ensaios físico-mecânicos, para as pastas branqueadas provenientes do cozimento padrão e do cozimento com pré-tratamento hiperbárico, A.P..	46

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação da estrutura macroscópica do tronco da madeira. ^[7]	3
Figura 2 - Representação gráfica da estrutura da madeira de resinosas e folhosas. ^[8]	4
Figura 3 – Representação da distribuição das fibras da madeira. ^[9]	4
Figura 4 - Estrutura da parede celular. ^[10]	5
Figura 5 - Estrutura molecular da celulose.....	6
Figura 6 – Representação esquemática de microfibrilas onde as regiões cristalinas alternam com as regiões amorfas. ^[11]	6
Figura 7 - Precursores da lenhina: 1 - álcool p-cumarílico, 2 - álcool coniferílico, 3 - álcool sinapílico. ^[9]	8
Figura 8 – Segmento da estrutura macromolecular da lenhina, proposto por Adler. ^[9]	8
Figura 9 – Remoção dos componentes da madeira no cozimento. ^[12]	13
Figura 10 - Representação esquemática do processo de bloqueio da reacção de peeling e de stopping. ^[9]	14
Figura 11 - Clivagem das ligações β -O-4 em unidades fenólicas, meio alcalino, na presença de OH ⁻ e HS ⁻ ^[9]	14
Figura 12 – Formação dos compostos de enxofre, os mercaptanos, a partir da lenhina por clivagem do grupo metoxilo, em meio alcalino. ^[9]	15
Figura 13 – Mecanismo de agregação das microfibrilas durante o processo de secagem ^[24]	22
Figura 14 - Equipamento de alta-pressão.....	31
Figura 15 – Representação gráfica do perfil de temperatura do cozimento kraft em função do tempo: cozimento 5 durante 180minutos e cozimento 6 durante 210minutos.	42

Lista de Abreviaturas

A.A.	Alcali activo
A.P.	Alta pressão
C	Estágio de Cloro
CED	cuprietilenodiamina
C.E.D.L.	Coeficiente específico de dispersão de luz
ClO ₂	Dióxido de cloro
D	Estágio de dióxido de cloro
E	Estágio de extracção alcalina
ECF	Elementar Chlorine Free
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
H	Hipoclorito
HS-	Ião hidrosulfeto
IK	Índice kappa
I.S.	Índice de sulfureto
KI	Iodeto de potássio
KMnO ₄	Permanganato de potássio
m	Massa
NaOH	Hidróxido de sódio
Na ₂ S	Sulfureto de sódio
Na ₂ S ₂ O ₃	Tiosulfato de sódio
O	Estágio de oxigénio
OXE	Equivalente de oxidação
OH ⁻	Ião hidroxilo
P	Estágio de peróxido de hidrogénio
Q	Estágio com estabilizante quelante
TCF	Totally chlorine free
V	Volume
Z	Estágio de ozono
[NaOH]	Concentração de hidróxido de sódio
[Na ₂ S]	Concentração de sulfureto de sódio

Introdução

Hoje em dia, as madeiras de folhosas constituem as matérias-primas mais utilizadas na produção de papéis de impressão e escrita. As folhosas apresentam elevada variabilidade de composição e estrutura, perturbando significativamente o seu comportamento durante a modificação industrial em pasta celulósica. O *Eucalyptus globulus* é conhecido pela sua facilidade de cozimento e branqueamento, sendo este o mais utilizado para a indústria papelreira.^[1] A avaliação do potencial papelero da madeira baseia-se na medição de parâmetros determinantes do rendimento em pasta e outros factores de processo, tais como o consumo de reagentes ou de energia, assim como das propriedades das pastas e do papel produzido.^[2] Ter uma pasta com um melhor rendimento, melhores condições de branqueamento e melhores propriedades físico-mecânicas é sempre muito atraente. Assim surgiu a ideia deste trabalho, tentando verificar se a alta pressão iria influenciar estas propriedades.

O processo de alta pressão começou por ser usado apenas na produção de diversos compostos, tais como cerâmicas, materiais compósitos, diamantes artificiais e plásticos. Nas últimas décadas, os processos de alta-pressão foram alargados à indústria alimentar para preservação de alimentos. Este processo permitiu obter um produto final com melhores características a nível sensorial e nutricional, inactivando enzimas ou microorganismos, deixando intactas as moléculas pequenas, tais como as vitaminas e compostos voláteis, que conferem sabor aos alimentos.^[3-5]

Recentemente começou-se a efectuar estudos na área do papel, com aplicação do processo da alta pressão. Num dos estudos, verificou-se que sujeitando a pasta celulósica de *Eucalyptus globulus* obtida através do processo kraft ao processo de alta pressão, permitiu que a água penetrasse em profundidade no interior das fibras, fazendo com que o nível de hidratação aumentasse e permitiu também o afastamento das fibrilas celulósicas na parede celular.^[6] Ou seja a alta pressão melhora a acessibilidade na penetração de reagentes químicos.

Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica

1.1- Estrutura da Madeira

As árvores são constituídas por raiz, tronco e copa, independentemente da espécie. O tronco é o que tem maior interesse no ramo da indústria papelreira. Este é constituído por medula, cerne, borne ou alburno, câmbio e casca, como se pode verificar na Figura 1.

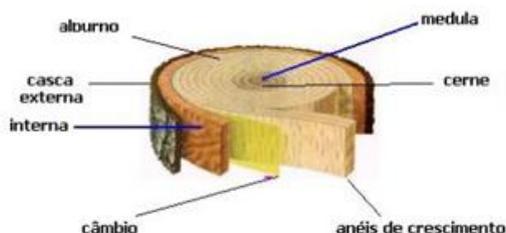


Figura 1 - Representação da estrutura macroscópica do tronco da madeira.^[7]

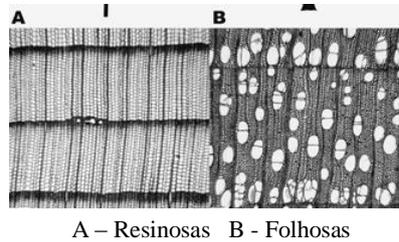
A medula encontra-se ao longo de todo o comprimento do tronco. O cerne constitui a parte central do tronco, que juntamente com o borne constitui o xilema, ou lenho. O cerne é constituído por células que já perderam a sua actividade biológica, conferindo resistência mecânica. O borne é o responsável pelo transporte da seiva bruta para as raízes e folhas. O câmbio é responsável pelo crescimento radial da árvore, ocorrendo nele a produção de células de xilema e de floema. É através do floema que se faz o transporte da seiva elaborada a toda a árvore. A casca é responsável pela protecção do tronco.

As árvores podem ser subdivididas em dois grupos: as gimnospermas e as angiospermas. No grupo das gimnospermas existe as resinosas ou softwoods e no das angiospermas existe as folhosas ou hardwoods.

A madeira é anisotrópica, ou seja as suas propriedades variam consoante o corte, transversal, radial, ou tangencial.

As células das resinosas são constituídas por parênquima radial e longitudinal, responsáveis por armazenar os nutrientes, e traqueídeos, responsáveis pela condução de água e nutrientes e como suporte da árvore. Já as folhosas são constituídas por uma maior quantidade de células caracterizadas por diferentes funções, tais como as fibras que servem para suporte da árvore, as células de parênquima que servem para o armazenamento e transporte de nutrientes, e os vasos para a condução de água e nutrientes.

A madeira das resinosas difere das folhosas, pois as resinosas têm uma estrutura mais densa, enquanto as folhosas têm uma estrutura mais porosa, como se pode verificar na Figura 2.



A – Resinosas B - Folhosas

Figura 2- Representação gráfica da estrutura da madeira de resinosas e folhosas.^[8]

Outra diferença reside no facto das resinosas possuírem fibras longas, ao contrário das folhosas, que têm fibras curtas, como se pode verificar na Figura 3.

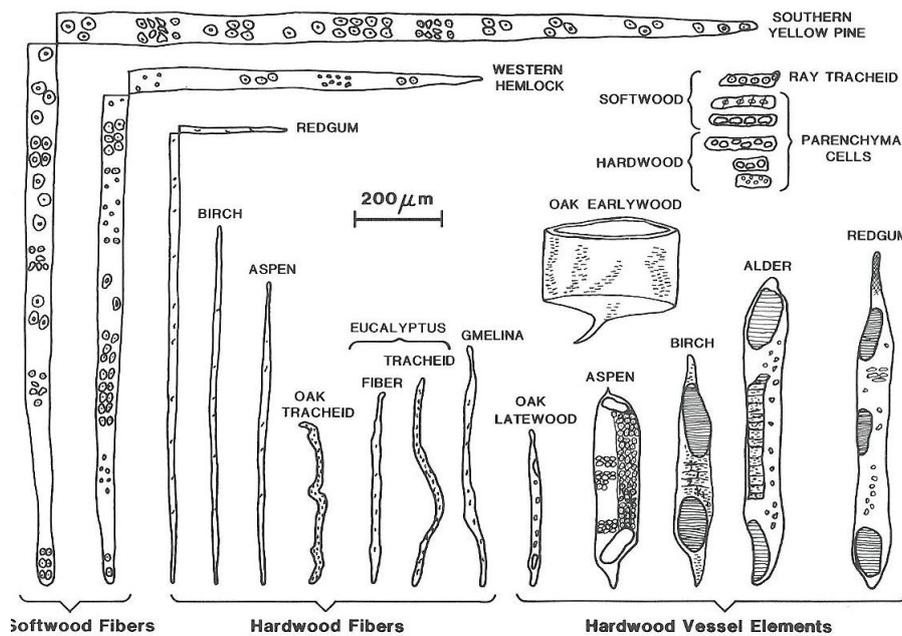


Figura 3 – Representação da distribuição das fibras da madeira.^[9]

As resinosas ou softwoods são constituídas por 90 – 95% de traqueídeos (fibras), 5-10% de raios (parênquima radial e traqueídeos radiais) e 1 – 5 % de parênquima (longitudinal). As folhosas ou hardwood são constituídas por 40 – 70% de células libriiformes e traqueídeos (fibras), 20 – 40% de vasos, 5 – 10% de raios (parênquima radial) e 5% de parênquima (longitudinal).

A parede celular da célula é constituída por diversas camadas: a lamela média, ML, a parede primária, P, a parede secundária, (S₁, S₂, S₃), e a camada rugosa, W. Atente-se à Figura 4.

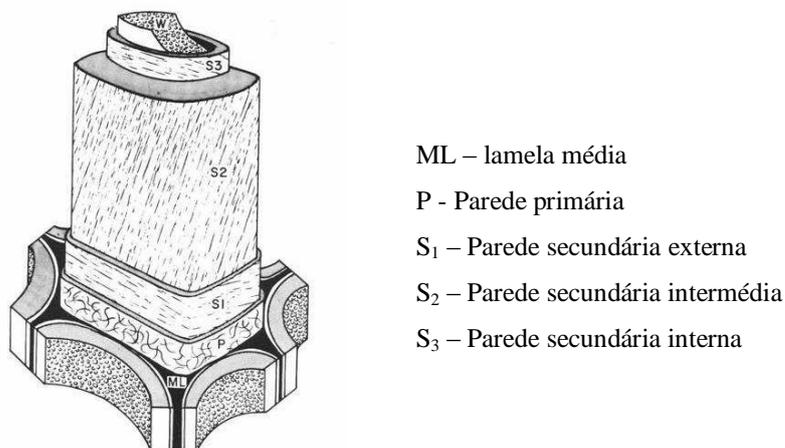


Figura 4 - Estrutura da parede celular.^[10]

A lamela média, constituída maioritariamente por lenhina, encontra-se entre as células, favorecendo a união das mesmas. A parede primária é composta essencialmente por celulose, hemiceluloses e pectinas, envolvidas por lenhina. Por dentro da parede primária encontra-se a parede secundária subdividida em três camadas: a camada externa, S₁, a intermédia, S₂ e a interna, S₃. A camada S₂ é a mais espessa, cerca de 90% da parede total.

1.2- Composição química da madeira

A madeira é essencialmente constituída por cerca de 96% a 98% de componentes macromoleculares e cerca de 2 a 3% de componentes de baixo peso molecular.

A lenhina e os polissacarídeos (celulose, hemicelulose, e outros...) constituem os componentes macromoleculares, as cinzas e os extractáveis são componentes de baixo peso molecular.

A composição química varia de madeira para madeira, mas considera-se que tem uma composição aproximada. Verifica-se uma maior percentagem de celulose, cerca de 50%, seguida de lenhina e hemicelulose, e em quantidades mais pequenas os extractáveis.

1.2.1 - Celulose

A celulose é o principal componente da madeira. É um homopolímero natural formado por unidades de monómero de β -D-glucopiranosose ((C₆H₁₀O₅)_n), unidas por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$, com grau de polimerização até 100000. A unidade estrutural de repetição é a celobiose, ver Figura 5.

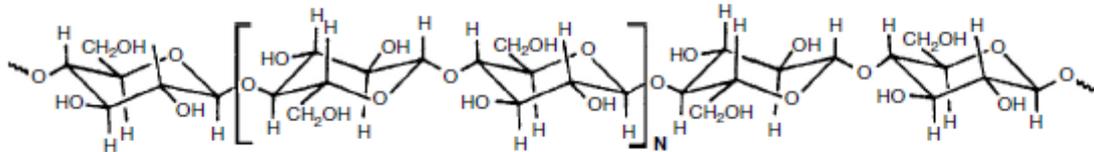


Figura 5 - Estrutura molecular da celulose.

A celulose é muito estável e resistente, devido às ligações por pontes de hidrogénio estabelecidas quer inter quer intramoleculares.

A celulose é constituída por zonas amorfas e por zonas cristalinas, que conferem menor ou maior organização. Distinguem-se dois tipos de celulose. A celulose do tipo I e a do tipo II. A celulose do tipo I é também designada como celulose nativa, que origina a celulose do tipo II (celulose regenerada) quando sujeita a soluções alcalinas. A celulose regenerada é mais estável devido a existência de ligações por pontes de hidrogénio entre planos adjacentes e no mesmo plano, em toda a estrutura, conferindo-lhe mais estabilidade.

Quando as moléculas de celulose se agrupam, formam a chamada fibrila, ou seja fibrila elementar. Ao se juntarem mais fibrilas formam-se as macrofibrilas.

A interação da água com a celulose é um aspecto muito importante, pois a celulose tem zonas amorfas que provocam instabilidade à humidade. Atente-se à Figura 6. Quanto mais cristalina for, maior a absorção de água por parte da celulose.

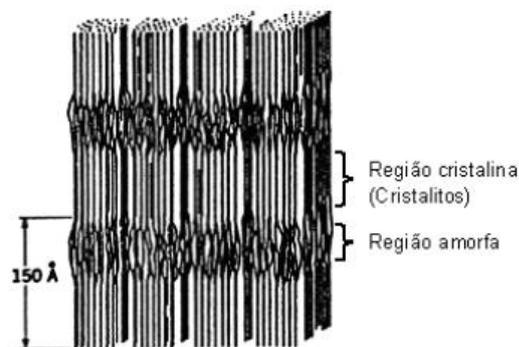


Figura 6 – Representação esquemática de microfibrilas onde as regiões cristalinas alternam com as regiões amorfas. [11]

O intumescimento com soluções alcalinas também é um aspecto importante, pois a celulose aumenta de volume em contacto com as soluções, mas só até certo ponto, devido ao elevado número de moléculas de água presentes dentro da fibra, ocorrendo assim o efeito de osmose. A celulose é solúvel em solventes que não envolvem a derivatização.

1.2.2- Hemiceluloses

A hemicelulose é um polissacarídeo constituído por monossacarídeos tais como pentoses, hexoses, ácido hexenurónicos e deoxy-hexoses. É essencialmente amorfa, de cadeias lineares ou de estrutura amorfa, grau de polimerização baixo e com cadeias mais curtas e heterogéneas, em comparação com a celulose, pois tem diferentes unidades de açúcares e/ou assimetria estrutural. As unidades de açúcares existentes são hexoses, tais como a glucose, manose, galactose, e pentoses, tais como xilose e arabinose. A combinação destes açúcares dá origem a diferentes composições possíveis para as hemiceluloses.

A sua principal função é a de suporte e coesão, fazendo a ligação entre a lenhina e a celulose.

As estruturas das hemiceluloses variam consoante o tipo de madeira. Nas folhosas existe uma maior quantidade de xilanas do que de glucomananas (aproximadamente 15-30% face a 2-5%, respectivamente), sendo nas resinosas o contrário (aproximadamente 5-10% face a 20-30%, respectivamente).

1.2.3-Lenhina

A lenhina é uma estrutura macromolecular reticulada constituída por unidades derivadas do fenilpropano. Existe essencialmente nas paredes celulares, a sua massa molecular média (M_w) é cerca de 1000 a 30000, dependendo da origem, apresentando um grau de polimerização de 5 a 150.

A lenhina é o segundo polímero orgânico mais abundante no planeta, conferindo coesão à estrutura fibrosa no tecido vegetal.

Os precursores da lenhina são três, todos eles derivados dos álcoois cinamílicos, o álcool *p*-cumarílico, o coniferílico e o sinapílico. O principal precursor nas resinosas é o álcool coniferílico (unidades de guaiacilpropano - G), e nas folhosas é o álcool coniferílico

e sinapílico (unidades de guaiacilpropano e siringilpropano – G e S).^[9] Atente-se à Figura 7.

Estas unidades da lenhina não se encontram distribuídas uniformemente nas árvores das folhosas e resinosas. As resinosas são mais homogêneas em relação à lenhina, sendo constituídas maioritariamente por unidades do tipo G. Estas são menos reactivas que as do tipo S, existindo maior facilidade de acoplamento. As folhosas são constituídas maioritariamente por unidades do tipo G e S, sendo assim mais reactivas, pois possuem um maior número de ligações C-O-C.

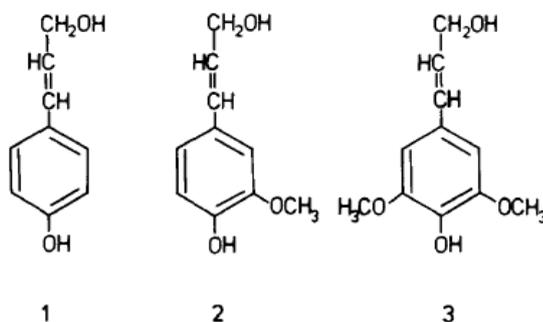


Figura 7 - Precursores da lenhina: 1 - álcool p-cumarílico, 2 - álcool coniferílico, 3 - álcool sinapílico.^[9]

As ligações mais frequentes na lenhina são as ligações β -O-4, sendo de 50% nas resinosas e 60% nas folhosas. Outras ligações existentes são C-C ou C-O-C, que formam estruturas condensadas do tipo β -5, β -1, β - β , 5-5 ou 4-O-5. Atente-se à Figura 8.

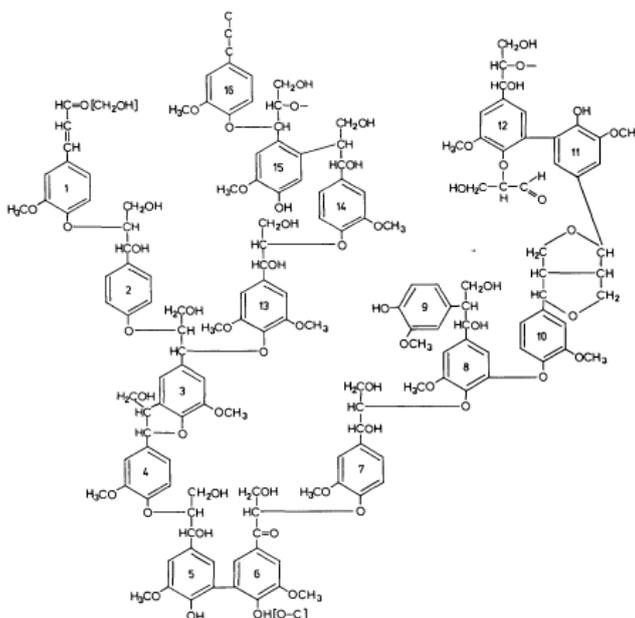


Figura 8 – Segmento da estrutura macromolecular da lenhina, proposto por Adler.^[9]

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

1.2.4- Extractáveis

Os extractáveis são componentes não estruturais da madeira, com funções biológicas específicas, essencialmente de natureza extracelular, também presentes nas células de parênquima. Têm baixo peso molecular, pois são constituídos por monómeros/oligómeros, representando cerca de 1-5% do peso da madeira. São componentes solúveis com solventes orgânicos ou água – lipofílicos ou hidrofílicos, voláteis ou não voláteis.

Os extractáveis estão divididos em grandes famílias, tais como os compostos fenólicos, compostos terpénicos, lípidos, açúcares, entre outros.

1.3 – Cozimento de madeira

O cozimento consiste, em termos gerais, na separação das fibras por via química e/ou mecânica e na dissolução da lenhina da lamela média, que mantém as fibras unidas, preservando, tanto quanto possível, os polissacarídeos (celulose e hemicelulose) na matriz fibrosa.

Existem vários processos de cozimento de madeira, com diferentes rendimentos, tais como processos químicos, aproximadamente 50%, semi-químicos, 70-80%, químico - mecânicos, 85-95%, e mecânicos, 93-97%. Estes apresentam diferentes rendimentos. Como processos químicos existe o sulfito ácido, o bissulfito, o kraft e o de soda, como processos semi-químicos existe processo de soda e o de sulfito neutro, como processo químico-mecânicos tem-se o químico-termomecânico e como processo mecânico há o termomecânico.^[10, 11]

Consoante o meio em que se coze a madeira, existem vários tipos de cozimento. Utiliza-se o processo ao sulfito ácido ou bissulfito quando o processo ocorre em meio ácido. Se for em meio alcalino utiliza-se o processo kraft ou os menos comuns tal como a soda e o sulfito alcalino.

Actualmente, os processos mais utilizados na produção de papel são os processos de kraft, cerca de 85-90%, e de soda 10-15%.

1.3.1- Processo de kraft

O processo de kraft é também designado por processo ao sulfato, pois ao longo do processo é adicionado sulfato de sódio.

Este processo consiste no cozimento de aparas numa solução de hidróxido de sódio (NaOH) e de sulfureto de sódio (Na₂S), o denominado licor branco, ou licor de cozimento.^[9] Esta solução tem propriedades alcalinas, que vai provocar a fragmentação da lenhina em segmentos mais pequenos que são solúveis no licor branco.

Através deste processo obtém-se pastas que permitem obter um papel forte, mas as pastas são escuras, com tons acastanhados.

Pode-se obter rendimentos maiores ou menores conforme o destino da pasta.

1.3.1.1. Breve descrição do processo kraft

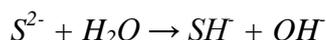
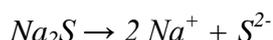
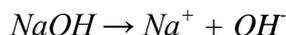
O processo kraft é iniciado com o cozimento das aparas num digestor contínuo ou descontínuo. As aparas são colocadas num digestor e impregnadas em licor branco, sendo estas aquecidas até uma temperatura previamente estabelecida através do uso de um permutador de calor, existindo o cuidado de controlar a pressão através da libertação dos gases existentes.^[12]

O cozimento ocorre sob pressão, entre 7 e 12 bar, a uma temperatura que varia entre os 140 e 170°C, durante 1 a 3h, consoante o tipo de madeira a tratar. Finalizado este processo, obtém-se as aparas da madeira cozidas e o licor negro, que contém o material resultante da degradação e solubilização dos componentes da madeira. As aparas vão ser desintegradas, formando a pasta crua. Esta é lavada e depois crivada para retirar os incozidos (aparas de madeira que não foram cozidas) e também os nós. Estes são reintroduzidos no digestor para dar continuidade ao processo do cozimento, enquanto a pasta crua é encaminhada para o branqueamento.^[13, 14]

O licor negro é retirado e encaminhado para a caldeira de recuperação. Na caldeira de recuperação o licor começa por ser queimado, formando um “smelt” inorgânico com Na₂CO₃ e Na₂S, que é posteriormente dissolvido em água de modo a formar o licor verde. Este licor é encaminhado para um caustificador, onde passa por um clarificador de licor branco e também por um forno de cal de modo a se obter licor branco com a finalidade de ser utilizado no próximo ciclo de cozimento.^[12]

1.3.1.2- O cozimento kraft

O cozimento kraft é realizado com recurso ao licor branco, constituído por NaOH e Na₂S, onde os seus elementos activos são os iões hidroxilo (OH⁻) e hidrosulfetos (HS⁻), respectivamente. Estes são obtidos das seguintes reacções: ^[10]



No processo kraft, o cozimento das aparas envolve reacções heterogéneas que se podem resumir em 5 passos: ^[15]

- Transporte de OH⁻ e HS⁻ do seio do licor para a superfície da apara;
- Difusão dos iões para o interior da apara;
- Reacção química;
- Difusão dos produtos de reacção até ao exterior da apara;
- Transporte dos produtos da reacção até ao seio do licor.

Pode dividir-se a cinética do cozimento kraft em três fases: a fase inicial, a fase principal e a fase residual.

Na fase inicial há o aumento da temperatura. Esta fase é lenta, limitada pela difusão dos reagentes nas aparas da madeira, sendo a sua temperatura inferior a 140°C e a energia de activação, E_a, da deslinhificação ao longo desta fase é aproximadamente 40 – 50kJ/mol. Na segunda fase, a fase principal, a temperatura é a temperatura final do cozimento. Ocorre rapidamente, sendo a sua E_a de 130 – 150kJ/mol e a deslinhificação é controlada pela reacção química. Por último, a fase residual também está controlada pela reacção química é pouco selectiva. Aqui a temperatura é a temperatura de cozimento, e a E_a é de 90 – 120kJ/mol.

Para tornar claro e padronizar o uso do licor branco, foram estabelecidos parâmetros que permitem quantificar e calcular as unidades de sódio equivalente, expressas em NaOH ou Na₂O: ^[12]

<i>Alcali activo</i>	$NaOH + Na_2S$ (g/L)
<i>Alcali efectivo</i>	$NaOH + \frac{1}{2} Na_2S$ (g/L)
<i>Índice de sulfureto (%)</i>	$\frac{Na_2S}{NaOH + Na_2S} \times 100$

Utiliza-se também a *carga alcalina*, uma variante dos *alcali* activo e efectivo que indica a quantidade do respectivo *alcali* em relação ao peso seco da madeira.

Utiliza-se também o *hidromódulo* que indica o volume (V) de licor, em L, por massa de madeira (m), em kg. Também se fala em *consistência* que indica a quantidade de massa da pasta seca, em kg, por massa de suspensão, em kg.

A nível da produção, para maximizar a eficácia do processo, tem de se ter em conta a temperatura, a carga *alcali*, associada ao pH e o tempo. É nestas condições que se verifica uma maior coexistência dos iões OH^- e HS^- , permitindo uma melhor dissolução da lenhina, ou seja um melhor rendimento.

1.3.2. - Remoção dos componentes da madeira durante o cozimento

Ao longo do processo de cozimento, os reagentes do licor branco vão reagir com os componentes da madeira, em maior ou menor dimensão, consoante a sua concentração e temperatura.

A maior concentração de lenhina encontra-se na lamela média, mas é na parede secundária que se encontra a maior quantidade absoluta de lenhina, devido à sua maior espessura, que também é removida durante o cozimento. A remoção de lenhina e de hemiceluloses favorece a difusão dos reagentes para o interior da parede da fibra e conseqüentemente o acesso à lamela média, mas também provoca alterações a nível estrutural que vão afectar a resistência intrínseca e a conformabilidade das fibras.

As reacções dos polissacarídeos, celulose e hemicelulose localizadas especialmente na parede secundária das células, têm uma influência acentuada no rendimento e nas características da pasta, como é o caso da viscosidade intrínseca e das propriedades físico-mecânicas, bem como no consumo de reagentes. ^[16]

A Figura 9 fornece uma visão geral da remoção dos componentes da madeira ao longo do cozimento.

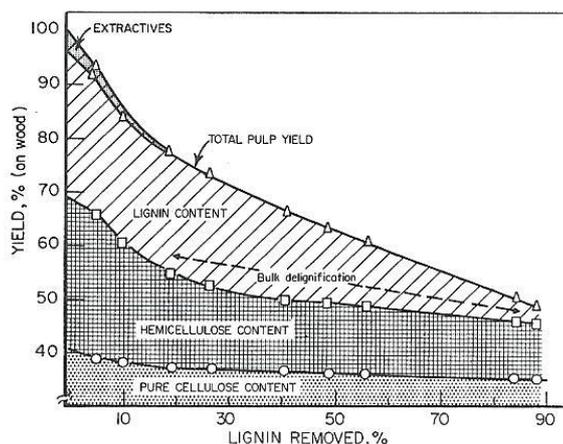


Figura 9 – Remoção dos componentes da madeira no cozimento.^[12]

Na fase inicial do cozimento consegue-se remover cerca de 20-30% de lenhina. Na fase principal remove-se até 60% de lenhina, ou seja, nesta fase a sua remoção é mais acentuada e na fase residual remove-se cerca de 5% de lenhina.

A percentagem de hemiceluloses durante o cozimento kraft é reduzida para cerca de 30% mas ao longo do processo estabilizam e deve-se interromper o cozimento nesta fase antes que a percentagem de hemiceluloses removidas diminua novamente, o que iria prejudicar a qualidade da pasta obtida.

A celulose existe em cerca de 41% e degrada-se em cerca de 3-5% na fase inicial, ficando estável nas fases seguintes. A pouca perda de celulose pode ser explicada pela pouca acessibilidade dos iões hidroxilo ao interior da região cristalina da celulose. Assim, ao longo do cozimento, aumentando a quantidade de lenhina dissolvida, diminui-se a quantidade de polissacarídeos dissolvidos o que faz aumentar a selectividade.

Consegue-se eliminar aproximadamente 95% de lenhina ao longo do cozimento, terminando o cozimento quando a quantidade de lenhina é cerca de 4 – 5% para as resinosas e de 2-3% para as folhosas, na fase final da deslenhificação.

1.4 - Reacções químicas durante o cozimento kraft

A lenhina presente nas aparas é removida pela acção dos elementos activos presentes no licor de cozimento, OH^- e pelo SH^- . Na fase inicial a lenhina sofre ruptura das ligações α -O-4. Estas ligações quebram-se originando unidades de lenhina com grupos fenólicos livres mais reactivos.^[9]

Na fase inicial ocorrem reacções, apesar de indesejadas, dos agentes do cozimento com os polissacarídeos, celulose e hemiceluloses, com o ião hidroxilo que vão provocar a hidrólise do grupo acetilo. Os polissacarídeos sofrem reacções de *peeling* e *stopping*. O processo de *peeling* consiste na clivagem da ligação glicosídica e migração de ligações de forma a originar uma ligação dupla e no *stopping* dá-se um bloqueio devido à eliminação do hidroxilo do carbono três. Para estes dois fenómenos ocorrerem é essencial que exista um grupo carbonilo na posição β relativamente à ligação glicosídica, como se pode verificar na Figura 10.^[9]

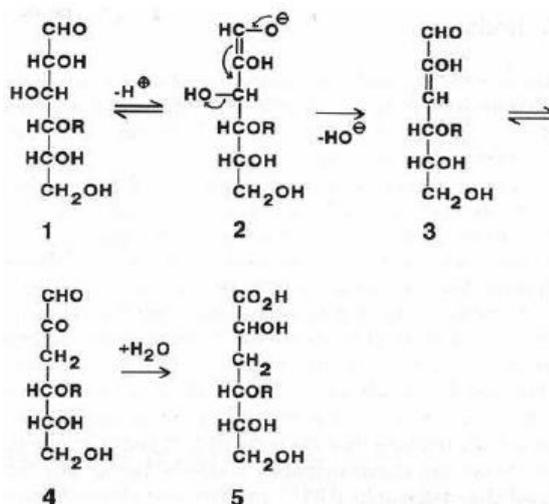


Figura 10- Representação esquemática do processo de bloqueio da reacção de peeling e de stopping.^[9]

Na fase principal a lenhina sofre ruptura das ligações β -O-4 formando unidades de lenhina com grupos fenólicos e quebras das ligações metóxilo Ar-OCH_3 . A clivagem das ligações β -O-4 ocorre em presença de HS^- e OH^- , embora o ataque se dê primeiro com o grupo OH^- pois é um nucleófilo mais forte, ocorrendo inicialmente a clivagem da ligação α -O-R, com formação da metilenoquinona, seguida de um ataque nucleófilo que origina a quebra das ligações β -O-4 formando um episulfureto que posteriormente é libertado formando uma ligação dupla, demonstrado na Figura 11.^[9]

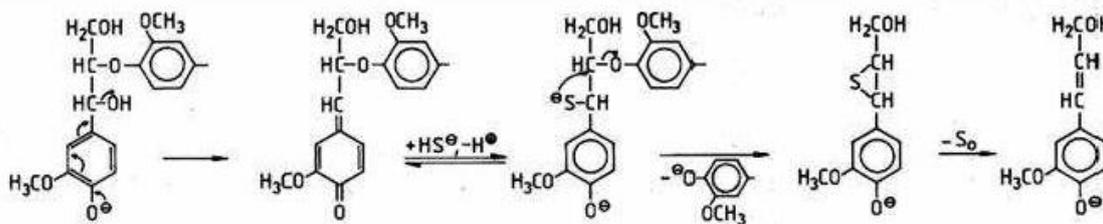


Figura 11 - Clivagem das ligações β -O-4 em unidades fenólicas, meio alcalino, na presença de OH^- e HS^- .^[9]

Também ocorre clivagem do grupo metoxilo da lenhina pelo ataque nucleófilo do HS^- , levando à formação de mercaptanos e de grupos fenólicos sem o grupo metilo, como se pode ver na Figura 12. ^[9]

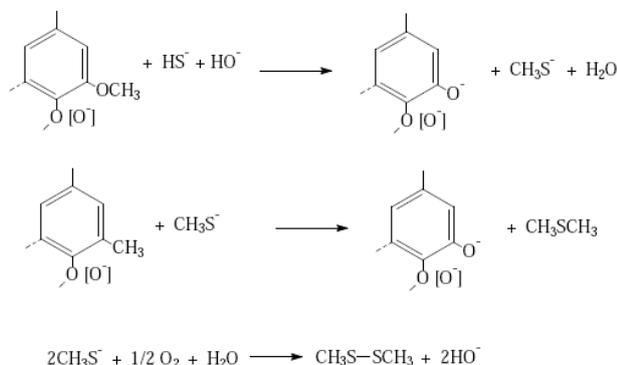


Figura 12 – Formação dos compostos de enxofre, os mercaptanos, a partir da lenhina por clivagem do grupo metoxilo, em meio alcalino. ^[9]

Quando se atinge a temperatura máxima de cozimento, a lenhina sofre dois processos competitivos que são a deslinhificação ou despolimerização ao mesmo tempo que a recondensação. Os fragmentos de lenhina são alvo de reacções de condensação, tanto com ela própria como com a lenhina não dissolvida. A lenhina condensada torna-se mais difícil de remover das fibras, o que pode escurecer a pasta, dificultar a lavagem e posterior branqueamento. O ião HS^- reduz as reacções de condensação bloqueando os grupos reactivos, como o OH^- . ^[9]

Ainda na fase principal, relativamente às hemiceluloses, estas sofrem hidrólise alcalina das ligações glicosídicas, seguida de *peeling* e *stopping*. Na fase residual a lenhina condensa e dá-se também a hidrólise alcalina das ligações glicosídicas, levando à libertação de um açúcar seguida de *peeling* e *stopping*. ^[9]

1.5 -Características da pasta

A pasta apresenta determinadas características que identificam a qualidade do produto final. Essas características são o comprimento, a densidade, a granulosidade, a força e resistência física da fibra, a degradação química das cadeias de celulose, a natureza e a distribuição da lenhina residual e das hemiceluloses. ^[12]

1.5.1-Testes químicos da pasta

Existem vários testes químicos efectuados para caracterizar a pasta, tendo em vista a qualidade, a processabilidade e consoante o fim a que se destina. Estes testes são realizados para determinar o conteúdo de lenhina nas pastas químicas, o número kappa, determinar o grau de polimerização, DP, da celulose, através da viscosidade de celulose.

1.5.1.1. - Índice Kappa

O índice kappa, IK, é definido como o volume de permanganato de potássio consumido, em meio ácido, por cada grama de pasta seca numa reacção realizada à temperatura de 25°C durante 10min, segundo a norma ISO 3186.

Este indica-nos o teor de lenhina residual (Lr) na pasta e a quantidade de ácidos hexenurónicos (HexA), calculado pela Equação 1 ou seja informa-nos sobre o grau de deslinhificação da pasta após o cozimento e da maior ou menos facilidade no branqueamento. ^[12]

$$IK=Lr + 0,086HexA \qquad \text{Equação 1}$$

1.5.1.2. - Viscosidade

Uma boa indicação do grau de polimerização da celulose é obtida pela medição da viscosidade da solução. A viscosidade intrínseca dá-nos a indicação da degradação da pasta, pois quanto maior for a degradação da pasta menor será o valor da viscosidade. ^[12]

Muitos reagentes são reconhecidos como sendo adequados para a medição da viscosidade, mas hoje em dia a solução de cuprietilenodiamina, usualmente denominado por CED, é a mais utilizado, pois esta dissolve rapidamente a celulose e é quimicamente estável. ^[12]

1.6. - Branqueamento

O objectivo do branqueamento é a remoção da lenhina residual de modo a adquirir uma pasta branca com degradação ou redução dos grupos cromóforos. Já que a celulose e as hemiceluloses são brancas, a cor da pasta kraft está relacionada com a presença de

grupos cromóforos presentes na lenhina, uma vez que é impossível completar a deslinhificação durante o cozimento devido à degradação dos polissacarídeos. ^[12, 17]

A brancura da pasta é quantificada segundo uma escala de reflectâncias absolutas da luz na região do visível ($\lambda=457\text{nm}$) de um conjunto de folhas com uma determinada espessura que lhe permita ser opaca, implementada pela International Organisation for Standardisation, habitualmente chamada de “brancura ISO”. Na prática procura-se obter brancuras na ordem dos 90-92% ISO, dependendo este valor das características da pasta em questão e do investimento feito, pois à medida que o processo de branqueamento ocorre, a eficiência do processo diminui bastante, devido à dificuldade da brancura aumentar face aos custos directos e indirectos.

Os processos de branqueamento podem ocorrer de duas formas. Uma das formas é a remoção da lenhina, ou seja deslinhificação, e outra é a preservação da lenhina, reduzindo apenas os grupos cromóforos. A primeira técnica origina uma pasta com elevado grau de brancura e é comumente usada em pastas químicas. A segunda técnica dá apenas origem a pequenos graus de brancura e é usada para pastas semi-químicas, químico-mecânicas e mecânicas, onde o rendimento é elevado. ^[12, 17]

No branqueamento com deslinhificação, as primeiras etapas são consideradas como uma continuação da deslinhificação que teve início no cozimento. Durante o processo de branqueamento deve ter-se em conta a preservação das propriedades e características da fibra para mais tarde se obter um papel de boa qualidade. Neste tipo de branqueamento é aplicada uma sequência com vários estágios de branqueamento com químicos e extracção alcalina.

Actualmente os agentes de branqueamento estão divididos em duas categorias, a que abrange os compostos clorados, mas não o cloro elementar, denominado de Elemental Chlorine Free (ECF) e a que é totalmente livre de cloro e compostos clorados, denominada de Total Chlorine Free (TCF). Nos estágios com ozono, oxigénio e peróxido de hidrogénio são normalmente necessárias a utilização de agentes quelantes, como o EDTA ou DTPA, de forma a remover os iões metálicos.

As sequências do branqueamento podem ser consideradas como uma combinação de deslinhificação com o branqueamento propriamente dito. O primeiro estágio tem pouca acção de branqueamento, tendo como principal objectivo a remoção da maior parte da lenhina residual da pasta crua, onde o seu valor é cerca de 5-10% no final do cozimento,

para que os polissacarídeos não sejam degradados em excesso. Geralmente, este estágio é considerado como a continuação da deslinhificação iniciada com o cozimento, utilizando o IK como parâmetro de controlo. Os estágios seguintes aumentam essencialmente a brancura e esta passa a ser a variável principal. A viscosidade é outra das características importantes a controlar, para se verificar a degradação da fracção celulósica.

Existem várias sequências de branqueamento ECF e TCF. Nas TCF existe, por exemplo, a OOE_{op}P, a OQZP e a OozEDP. Nas ECF existem, por exemplo a D₀E₀D₁E₁D₂ e D₀E_pD₁D₂.

Os reagentes químicos mais usuais neste tipo de branqueamento são o cloro (C), numa reacção de cloro elementar em meio ácido; a extracção alcalina (E) com dissolução dos produtos com NaOH; o dióxido de cloro (D) em meio ácido; o oxigénio (O) numa reacção com oxigénio molecular a uma pressão alta em meio alcalino; o hipoclorito (H) em meio alcalino; o peróxido (P) em reacção em meio alcalino; o ozono (Z) em reacção em meio ácido e o estabilizante quelante, (Q).^[12, 17]

De acordo com o praticado industrialmente em Portugal, uma sequência de branqueamento ECF de D₀E₀D₁E₁D₂ é iniciada com entrada de pasta com 40% de brancura ISO e no estágio D₀ é aplicada uma carga de 2-3% de ClO₂ a uma temperatura de 50°C com um tempo de residência de 30-40min.

1.7 - Propriedades físico-mecânicas da pasta

De um modo geral, todas as características das pastas, excepto as propriedades químicas, estão agrupadas nas propriedades físicas. Dentro destas existe as propriedades ópticas, as intrínsecas e as de resistência mecânica. Estas propriedades podem ser melhoradas com a refinação.^[18]

As propriedades físicas intrínsecas são a massa volúmica, a espessura, o índice de mão, a rugosidade ao ar e a resistência ao ar. A espessura é definida como a distância perpendicular entre duas faces da folha; o índice de mão é o inverso da massa volúmica, e dá-nos o volume por unidade de peso da folha; a rugosidade ao ar dá informação se o papel é mais ou menos rugoso, logo mais ou menos liso; e a resistência ao ar quantifica a capacidade que o papel tem em se deixar atravessar pelo ar.^[18, 19]

As propriedades de resistência mecânica são a tracção ou tensão, o rebentamento, o rasgamento, a resistência interna das fibras, entre outras. A tracção ou tensão é a força

necessária para quebrar o papel; o rebentamento indica a robustez ou rigidez da folha; o rasgamento indica a resistência que as fibras apresentam quando se deslocam ou se separam umas das outras; e a resistência interna das fibras indica a energia necessária para delaminar as folhas, através do uso de um pêndulo de massa e velocidade controlada. [18]

As propriedades ópticas são a opacidade e o coeficiente específico de dispersão de luz, C.E.D.L. A opacidade da folha é a capacidade da folha impedir a observação de caracteres impressos na face oposta; e o C.E.D.L. mede a capacidade da folha em dispersar a luz, afectando a opacidade. [18]

A refinação consiste na remoção da parede primária (para permitir a parede secundária intumescer), fibrilação externa (por tratamento mecânico) e fibrilação interna (deslocamento de fibrilas e microfibrilas). Estes efeitos podem ser conseguidos aplicando um impacto na superfície das fibras, por extensão da fibra, por abrasão da superfície ou utilizando uma concentração elevada de fibras. [18]

A refinação tem como objectivo a hidratação da fibra, tornando-a mais flexível e quanto maior for o intumescimento, ou seja quanto maior for a retenção da água nas fibras, maior será a área de contacto entre as fibras no papel, o que melhora a adesão entre as fibras e as propriedades físicas e mecânicas da pasta. [18]

A refinação faz com que a compactação da folha aumente, pois diminui a porosidade, diminui a capacidade de drenagem da pasta e diminui a opacidade uma vez que a área disponível para dispersar a luz diminui. [18]

A refinação melhora as propriedades físico-mecânicas. Melhora a resistência ao rebentamento, aumenta a tensão essencial para quebrar o papel e melhora o rasgamento. Por outro lado, o rasgamento diminui com a refinação, em função do número de rotações por minuto, após ter atingido um valor máximo devido à resistência intrínseca das fibras. A tensão e o rebentamento depois de atingirem um valor máximo tendem a estabilizar, logo não é rentável aumentar o número de rotações do instrumento, passado esse limite. [17]

1.8. – Tratamento por alta pressão

Cada vez mais o consumidor procura alimentos minimamente processados, sem aditivos e estáveis no seu armazenamento. Assim, para satisfazer essas necessidades surgiram novas tecnologias para além dos métodos tradicionais. Uma dessas tecnologias que emergiram foi o tratamento por alta pressão hidrostática e isostática. [3, 4]

O tratamento por alta pressão na indústria alimentar é cada vez mais utilizado pois esta tecnologia permite preservar as características do alimento e permite a inactivação microbiana a temperaturas baixas ou moderadas.^[5]

A pasta celulósica de *Eucalyptus globulus* produzida no processo kraft quando sujeita ao processo de alta pressão permite a penetração em profundidade da água no interior das fibras, aumentando o nível de hidratação destas e ainda permite o afastamento das fibras celulósicas.^[6]

1.8.1. – Sistema por alta pressão

O equipamento de alta pressão é constituído por quatro sistemas principais: o vaso de alta pressão, o sistema gerador de pressão, o dispositivo para controlo da temperatura e sistema operacional.

Depois da amostra em estudo estar no interior do vaso, este é fechado e o reservatório é completado com um meio transmissor de pressão. De seguida o vaso é pressurizado através de uma bomba de baixa pressão, que juntamente com o sistema de desarejamento eliminam o ar do vaso de alta pressão. Quando já não existe ar no vaso aplica-se então a alta pressão.^[3]

A aplicação da pressão pode ser feita de três maneiras: compressão directa, compressão indirecta ou por aquecimento através de pressão.^[3]

A aplicação da pressão por compressão directa é gerada por uma bomba de baixa pressão na extremidade de um pistão, de diâmetro pequeno, que se encontra dentro do vaso de alta pressão. Esta técnica, devido à compressão ser rápida mas a sua selagem ser deficiente, e juntamente com aspectos mecânicos associados ao próprio sistema, é utilizada à escala laboratorial.^[3, 20]

A aplicação da pressão por compressão indirecta é realizada por um amplificador de alta pressão, que bombeia o fluido através de um sistema de tubos até ao vaso de alta pressão.^[3, 20] Este método é o mais utilizado, actualmente, a nível industrial, e vai ser o método adoptado para a realização deste trabalho.

O terceiro método para aplicação de pressão é o método de aquecimento através de pressão. Este consiste numa acção conjunta entre temperatura e pressão, pois este método tem por base a expansão do meio transmissor de pressão devido ao aumento da temperatura o que naturalmente leva ao aumento de pressão.

1.8.2. – Princípios gerais

No processo de alta pressão, a amostra é submetida a alta pressão, e para que tal aconteça é necessário um fluido de compressão, que actue como meio de transferência de pressão. Nos casos em que o fluido é a água o processo adquire o nome de processo de alta pressão hidrostática.

Os efeitos de alta pressão são devidos a dois princípios, o Princípio de Le Chatelier e o princípio Isostático: ^[4, 5]

- Princípio de Le Chatelier: assegura que qualquer processo, em que exista mudança de fase, conformação molecular ou mesmo reacção química, que envolve uma redução ou aumento de volume é influenciado pela pressão. Assim, são favorecidas as reacções que envolvam uma diminuição de volume e adiadas as reacções químicas em que o volume aumenta.
- Princípio isostático: este princípio assegura que a pressão aplicada transmite-se de uma forma uniforme e quase instantânea a toda a amostra em estudo, independentemente do seu tamanho, forma e composição. Assim permite ao sólido reter o seu formato original, sendo o produto final muito homogéneo.

1.8.3. – Impacto da alta pressão na celulose

O fenómeno de hornificação está relacionado com o processo de cozimento, branqueamento e secagem da pasta. Os principais motivos apresentados para a hornificação são a transformação estrutural irreversível das fibras, a irreversível capacidade de reformar as ligações de hidrogénio, sendo estas destruídas após a saída da água durante o processo de secagem, e ainda a percentagem significativa de capacidade de retenção de água. ^[6, 21, 22]

As alterações morfológicas das fibras estão relacionadas com as propriedades físicas e químicas das fibras de celulose que são perturbadas pela capacidade de inchamento na presença de água, que se tornam mais vulneráveis ao humedecimento e à secagem. No processo de secagem, as fibrilas formam um aglomerado tornando a estrutura supramolecular mais rígida. ^[6, 21, 22]

A hornificação é também afectada por dois tipos de alterações a nível da estrutura supramolecular, isto é a cocrystalização e a recristalização. A cocrystalização baseia-se na modificação ocorrida na estrutura supramolecular da celulose paracristalina durante o processo de secagem, onde ocorre a agregação de um ou mais cristalitos formados pelas microfibrilas. O fenómeno de recristalização baseia-se na alteração da celulose paracristalina em cristalina, ocorrendo após o processo de secagem onde a água sai e a celulose paracristalina organiza-se dando origem à celulose cristalina. A recristalização da celulose aumenta o grau de cristalinidade da fibra, tornando-a mais rígida.^[21, 22] A função da água e das hemiceluloses durante o processo de secagem encontra-se na Figura 13, onde estas evitam que o fenómeno ilustrado na figura aconteça.

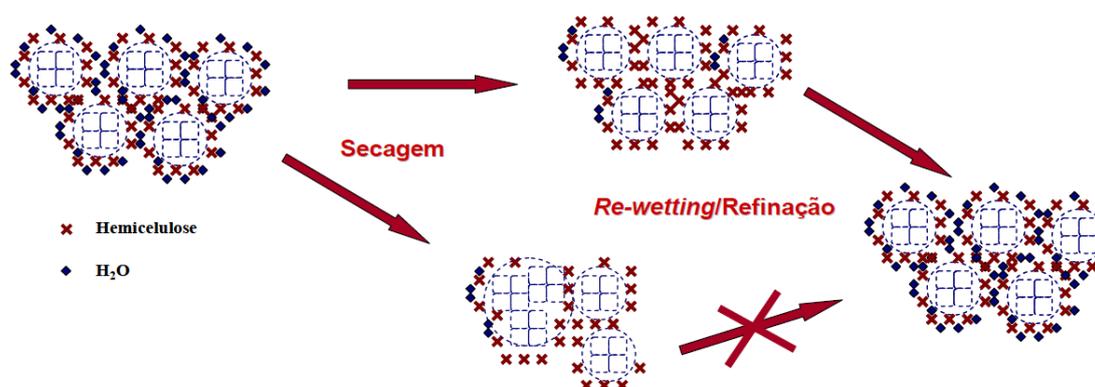


Figura 13 – Mecanismo de agregação das microfibrilas durante o processo de secagem.^[24]

A re-hidratação ou refinação da pasta celulósica é uma solução para diminuir a desprotecção a que as fibras estão sujeitas, mas embora promovam o aumento do nível de hidratação das fibras, não se consegue atingir o nível de hidratação inicial, ocorrido antes da secagem.^[23]

Assim, a alta pressão foi uma solução encontrada para ultrapassar o facto de não se conseguir atingir a hidratação inicial, pois a alta pressão permite a facilidade de penetração de moléculas de água, possibilitando o seu acesso às zonas interfibrilares/intermicrofibrilares que antes eram inatingíveis.^[6]

A alta pressão permite a penetração forçada da água em zonas mais profundas da microfibrila e este facto faz com que as fibrilas que são submetidas a este tratamento quando forem submetidas ao processo de secagem, sofrerão de uma remoção de água superficial tal como acontece numa fibrila que não fosse submetida a alta pressão. Com o

efeito da alta pressão, para além da água superficial existe também a água impregnada no interior das microfibrilas e essa água por se encontrar “presa” entre as fibrilas, devido a estas se terem aproximado após a remoção da água superficial, impossibilita a saída da água infiltrada entre as fibrilas. As propriedades mecânicas das fibras são afectadas por este acontecimento, pois consegue-se manter a hidratação da fibra garantindo o seu intumescimento, o que vai fornecer à fibra propriedades de elasticidade e flexibilidade e evita a dureza e a quebra da fibra devido ao efeito de hornificação.^[6, 23]

A alta pressão foi recentemente aplicada para verificar o seu efeito na hidrólise enzimática com celulose e também com xilanas presentes na pasta kraft branqueada de *Eucalyptus globulus*.

Na primeira aplicação verificou-se que a alta pressão provocou um aumento na velocidade de hidrólise nos instantes iniciais da reacção a ordem dos 66%, relativamente à pasta não sujeita a tratamento hiperbárico. As fibras das pastas sujeitas a alta pressão apresentavam-se mais intumescidas e flexíveis.^[22]

Na segunda aplicação, hidrólise enzimática com xilanas, promoveu um aumento na intensidade de hidrólise enzimática no intervalo de pressões entre 200 e 400MPa. Assim, provocou uma maior acessibilidade das fibras face à hidrólise enzimática com xilanas, permitindo assim a degradação de fracções de xilanas que antes se encontravam menos acessíveis.^[23]

Em relação aos açúcares redutores formados, na primeira aplicação aumentou cerca de 80% e na segunda aplicação aumentou em cerca de 8 vezes mais do que numa pasta sem pré-tratamento hiperbárico.^[22, 23]

Assim concluiu-se que a alta pressão é um método útil para se conseguir aumentar a acessibilidade das fibras celulósicas face à hidrólise enzimática com celulose. Assim é possível degradar uma maior quantidade de celulose face aos processos convencionais, sem tratamento hiperbárico. Também é um bom método para ultrapassar impedimentos existentes em termos de rendimento de degradação de xilanas e permite o controlo da extensão da reacção de hidrólise.^[22, 23]

Capítulo 2 - Parte Experimental

Com a realização deste estudo pretendeu-se avaliar o efeito do pré-tratamento da madeira de *Eucalyptus globulus* por alta pressão para o cozimento. Para tal começou-se por fazer a análise química da madeira utilizada, a fim de se conhecer a sua composição. De seguida procedeu-se ao estudo da cinética do cozimento kraft, realizando cozimentos com diferentes tempos de cozimento, calculando-se o IK, o rendimento e a viscosidade das pastas obtidas. De seguida fez-se o pré-tratamento hiperbárico da madeira e realizou-se os cozimentos, efectuando depois o branqueamento das pastas obtidas, calculando sempre o IK, o rendimento e a viscosidade para analisar o efeito do pré-tratamento hiperbárico. Por fim realizou-se os testes físico-mecânicos para verificar as propriedades da pasta padrão e quando sujeita a pré-tratamento hiperbárico.

2.1. – Caracterização química da madeira de *Eucalyptus globulus* ^[25]

Para a realização da análise química, foram utilizadas serraduras da madeira com granulometria de 40-60mesh. Todos os ensaios foram realizados pelo menos em duplicado.

2.1.1. Determinação do teor de humidade na madeira

O teor de humidade na madeira foi determinado mediante secagem na estufa (Heraeus Modelo UT6) a $105 \pm 1^\circ\text{C}$, através do registo da perda de massa da amostra antes e após a secagem. Começou-se por pesar aproximadamente $1\text{g} \pm 0,0001\text{g}$ de serradura da madeira e levá-la à estufa durante 1 hora. Acabado esse tempo, deixou-se arrefecer durante 10 minutos, num exsiccador, pesou-se as amostras e levou-se novamente à estufa, fazendo pesagens de uma em uma hora, até o peso permanecer constante.

O teor de humidade (W) foi determinado pela Equação 2.

$$W(\%) = \left(1 - \frac{m_{\text{amostra seca}}}{m_{\text{amostra húmida}}}\right) \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

2.1.2. Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado através da calcinação de $1g \pm 0,0001g$ de serradura da madeira durante 3 horas a $525^{\circ}C$. Deixou-se arrefecer num exsiccador durante 15 minutos e pesou-se.

O teor de cinzas (Z) foi determinado pela Equação 3.

$$Z(\%) = \left(\frac{m_{\text{cinzas}}}{m_{\text{amostra seca}}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

2.1.3. Determinação do teor de extractáveis em acetona

O teor de extractáveis foi realizado através da extracção durante 4h num extractor Soxhlet de 50ml. Para tal pesou-se $5g \pm 0,0001g$ de serradura da madeira num cartucho de extracção e adicionou-se 150ml de acetona a um balão de fundo redondo previamente pesado. Depois de terminada a extracção evaporou-se o solvente num evaporador rotativo, levando posteriormente à estufa a $105 \pm 1^{\circ}C$ para retirar os restos do solvente e água da amostra. Por fim pesou-se o balão com os extractáveis.

A madeira pré-extraída foi utilizada para análises posteriores.

O teor de extractáveis foi determinado pela Equação 4.

$$E(\%) = \frac{m_{\text{extractáveis}}}{m_{\text{amostra seca}}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

2.1.4. Determinação do teor de lenhina

O teor de lenhina foi calculado através do método de Klason.

Começou-se por pesar $1g \pm 0,0001g$ de serradura de madeira pré-extraída com acetona e adicionou-se 15ml de ácido sulfúrico 72% num balão Erlenmeyer. Deixou-se ocorrer a reacção entre o ácido e a amostra durante 2h30min com agitação intermitente. Depois diluiu-se o conteúdo com 250ml de água e transferiu-se para um balão de 1L e procedeu-se ao refluxo durante 1h. Filtrou-se o conteúdo num filtro de porosidade G4. Lavou-se com água quente o filtrado até reacção neutra das águas da lavagem. Depois levou-se o filtro a secar à estufa, até peso constante.

O teor de lenhina insolúvel em ácido (ou lenhina Klason) foi determinado pela Equação 5.

$$L(\%) = \frac{m_{\text{lenhina}}}{m_{\text{amostra seca}}} \times K_e \times K_c \times 100 \quad \text{onde } K_e = \frac{(100-E)}{100} \text{ e } K_c = \frac{(100-Z)}{100} \quad \text{Equação 5}$$

2.1.5. Determinação do teor de celulose

Para a determinação do teor de celulose na madeira, começou-se por pesar $1\text{g} \pm 0,0001\text{g}$ de serradura de madeira num balão erlenmeyer de 100ml. Adicionou-se 50ml da solução da mistura ácido nítrico (HNO_3) e etanol num e colocou-se num banho de água (100°C), procedendo-se ao refluxo da amostra durante 1h (tempo a partir do qual a amostra começa a ferver). Seguidamente fez-se a decantação da solução num filtro de porosidade G4 e adicionou-se mais 50ml da solução mistura HNO_3 e etanol. Fez-se novamente o refluxo durante mais 1h. Repetiu-se o processo todo novamente. Depois disso filtrou-se o conteúdo do balão com o filtro anterior. Lavou-se o filtrado (celulose) com etanol, água quente até a reacção neutra das águas da lavagem. Secou-se o filtro com a celulose na estufa até se atingir peso constante, a $105 \pm 1^\circ\text{C}$.

Nota: preparou-se 150ml da mistura de HNO_3 e etanol na proporção de 1:4. Para tal, num erlenmeyer de 250ml colocou-se 120ml de etanol e depois ao frio adicionou-se 30ml de HNO_3 concentrado em pequenas proporções com agitação periódica.

O teor da celulose foi determinado pela Equação 6.

$$\text{Celulose } (\%) = \frac{m_{\text{celulose}}}{m_{\text{amostra seca}}} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

2.1.6. Determinação dos açúcares

A determinação dos açúcares neutros consiste na hidrólise em meio ácido dos polissacarídeos.

A hidrólise dos polissacarídeos foi realizada através do tratamento de cerca de 10mg de serradura de madeira com $400\mu\text{L}$ de H_2SO_4 a 72%. O preparado foi a incubar durante 3h à temperatura ambiente (25°C) num digestor. Após decorrido esse tempo de incubação adicionou-se 4,4ml de água destilada e levou-se novamente a incubar a 100°C durante 3h.

A seguir procedeu-se à redução dos açúcares. Para isso arrefecer-se o hidrolisado e adicionou-se 200µL de 2-desoxiglucose como padrão interno. A cerca de 1mL do hidrolisado obtido adicionou-se, em gelo, 0,2ml de NH₃ a 25%. Depois adicionou-se 0,1ml de NH₃ 3M contendo 150mg/mL de NaBH₄ para se reduzir os monossacarídeos a alditóis e levou-se a incubar durante 1h a 30°C.

Após a redução dos açúcares, procedeu-se à eliminação do NaBH₄ através da adição de 50µL (duas adições) de ácido acético glacial e arrefeceu-se em gelo.

A 0,3ml da solução anterior adicionou-se 0,45ml de 1-metilimidazol e 3ml de anidrido acético e incubou-se novamente a mistura a 30°C, durante 30min.

Para a destruição do anidrido acético e extracção dos acetatos de alditol das amostras foi adicionada 4,5ml de água destilada e 3ml de diclorometano. A solução foi posteriormente agitada e centrifugada (2000rpm, durante 30segundos) 3 vezes, procedendo-se à aspiração da cauda superior (aquosa) e adicionou-se 3ml de água destilada e 2ml de diclorometano. Procedeu-se à evaporação do diclorometano sob atmosfera de azoto.

Depois adicionou-se 1ml de acetona à solução e levou-se a evaporar em atmosfera de azoto. Repetiu-se mais uma vez a adição e evaporação da acetona até à evaporação completa. A quantificação dos acetatos de alditol foi feita num cromatógrafo de gás Varian 3350 com a injeção de 2µL de amostra. Para a quantificação utilizaram-se rectas de calibração previamente elaboradas. As condições cromatográficas foram as seguintes:

- Temperatura do injector: 220°C;
- Temperatura inicial da coluna: 220°C (5minutos);
- Gradiente de temperatura: 10°C/min;
- Temperatura final da coluna: 230°C;
- Temperatura do detector: 230°C.

Para uso posterior ao longo das experiências, preparou-se 500,0g de aparas de *Eucalyptus globulus* com cerca de 3-5mm de largura e guardou-se num saco devidamente fechado de modo a evitar o contacto com o ar.

2.2. - Preparação do licor de cozimento

O licor de cozimento foi preparado com reagentes comerciais, o hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na₂S). As quantidades necessárias de reagentes foram calculadas de forma a obter a carga alcalina activa (AA), o índice de sulfureto (IS) e o hidromódulo pretendidos, tendo em consideração a pureza dos reagentes.

A determinação da composição do licor branco, para determinação do hidróxido de sódio e do sulfureto de sódio, foi realizada através do teste ABC.

Para o teste A, pipetou-se uma porção de 5,0ml de licor branco num erlenmeyer de 250ml. Adicionou-se 50ml de água destilada e 25ml de uma solução de cloreto de bário a 10%. Adicionou-se umas gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se a solução com HCl 0,5N até a cor rosa desaparecer (pH 8.3). Registou-se a leitura da bureta e não se aferiu a bureta. Para o teste B, adicionou-se à solução 5,0ml de formaldeído 40% depois de a cor rosa desaparecer.

2.3. - Preparação das amostras

Para o estudo cinético, as amostras usadas foram apenas aparas de madeira padrão, ou seja sem pré-tratamento hiperbárico.

Procedeu-se ao cozimento kraft numa estufa, como descrito no subcapítulo 2.5. Os tempos de cozimento encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Tempos de cozimento efectuados no cozimento kraft para o estudo cinético.

Cozimento	Tempo de cozimento (min)
Padrão A	90
Padrão B	120
Padrão C	150
Padrão D	180

Depois de se fazer o estudo cinético, foi-se estudar o efeito do pré-tratamento no cozimento, através da realização de diferentes cozimentos kraft.

No *cozimento 1*, as aparas foram intumescidas em licor e sujeitas a alta pressão, procedendo-se depois ao cozimento sem deixar secar as aparas ao ar livre, retirando-se apenas a água que se encontrava à superfície com papel adsorvente antes do cozimento kraft. No *cozimento 2*, as aparas foram intumescidas em água e sujeitas a alta pressão, procedendo-se ao cozimento sem deixar secar as aparas. No *cozimento 3*, as aparas foram intumescidas em água, sujeitando-as posteriormente a tratamento hiperbárico, deixando depois as aparas a secar ao ar até o seu peso ser constante e próximo do peso inicial. No *cozimento 4*, as aparas foram intumescidas em água e deixou-se depois a secar ao ar, não sendo sujeitas a tratamento hiperbárico. Esta informação encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Descrição dos pré-tratamentos a que as amostras são sujeitas antes do cozimento kraft.

Cozimento	Intumescido em:	Alta pressão	Secagem das aparas	Tempo de cozimento (min)
1.a	Licor	Sim	Não foi seca ao ar	120
1.b.				150
2.a.	Água		Não foi seca ao ar	120
2.b.				150
3.a.	Água		Seca ao ar	120
3.b.				150
4.a.	Água	Não	Seca ao ar	120
4.b.				150

Para cada cozimento, colocou-se a intumescer 10g de aparas em água ou em licor de cozimento, sob vácuo, durante 2 dias. Depois procedeu-se ao pré-tratamento hiperbárico. Depois, as aparas que estiveram a intumescer em água, metade foram colocadas a secar ao ar livre até a sua massa ser equivalente à massa inicial antes de ser sujeita a intumescimento, procedendo-se então ao cozimento. As outras aparas, tanto as que foram intumescidas em água como em licor de cozimento foram sujeitas a cozimento, retirando só a água livre à superfície com papel adsorvente.

Para as amostras que foram cozidas em maior quantidade, as amostras padrão não sofreram qualquer tipo de pré-tratamento e as de A.P. foram sujeitas a pré-tratamento hiperbárico. O pré-tratamento foi igual ao anteriormente descrito, apenas a quantidade de

madeira que se colocou a intumescer foi 35g em vez de 10g, e foram ambas intumescidas em água. Ver Tabela 3.

Tabela 3 - Descrição do pré-tratamento a que as amostras são sujeitas antes do cozimento kraft.

Cozimento	Tipo de amostra	Intumescido em:	A.P.	Secagem das aparas	Tempo de cozimento (min)
5	Padrão	----	Não	----	180
	A.P.	Água	Sim	Seca ao ar	
6	Padrão	----	Não	----	210
	A.P.	Água	Sim	Seca ao ar	

2.4. Alta pressão

Os processamentos em alta pressão foram executados no aparelho High-Pressure System U33, fabricado pelo Institute of High Pressure Physics na Polónia. Ver Figura 14.



Figura 14 - Equipamento de alta-pressão.

Este equipamento é constituído por uma unidade móvel principal e um termóstato de circulação comercial, onde todos os elementos de alta pressão estão localizados na traseira do equipamento, atrás dos protectores de segurança.

Os principais parâmetros do equipamento encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Principais parâmetros do equipamento de alta-pressão.

Escala de pressão	0 – 700 MPa
Escala de temperatura	-20 até 100°C
Volume do vaso	100ml
Diâmetro do vaso	35mm
Dimensões máximas do invólucro selado	0,34 × 98 mm (90ml)
Líquido de pressurização	Propilenoglicol : Água (60:40)

As amostras são colocadas em frascos com capacidade de 35ml e estes são colocados dentro de sacos de plástico posteriormente selados para proteger as amostras do líquido de pressurização localizado no vaso. Depois foram sujeitas a uma pressão de 400MPa durante 30 minutos.

2.5. Cozimento kraft efectuado na estufa

O cozimento kraft foi realizado numa estufa, em pequenos digestores individuais. Foi utilizado um hidromódulo de 4L/kg, um índice de sulfureto de 31,3% e um alcali activo de 15,9%. A temperatura de cozimento foi de 160°C±1°C. Para cada cozimento foram colocadas 2,5g de amostra no digestor individual, durante o tempo pretendido.

Quando acabou o tempo de cozimento, deixou-se arrefecer em água fria durante 15 minutos e de seguida desfibrilou-se as aparas com um pouco de água com a varinha mágica e filtrou-se todo o conteúdo, lavando com água destilada. Colocou-se a pasta num copo previamente pesado e levou-se à estufa durante 3h, a 105°C±1°C, a fim de se calcular o rendimento da pasta obtida.

2.6. - Cozimento kraft efectuado num digestor rotativo envolvido em água

O cozimento kraft foi realizado num digestor rotativo, com digestores individuais.

Colocou-se 35g de aparas de madeira sem preparação e 35g de aparas sujeitas a alta pressão, previamente intumescidas em água sob vácuo, e secas ao ar em digestores individuais. Foi utilizado um hidromódulo de 4L/kg, um índice de sulfureto de 33% e um alcali activo de 15%. A temperatura de cozimento foi de 160°C±1°C, durante 120 minutos a aquecer de 40°C até 160°C e com tempo de patamar de 60 minutos.

No fim do cozimento colocou-se os digestores individuais num tubo de inox com água a correr para estes serem arrefecidos, durante 5 minutos. De seguida colocou-se o conteúdo dos digestores num recipiente e adicionou-se água e procedeu-se à desintegração, lavando bem o recipiente para reduzir as perdas de pasta. A pasta desintegrada foi colocada num pano de linho que deixa passar a água e o licor ainda existente. Levou-se a pasta à centrifugadora para extrair melhor o licor negro. Depois o conteúdo do pano de linho foi colocado na depuradora, lavando-se bem o saco e daqui saiu a pasta cozido e os incozidos. A pasta cozida foi recolhida numa teia na qual ficou retida a pasta deixando passar a água e foi colocada num outro pano de linho, indo novamente à centrifugadora e os incozidos foram recolhidos numa cápsula de porcelana. Esta foi previamente pesada e a cápsula juntamente com os incozidos foram colocados numa estufa a $103^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 24h. A pasta depurada foi esfarelada para ficar a mais homogénea possível, pesou-se e foi colocada num saco que também foi previamente pesado. Estas pesagens foram essenciais para calcular o rendimento do cozimento.

2.7. - Determinação da humidade da pasta

Para a determinação da humidade existente na pasta, procedeu-se à pesagem da pasta obtida do cozimento e colocou-se num saco fechado. Depois retirou-se uma pequena quantidade de amostra para 3 copos previamente pesados e levou-se à estufa durante aproximadamente 5h a 105°C . Colocou-se os copos num exsiccador durante 15 minutos e voltou-se a pesar. Assim conseguiu-se obter a humidade da pasta e o rendimento.

2.8. – Determinação do índice kappa

O índice kappa é o volume, em ml, de uma solução de permanganato de potássio 0,1N consumida por 1g de pasta seca. A determinação do IK foi efectuada segundo a Norma T 236 cm-85. Começou-se por desintegrar a pasta em 140ml de água destilada, num copo de 400ml, com uma varinha mágica e esta foi lavada com 45ml de água destilada. Colocou-se a solução numa placa com agitador magnético com um vórtice de 2,5cm. Seguidamente pipetou-se para um copo 25,0ml de KMnO_4 0,1N e 25,0ml de H_2SO_4 4,0N e adicionou-se de imediato a mistura à pasta e começou-se a contabilizar o tempo e lavou-se o copo com 10ml de água destilada e adicionou-se à mistura reaccional. Passado

exactamente 10 minutos terminou-se a reacção adicionando 5,0ml de KI 1,0N. Por fim titulou-se o iodo livre com uma solução de Na₂S₂O₃ 0,2N utilizando como indicador uma solução de amido. O ensaio em branco foi realizado de igual modo mas sem a presença de pasta.

O IK foi calculado através das Equações 7 e 8.

$$K = \frac{p \times f}{w} \quad \text{Equação 7}$$

$$p = \frac{(b-a)N}{0,1} \quad \text{Equação 8}$$

Onde: p – quantidade de KMnO₄ 0,1N, em ml, consumido no teste; f – factor de correcção para um consumo de 50% de KMnO₄, dependente do valor de p (apresentado na tabela de correcção da Norma); w – massa, em g, da pasta seca; a, b – volume, em ml, de Na₂S₂O₃ 0,2N consumido na amostra e no teste em branco, respectivamente; N – normalidade da solução de Na₂S₂O₃;

2.9. – Determinação da viscosidade

A viscosidade é determinada através do uso de uma solução de cobre(II)-etilenodiamina (CED) num viscosímetro capilar, segundo a Norma Scan-CM 15:88.

Começou-se por pesar cerca de 0,1300g de pasta e adicionou-se 25,0ml de água destilada, num frasco. Adicionou-se 4 pedaços de cobre e fechou-se o frasco. Levou-se a pasta a desintegrar num agitador de braços durante aproximadamente 30 minutos. Findo esse tempo, se a pasta ainda não estivesse desintegrada colocava-se no agitador de braços novamente até estar completamente desintegrada e depois adicionou-se 25,0ml de solução CED. Com uma bureta adicionou-se uma solução de CED mais água na proporção de 1:1 até encher o frasco e sair o ar, anotando o volume rigoroso adicionado. Fechou-se novamente o frasco e levou-se ao agitador de braços durante 50 minutos. Passado esse tempo ajustou-se a temperatura do viscosímetro para 25,0°C±0,1°C. Depois passou-se a solução pelo viscosímetro por sucção. Deixou-se escoar a solução e mediu-se o tempo que a solução demorava a passar do menisco de cima até ao de baixo com uma precisão de 0,1s. Este tempo é o tempo de escoamento da solução.

A viscosidade foi calculada através da equação 9

$$\eta_{rel} = h \times t_n \quad \text{Equação 9}$$

e da tabela que se encontra na norma, tirou-se o valor de $[\eta] \times c$, de onde se obteve o valor da viscosidade, $[\eta]$.

Onde η_{rel} - viscosidade relativa;

h – constante do viscosímetro, obtida por calibração, $0,0928s^{-1}$;

t_n - tempo de escoamento da solução, s;

$[\eta]$ – número da viscosidade limite

c – concentração da solução, g/ml;

2.10. - Branqueamento da pasta

O estágio D1 do branqueamento da pasta foi realizado com consistência de 10%, 3% de ClO_2 . Para isso, juntou-se 11ml de solução de ClO_2 com 79ml de H_2O num copo, adicionou-se a pasta e misturou-se. Colocou-se num saco e levou-se ao banho de água a $51,6^\circ C$ durante 40 minutos. Depois filtrou-se e lavou-se a pasta várias vezes com água. Deixou-se secar a pasta ao ar livre.

2.11. – Preparação das folhas de papel

Começou-se por desintegrar a pasta branqueada em 2L de água desmineralizada, com um agitador mecânico a 1200rpm.

Depois colocou-se a pasta desintegrada num balde e adicionou-se água desmineralizada até perfazer aproximadamente 4L.

Para a determinação da consistência da pasta seguiu-se a norma NP EN ISO 4119. Misturou-se muito bem a suspensão e agitou-se enquanto se retirava uma amostra de 500ml. Preparou-se uma folha, segundo a norma ISO 5269. A amostra foi colocada numa teia, onde estava a subir água até ao nível da marca e misturou-se a suspensão. A água depois é escoada pela teia metálica, e a folha formada ficou a enxugar durante cerca de 5s. Depois colocou-se um mata-borrão em cima da folha e um disco metálico, designado placa de secagem, por cima prensando durante 20s, na prensa incorporada na teia. No fim retirou-se o disco metálico e retirou-se cuidadosamente a folha de ensaio ainda aderente ao mata-borrão. Levou-se a secar numa placa de aquecimento até a folha se separar do mata-borrão. Pesou-se a folha de modo a determinar volume necessário a retirar para se obter a consistência desejada.

De seguida prepararam-se as folhas com a consistência desejada. Agitou-se a suspensão e retirou-se o volume determinado anteriormente, procedendo-se da mesma

forma que anteriormente na folha utilizada para verificar a consistência. O modo de prensagem das folhas com a consistência desejada foi efectuado de modo diferente. Depois de retiradas as folhas ainda aderentes ao mata-borrão, estas foram transferidas para a prensa das folhas. A pilha completa é constituída pela sequência seguinte, repetidas as vezes necessárias: mata-borrão seco, mata-borrão de assentamento, folha de ensaio e placa de secagem. No fim colocar um mata-borrão seco sobre a placa de secagem da parte superior da pilha. Efectuou-se a prensagem. Depois de prensadas, as folhas foram colocadas numa sala condicionada, segundo a norma NP EN 20187, nuns recipientes próprios, onde as folhas já retiradas dos mata-borrões se colocam em contacto com as placas de secagem, para permitir que as folhas ao secarem não encolhessem. Ficaram na sala condicionada durante 24h. Passado esse tempo, as folhas são separadas das placas de secagem e estão assim prontas para se proceder aos ensaios físico-mecânicos.

2.12. – Ensaios físico-mecânicos

Os ensaios físico-mecânicos efectuados foram a gramagem, segundo a norma ISO 5270:1998; a massa volúmica e o índice de mão, segundo a norma NP EN 20534:2005; o índice de tracção, o alongamento, a tensille stiffness e o índice T.E.A., segundo a norma ISO 1924-2:2008; o índice de rebentamento, segundo a norma ISO 2758; a brancura, segundo a norma ISO 2469:2007; o C.E.D.L., segundo a norma ISO 9416:2009; a opacidade segundo a norma ISO 2471:2008; a resistência ao ar de Gurley segundo a norma ISO 5636-5:2003 a rugosidade ao ar de Bendtsen segundo a norma ISO 8791.

Capítulo 3- Discussão dos Resultados

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos, bem como a sua discussão. Em anexo podem ser consultadas tabelas e os cálculos auxiliares, para complementar a compreensão dos dados apresentados.

3.1. Composição química da madeira de *Eucalyptus globulus*

A madeira de *Eucalyptus globulus* foi a utilizada para as experiências, começando-se por verificar a sua composição química, entre os quais os açúcares presentes na madeira. Esses resultados encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição química da madeira de *Eucalyptus globulus*.

Composição	Experimental (%)	Dados da literatura ^[25, 26] (%)
Humidade	9,8	---
Cinzas	0,22	< 0,4
Extractáveis*	1,2	<4,9
Lenhina	21,3	19,5
Celulose	53,0	54,0
Hemicelulose	24,3	25 - 29
Monossacárideos neutros		
<i>Ramnose</i>	0,20	0,3
<i>Fucose</i>	0,38	---
<i>Arabinose</i>	0,88	0,4
<i>Xilose</i>	28,6	14,2
<i>Manose</i>	1,5	1,1
<i>Galactose</i>	2,2	1,5
<i>Glucose</i>	66,2	53,4

*Extractáveis em acetona

Através da análise dos resultados obtidos, verificou-se que estes se encontram próximos dos valores da literatura, o que significa que a madeira utilizada é semelhante à que normalmente se utiliza quer no laboratório quer na indústria.

3.2. Estudo cinético do cozimento kraft

O cozimento kraft para o estudo cinético foi efectuado em pequenos digestores (bombas com capacidade de 25cm³) numa estufa laboratorial. Como não se conhecia a rampa de aquecimento exacta, foram efectuados cozimentos com diferentes tempos de cozimento, para assim verificar de qual deles se obtinham valores de IK dentro da gama utilizada a nível industrial. Para tal, sujeitou-se as aparas da madeira a diferentes tempos de cozimento, respectivamente 90min, 120min, 150min e 180min, a 160°C.

O licor de cozimento foi preparado tendo em conta a gama de valores utilizados na indústria.^[26, 27] A composição final do licor foi efectuada através do teste ABC, de onde se obteve uma carga de alcali activo (A.A.) de 15,9%, índice de sulfureto (I.S.) de 31,2% e hidromódulo de 4 (L/kg).

De forma a se poder escolher os melhores tempos para o cozimento kraft, que obtivessem um valor do IK próximos dos utilizados na indústria, calculou-se para as diferentes pastas cruas obtidas o rendimento, o IK, que indica o teor de lenhina residual existente, e a viscosidade, que indica a degradação da pasta obtida. Esses resultados encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados do cozimento kraft a diferentes tempos de cozimento.

<i>Cozimento</i>	<i>Tempo de cozimento (min)</i>	<i>Incozidos na pasta</i>	<i>Rendimento (%)</i>	<i>IK</i>	<i>Viscosidade cm³/g</i>
<i>Padrão A</i>	90	Sim, mas difíceis de quantificar	57,9	47,5	---
<i>Padrão B</i>	120	Não	59,0	28,5	*
<i>Padrão C</i>	150	Não	58,2	15,6	1205
<i>Padrão D</i>	180	Não	57,6	13,0	---

* valores não obtidos, pois a pasta não ficou completamente desintegrada.

Através da análise dos resultados obtidos, exclui-se o tempo de cozimento de 90min devido a apresentar incozidos, o que significa que o tempo é insuficiente para se obter um bom cozimento, e apresenta um IK elevado, logo apresenta elevada quantidade de lenhina residual. Também se excluiu o tempo de cozimento de 180min, pois apesar de não apresentar incozidos, como é desejado, tem um IK já mais baixo, ou seja já contém pouca lenhina residual, mas ao sair lenhina também sai outros polissacarídeos.

Escolheu-se então para tempos de referência para o cozimento 120min e 150min, pois não apresentam incozidos, têm um IK aceitável para o cozimento e com esses valores consegue-se verificar melhor o impacto da alta pressão no pré-tratamento da madeira, pois para valores de IK mais baixos as variações são mais difíceis de se observar.

Encontrados os tempos de cozimento pretendidos, procedeu-se aos cozimentos com as aparas sujeitas a um pré-tratamento com e sem alta pressão.

3.3. – Cozimento kraft

Os cozimentos kraft efectuados, foram realizados primeiramente em pequenos digestores (bombas com capacidade de 25cm³) numa estufa laboratorial.

Começou-se por intumescer as aparas no respectivo líquido sob vácuo para que a saída do ar de dentro dos poros da madeira fosse mais rápido, pois a alta pressão requer ausência de ar.

Algumas amostras foram sujeitas a um pré-tratamento hiperbárico. Ao serem sujeitas a este tratamento, o líquido entra nos microporos e vai aumentar a pressão no interior da madeira, permitindo a abertura de espaços entre as fibras microcapilares. Assim, as moléculas de água vão ficar fortemente ligadas aos componentes da madeira nos microcapilares, não saindo quando as aparas são sujeitas à secagem ao ar, pois aí só sai as moléculas de água que estiverem na superfície das aparas, o que vai permitir um cozimento homogéneo e mais rápido.

Nas aparas, que não foram secas ao ar, apenas se retirou o líquido que se encontrava à superfície com papel adsorvente, antes de se submeter ao cozimento kraft. As aparas que foram secas ao ar livre foram deixadas a secar até o seu peso ser aproximadamente o seu peso inicial, antes do intumescimento.

De seguida efectuou-se os diferentes cozimentos e determinou-se o rendimento, o IK e a viscosidade das pastas cruas obtidas. Atente-se à Tabela 7, onde se demonstra os valores dos rendimentos obtidos.

Tabela 7 – Valores dos rendimentos, IK e viscosidade obtidos nos cozimentos.

Cozimento	Intumescido em:	A.P.	Secagem das aparas	Tempo de cozimento (min)	Rendimento (%)	IK	Viscosidade cm ³ /g
1.a	Licor	Sim	Não foi seca ao ar	120	53,9	13,0	1200
1.b.				150	51,4	10,7	1120
2.a.	Água		Seca ao ar	120	59,0	48,7	*
2.b.				150	57,0	30,4	*
3.a.	Água	Não	Seca ao ar	120	56,4	28,4	*
3.b.				150	54,0	15,1	1235
4.a.	Água		Seca ao ar	120	57,1	20,1	1125
4.b.				150	55,6	16,6	1220
<i>Padrão B^l</i>	----			120	59,0	28,5	*
<i>Padrão C^l</i>	----			150	58,2	15,6	1210

* valores não obtidos, pois a pasta não ficou completamente desintegrada.

^l Valores já discutidos, apenas servem para comparação.

Através da análise da Tabela 7, verificou-se que no geral os rendimentos das pastas obtidas variaram pouco com a variação do tempo de cozimento. Em cada tipo de amostra, verificou-se que para o tempo de cozimento de 120min se obtém um rendimento maior do que para um tempo de cozimento de 150min. Todas as pastas sujeitas a alta-pressão apresentaram um rendimento menor do que as pastas padrão, pois a difusão dos reagentes é mais fácil mas também a difusão dos produtos de degradação é mais facilitada, o que faz com que seja mais fácil a saída não só de lenhina como também dos outros componentes, tais como os polissacarídeos, daí os rendimentos baixarem com pré-tratamento hiperbárico.

Em todos os cozimentos, 1, 2, 3 e 4, verificou-se que apesar de o rendimento ser menor, cozimento 1.b, 2.b, 3.b e 4.b, se obtinha um IK mais baixo, pois reduz-se a quantidade de lenhina existente mas também são retirados polissacarídeos, logo o rendimento vai baixar.

Através da análise dos dados obtidos verificou-se que os cozimentos sujeitos a pré-tratamento hiperbárico, à excepção do *cozimento 2*, os valores do IK são inferiores aos

obtidos nos padrões, quer para 120min quer para 150min de cozimento, o que quer dizer que aplicando alta-pressão às aparas a difusão dos reagentes é mais fácil, facilitando a deslinhificação durante o cozimento. No *cozimento 2*, diminuiu-se a quantidade de licor de cozimento, pois teve-se em consideração a quantidade de água que estava nos microporos da madeira, devido à alta pressão. Ao se diminuir a quantidade de licor de cozimento utilizada em 20%, o cozimento da madeira não foi bem sucedido, pois a diminuição da carga alcalina foi elevada, isto foi comprovado através da análise dos valores do IK, em que os valores do IK sofreram aumentos bruscos, em comparação com os valores padrão, logo a quantidade de lenhina que saiu foi menor.

No *cozimento 1* também se reduziu a quantidade de licor de cozimento, mas como as aparas foram sujeitas a intumescimento no próprio licor de cozimento, e como não foram secas ao ar, quantificou-se a quantidade de licor já existente nos microporos e só se adicionou o que faltava para completar o volume necessário para que o hidromódulo fosse 4L/kg. Assim a carga alcalina que se adicionou mais aquela que já estava nos microporos foi suficiente para se obter um bom cozimento, obtendo-se valores de IK inferiores aos do padrão.

Ao comparar o *cozimento 4* com o *padrão*, observou-se que apesar de pequena, existe uma diferença no IK, onde se observou que se a madeira for intumescida abre os poros e sai o ar, o que favorece o cozimento, conseguindo retirar mais lenhina, pois o licor consegue entrar mais facilmente devido à saída do ar.

Quanto aos valores da viscosidade, na maioria das amostras não se conseguiu desintegrar por completo a pasta, sendo impossível obter os valores da viscosidade. Dos valores obtidos verificou-se que quando o cozimento sofria pré-tratamento hiperbárico, a viscosidade diminuía, ou seja a pasta obtida degradava-se mais.

Nos diferentes cozimentos, a pasta crua obtida apresentava uma melhoria no IK quando sujeito a pré-tratamento hiperbárico, mas essa diferença era pequena em alguns casos, e as amostras utilizadas eram muito pequenas o que fazia com que a possibilidade de ter aparas homogêneas fosse difícil. Assim efectuou-se novos cozimentos com maior quantidade de aparas para se tentar minimizar o risco da amostra não ser homogênea e verificar-se se conseguia obter uma diferença no IK mais acentuada, através de amostras mais homogêneas. Assim procedeu-se ao cozimento de 35g de aparas num digestor rotativo com capacidade de 350ml.

Realizaram-se cozimentos com diferentes tempos de cozimento. Para cada tempo de cozimento efectuou-se cozimentos com dois tipos de amostras, um foi o padrão, em que as aparas não foram sujeitas a qualquer tipo de pré-tratamento, e o outro foi com aparas sujeitas ao pré-tratamento hiperbárico, 400MPa durante 30min, anteriormente intumescidas em água. O cozimento 5 foi efectuado durante 180min e o cozimento 6 foi efectuado durante 210min, com o tempo distribuído em 120minutos para atingir os 160°C em ambos os cozimentos, e 60min de patamar para o cozimento 5 e 90min de patamar para o cozimento 6.

Foram preparados novos licores de cozimento e obtida a sua composição através do teste ABC. Para o cozimento 5 foi utilizada uma carga de A.A. de 15,0%, I.S. de 33,3% e hidromódulo de 4L/kg, e para o cozimento 6 a carga A.A. utilizada foi de 15,2%, I.S. de 30,8% e hidromódulo de 4L/kg. O perfil de temperaturas a que as aparas foram sujeitas encontra-se na Figura 15.

O cozimento 5 foi efectuado como descrito no subcapítulo 2.6. com a diferença de que a desintegração não foi feita num desintegrador mas sim com uma varinha mágica, e depois de ir à centrifugadora não foi colocado na depuradora, apenas lavado para sair o licor e centrifugado novamente. Não se fez a separação da pasta cozida dos incozidos. O cozimento 6 foi realizado tal e qual como descrito.

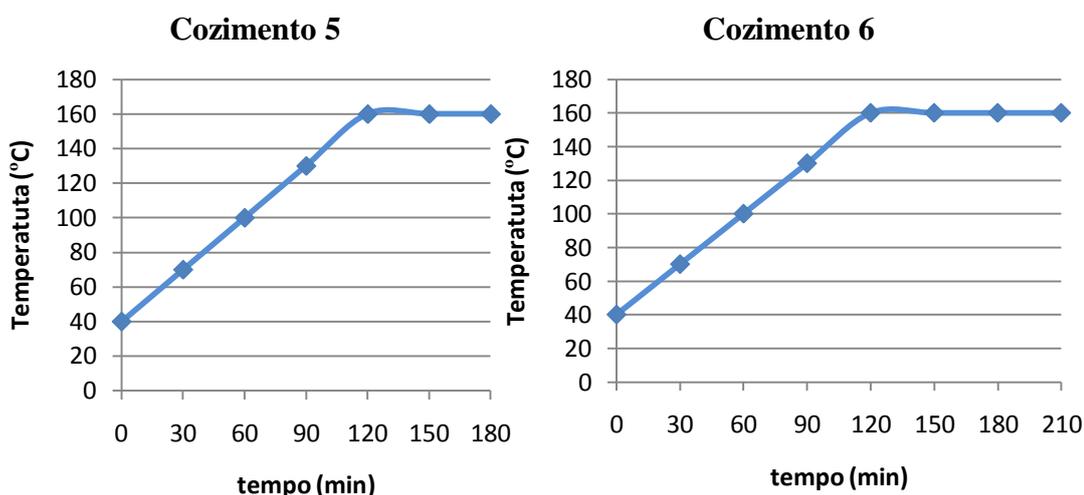


Figura 15 – Representação gráfica do perfil de temperatura do cozimento kraft em função do tempo: cozimento 5 durante 180minutos e cozimento 6 durante 210minutos.

Para ambos os cozimentos efectuados, foi determinado o rendimento, o IK e a viscosidade. Os resultados encontram-se na Tabela 8. A amostra *Padrão* não sofreu qualquer pré-tratamento e a amostra *A.P.* foi sujeita a um pré-tratamento, esteve intumescida em água e posteriormente foi submetida a uma pressurização de 400MPa durante 30min.

Tabela 8 – Rendimento, IK e viscosidade obtidas nos cozimentos.

Cozimento	Tipo de amostra	Teor de incozidos (%)	Rendimento da pasta crivada%	Rendimento total %	IK	Viscosidade (cm ³ /g)
5	Padrão	não quantificado		54,5	34,1	1280
	A.P.	não quantificado		---	31,2	*
6	Padrão	0,2	54,7	54,9	17,9	1255
	A.P.	0,1	53,6	53,7	16,9	1250

* valores não obtidos, pois a pasta não ficou completamente desintegrada.

Para o *cozimento 5*, as pastas cruas obtidas em ambas as amostras apresentaram incozidos, porque 180min de tempo de cozimento não foram suficientes para que o cozimento ocorresse de modo a que todas as aparas ficassem cozidas. Assim a presença de incozidos pode influenciar os resultados obtidos. Comparando os valores do IK, 34,1 para o *cozimento padrão* e 31,2 para o *cozimento A.P.*, verificou-se uma melhoria no *cozimento A.P.*, pois conseguiu-se diminuir a quantidade de lenhina residual presente na pasta crua obtida. Em relação à viscosidade não foi possível obter o valor para o *cozimento A.P.*, logo não há comparação entre os dois tipos de amostra.

Relativamente ao *cozimento 6*, as pastas cruas obtidas em ambos os cozimentos apresentaram valores muito pequenos de incozidos. Quanto ao rendimento total, obteve-se 54,9% e 53,7%, para o *cozimento padrão* e *A.P.* respectivamente. O rendimento baixa para o *cozimento A.P.*, pois a difusão é mais fácil, logo para além da lenhina sai também outros polissacarídeos, baixando o rendimento. Comparando os valores do IK, 17,9 para o *cozimento padrão* e 16,9 para o *cozimento A.P.*, verificou-se uma melhoria no *cozimento A.P.*, pois conseguiu-se diminuir a quantidade de lenhina residual presente na pasta crua obtida. Em relação à viscosidade, esta permaneceu praticamente igual, não houve variações significativas da viscosidade entre o *cozimento padrão* e o *cozimento* que em que existiu um pré-tratamento hiperbárico.

Comparando a cinética dos dois cozimentos, o *cozimento 6* em que o tempo de cozimento foi de 210min, é o mais indicado, pois apresenta menor quantidade de incozidos e valores de IK razoáveis para pastas cruas na indústria.

Assim, verificou-se que a alta pressão melhorou a acessibilidade ao cozimento kraft. De modo a verificar se a alta pressão também influenciaria o branqueamento, procedeu-se ao primeiro estágio do branqueamento.

3.4. – Estágio do branqueamento e análise da pasta após o branqueamento

O branqueamento foi realizado para as duas pastas obtidas, a padrão e a A.P., efectuando apenas o primeiro estágio da sequência do branqueamento DEDED. As condições de branqueamento e as análises da pasta depois de branqueada encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 - Condições de branqueamento do 1º estágio e resultados da análise da pasta branqueada.

Pasta do cozimento	5		6	
	Padrão	A.P.	Padrão	A.P.
Consistência (%)	10		10	
Temperatura (°C)	51,6		51,6	
Carga de reagente	3% ClO ₂		3% ClO ₂	
Tempo (min)	40		40	
IK _{inicial}	34,1	31,2	17,9	16,9
IK após o branqueamento	28,2	24,5	12,3	11,6
Viscosidade (cm ³ /g)	*	*	1090	1060
OXE (mol/(ton. IK))	143	126	151	159

* valores não obtidos, pois a pasta não ficou completamente desintegrada

Utilizou-se uma carga de reagentes de 3% em ClO₂, valor mais alto que o utilizado normalmente num processo de branqueamento, pois tínhamos valores elevados de IK, para assim se poder verificar o efeito da deslinhificação do 1º estágio de branqueamento.

Apenas sujeitando as pastas ao primeiro estágio do branqueamento, com uma consistência de 10%, carga de reagentes de 3% em ClO₂, durante 40 minutos, existiu uma diminuição do valor do IK nos dois cozimentos em ambos os tipos de amostra. No *cozimento 5*, a amostra *padrão* passou de um IK_{inicial} de 34,1 para um IK de 28,2, para

amostra *A.P.* passou-se de um $IK_{inicial}$ de 31,2 para um IK de 24,5 e no *cozimento 6* a amostra *padrão* passou de um $IK_{inicial}$ de 17,9 para um IK de 12,3 e na amostra *A.P.* de um $IK_{inicial}$ de 16,9 passou para um IK de 11,6.

A viscosidade na pasta do *cozimento 6*, diminui em ambos os tipos de amostra, verificando-se assim que a pasta neste primeiro estágio de branqueamento sofreu uma degradação parcial, pois diminui na amostra *padrão* de $1255\text{cm}^3/\text{g}$ para $1090\text{cm}^3/\text{g}$ e na amostra *A.P.* diminuiu de $1250\text{cm}^3/\text{g}$ para $1060\text{cm}^3/\text{g}$.

Através da análise do número OXE para o *cozimento 5*, verificou-se que com o *cozimento A.P.* conseguiu-se reduzir em cerca de 12% os reagentes para o branqueamento. No *cozimento 6* foi necessário praticamente a mesma quantidade de reagentes para o branqueamento, pois os valores de OXE são muito próximos, $151\text{mol}/(\text{ton.IK})$ e $159\text{mol}/(\text{ton.IK})$, para a amostra *padrão* e *A.P.* respectivamente.

Através desta análise pode-se concluir que o pré-tratamento hiperbárico às aparas não se reflecte depois no branqueamento, pois é necessário a mesma quantidade de reagentes de branqueamento, ou seja não houve alteração da estrutura fibrilar.

3.5. – Análise das propriedades físico-mecânicas das pastas semi-branqueadas

Por último procedeu-se à análise das propriedades físico-mecânicas da pasta, para verificar se o pré-tratamento hiperbárico no cozimento influenciaria estas propriedades, por comparação com a pasta proveniente do cozimento padrão, em que as aparas não sofreram qualquer pré-tratamento.

Foram analisadas as propriedades físico-mecânicas da pasta do *cozimento 6* sujeita ao primeiro estágio de branqueamento. Para tal, após a etapa do branqueamento procedeu-se à formação de folhas para assim se estudar as suas propriedades físico-mecânicas.

As propriedades físico-mecânicas da pasta branqueada foram estudadas sem refinação, pois a pasta era pouca para se proceder à refinação. As propriedades estudadas e os seus valores encontram-se na Tabela 10.

Houve uma diminuição para a pasta *A.P.* nos valores do índice de mão, sendo o seu valor de $7,98\text{cm}^3/\text{g}$ e para a pasta padrão esse valor é de $8,31\text{cm}^3/\text{g}$. Isto deve-se ao facto de na pasta *A.P.* o teor de lenhina ser menor, o que torna a pasta mais flexível e densa.

Tabela 10 – Resultados dos ensaios físico-mecânicos, para as pastas branqueadas provenientes do cozimento padrão e do cozimento com pré-tratamento hiperbárico, A.P.

	Pasta 6	
	Padrão	A.P.
Propriedades físicas intrínsecas		
Gramagem (g/m ²)	65,6	64,4
Espessura (µm)	136,2	128,4
Massa volúmica (g/cm ³)	0,12	0,13
Índice de mão (cm ³ /g)	8,31	7,98
Rugosidade ao ar Bendtsen (FL), (cm ³ /min)	676	608
Resistência ao ar Gurley (100cm ³), (s)	0,4	0,3
Propriedades ópticas		
Opacidade (%)	94,6	94,3
CEDL (m ² /kg)	40	41
Brancura (%)	47,8	47,9
Propriedades de Resistência mecânica		
Índice de tração (N.m/g)	16,5	18,1
Índice de rebentamento (kPa.m ² /g)	0,51	0,60
Rigidez (kN/m)	283	311
Alongamento (%)	0,7	0,7
Índice TEA (J/g)	0,1	0,1

A rugosidade ao ar Bendtsen baixou na pasta sujeita a alta pressão face à pasta padrão, na padrão era 676 cm³/min e na A.P. passou para 608cm³/min, logo o caudal de ar que passa entre a cabeça de medida circular plana de vidro e a superfície do papel é menor, o que faz com que a folha seja menos rugosa, logo mais lisa.

A resistência ao ar Gurley, que quantifica a capacidade que o papel tem em se deixar atravessar pelo ar, sofreu uma pequena alteração na pasta sujeita a pré-tratamento hiperbárico, logo a alta pressão fez com que a porosidade do papel obtido diminui-se minimamente, de 0,4s para 0,3s.

A opacidade foi praticamente a mesma, quer na pasta *padrão* quer na pasta sujeita a alta pressão, 94,6% e 94,3% respectivamente, e o coeficiente específico de dispersão de luz, CEDL, também nos dois casos foi aproximadamente igual, 40m²/kg e 41m²/kg. Assim a capacidade de dispersão da luz foi igual nos dois tipos de amostra, onde a opacidade

representa o quociente entre o factor de reflectância de uma única folha contra um fundo completamente preto e o factor de reflectância de um conjunto de folhas opaco e o CEDL, que afecta a opacidade, mede a capacidade da folha para dispersar a luz.

O índice de tracção, que é a razão entre a força requerida para existir ruptura da folha quando esta é submetida a uma tracção exercida nas suas extremidades e a gramagem, aumentou ligeiramente com a aplicação de alta-pressão, de 16,5N.m/g para 18,1N.m/g.

O índice de rebentamento também aumentou com a alta pressão, a folha de papel *padrão* tinha um valor de 0,51kPa.m²/g e a de *A.P.* passou para um valor de 0,60 kPa.m²/g, ou seja, a pasta resultante do cozimento com pré-tratamento hiperbárico fez com que a folha obtida consiga suportar uma maior pressão face à folha padrão, embora os valores obtidos sejam muito pequenos, ou seja o papel resiste pouco à pressão aplicada, rebentando facilmente.

A rigidez aumentou na pasta que anteriormente foi sujeita a pré-tratamento hiperbárico, aumentando de 283kN/m, na amostra padrão, para 311kN/m, alta pressão, e o alongamento manteve-se constante. A deformação sofrida pela folha antes de sofrer ruptura melhorou na pasta cujo cozimento teve pré-tratamento hiperbárico.

Os valores obtidos não foram muito conclusivos quanto ao efeito da alta pressão nas suas propriedades.

Capítulo 4 - Conclusões

Este trabalho teve como objectivo verificar o efeito da alta pressão no pré-tratamento da madeira para o cozimento kraft, e verificar se influenciava o branqueamento e as propriedades físico-mecânicas da pasta celulósica. Realizou-se um estudo sequencial, cozimento, branqueamento e propriedades físico-mecânicas.

Concluiu-se que sujeitando as aparas de madeira a um pré-tratamento hiperbárico, de 400MPa durante 30min, se melhora a aptidão ao cozimento kraft, pois verificou-se que as pastas cruas obtidas do cozimento com pré-tratamento hiperbárico, tiveram um rendimento inferior à pasta padrão, e obteve-se uma maior deslinhificação, ou seja conseguiu-se retirar mais lenhina durante o cozimento kraft. Isto deve-se a que quando a amostra é sujeita a alta pressão, algumas moléculas de água ficam fortemente ligadas aos componentes da madeira nos microcapilares, não saindo quando são sujeitas à secagem ao ar, logo a difusão dos reagentes é mais fácil mas também a difusão dos produtos de degradação é facilitada. A viscosidade foi praticamente igual nas duas pastas cruas obtidas dos dois cozimentos.

Relativamente ao 1º estágio de branqueamento, concluiu-se que a alta pressão não alterou a estrutura fibrilar, pois apesar de se verificar uma redução do IK em ambas as pastas comparativamente ao valor inicial, antes do branqueamento, bem como apresentarem uma degradação da pasta após o branqueamento, a aptidão ao branqueamento foi praticamente a mesma para as duas pastas, pois o valor de OXE foi aproximadamente o mesmo.

Em relação às propriedades físico-mecânicas, houve uma melhoria em algumas propriedades, tais como o índice de tracção, o índice de rebentamento e a rigidez, na pasta A.P., existindo também uma diminuição no índice de mão, indicando que as fibras ficaram mais moldáveis devido à diminuição da quantidade de lenhina. Estas melhorias nestas propriedades, não são conclusivas se são derivado à alta pressão se ao facto de existir um menor de teor de lenhina presente nas pastas.

Os resultados apresentados permitiram assim concluir que o efeito da alta pressão foi verificado no cozimento kraft, não sendo demonstrado para o branqueamento e para as propriedades físico-mecânicas.

Capítulo 5 – Trabalho futuro

Como trabalho futuro sugere-se a realização da aplicação da alta pressão apenas na pasta crua obtida após o cozimento kraft, analisando-se assim o efeito da alta pressão na aptidão ao branqueamento.

Sugere-se também a otimização dos parâmetros na aplicação da alta pressão, ou seja fazer tratamento hiperbárico antes do cozimento com diferentes tempos de pressurização e com diferentes pressões, para assim se verificar o melhor tempo de pressurização e melhor pressão para se obter melhores resultados no cozimento.

Por último verificar também o efeito da aplicação de alta pressão antes do cozimento kraft em aparas com maior espessura.

Capítulo 6 - Referências

1. Evtuguin, D.V., C.P. Neto, P. Pinto, A. Silvestre, and C. Freire, *Química da Madeira de Eucalyptus globulus: Especificidades e Impacto nos Processos de Cozimento e de Branqueamento*. Tecnicelpa, Inovação e Competitividade.
2. Ofélia Anjos, A.S., Rogério Simões. *Efeito do Teor de Hemiceluloses na Qualidade do Papel Produzido com Fibra de Eucalipto*. 2005; Available from: <http://www.esac.pt/cernas/cfn5/docs/T4-23.pdf>.
3. Brites, A., F. Rosa, J. Rendeiro, M. Gomes, and T. Vieira, "Altas pressões na indústria alimentar". 2010, Trabalho académico, Instituto Politécnico: Coimbra.
4. Pinto, A.M.A., *Efeito da alta pressão na actividade da enzima peroxidase*. 2008, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro: Aveiro.
5. Figueiredo, A.F.B., *Produção de celulose microcristalina a partir de pasta sulfito ácido*. 2008, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro: Aveiro.
6. Figueiredo, A., D. Evtuguin, and J. Saraiva, *Effect of high pressure treatment on structure and properties of cellulose in eucalypt pulps*. *Cellulose*, 2010. 17(6): p. 1193-1202.
7. Paraná, U.F.d. *Matérias-primas fibrosas para celulose e papel*. [cited 2010 December]; Available from: <http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/polpaepapel/polpapapel.htm>.
8. Rowell, R.M., *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. 2005: CRC Press, Boca Raton (FL).
9. Sjöström, E., *Wood Chemistry - Fundamentals and Applications*. 2nd ed. 1981, San Diego: Academic Press.
10. Mimms, A., *Kraft Pulping: a compilation of notes*. 2nd ed. 1993, Atlanta: Tappi Press.
11. Krässig, H.A., *The Fiber Structure-Cellulose, Structure, Accessibility and Reactivity*. 1993, USA: Gordon and Breach Science Publishers
12. Smook, G.A., *Handbook for Pulp and Paper Technologists*. 2002, Vancouver: Angus Wild Publications Inc.
13. Carvalho, M.G.V.S., "Efeito das Variáveis de Cozimento nas Características Químicas de Pasta kraft de Eucalyptus globulus", in *Faculdade de Ciências e Tecnologia*. 1999, Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra: Coimbra.

14. Fengel, D. and G. Wegener, *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. 1981, N.Y., U.S.A.: Walter de Gruyter.
15. Novo, C., *Cozimento e Branqueamento da Pasta Kraft da Paulownia*. 2009, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro: Aveiro.
16. Kocurek Michael J. , G.T.M., Malcolm E. , "*Alkaline Pulping*", in *Pulp and paper manufacture*. 3rd ed. Vol. 5. 1989, Atlanta: TAPPI/CPA.
17. Casey, J.P., *Pulp and paper - Chemistry and chemical technology*. 3rd ed. Vol. 3. 1981: John Wiley & Sons, Inc.
18. Clark, J., *Pulp Technology and Treatment for Paper*. 1985, San Francisco: Miller Freeman Publications, Inc.
19. Ferreira, P. "*Propriedades do Papel*". 2008 [cited 2011 June]; Available from: http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/18_Propriedades%20do%20Papel.pdf.
20. Marques, C.B.f., *Efeito de tratamento de alta pressão na cinética de inativação térmica e reativação da peroxidase*. 2008, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro: Aveiro.
21. Rebuzzi, F. and D.V. Evtuguin, *Effect of Glucuronoxylan on the Hornification of Eucalyptus globulus Bleached Pulps*. *Macromolecular Symposia*, 2005. 232(1): p. 121-128.
22. Ferreira, A.R.F.C., "*Efeito do tratamento hiperbárico na hidrólise de pasta kraft com celulase*", in *Departamento de Química - Tese de Mestrado*. 2010, Universidade de Aveiro.
23. Oliveira, S.C.T.d., "*Efeito do tratamento hiperbárico na hidrólise de pasta kraft com xilanase*", in *Departamento de Química - Tese de Mestrado*. 2010, Universidade de Aveiro.
24. Santos, F.R.d., "*Efeito do teor e estrutura de xilana de pastas brancas de E. globulus na sua tendência para a hornificação*", in *Departamento de Química - Tese de Mestrado*. 2005, Universidade de Aveiro.
25. *Protocolos da disciplina de Laboratórios de Engenharia Química 5, Módulo de Tecnologia Química*. 2004/2005: Universidade de Aveiro.
26. Pinto, P.C., D.V. Evtuguin, and C.P. Neto, *Effect of Structural Features of Wood Biopolymers on Hardwood Pulping and Bleaching Performance*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005. 44(26): p. 9777-9784.

27. Pascoal Neto, C., D.V. Evtuguin, F.P. Furtado, and A.P. Mendes Sousa, *Effect of Pulping Conditions on the ECF Bleachability of Eucalyptus globulus Kraft Pulps*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. 41(24): p. 6200-6206.
28. Evtuguin, D., J. Tomás, A.S. Silva, and C. Neto, *Characterization of an acetylated heteroxylan from Eucalyptus globulus Labill*. Carbohydrate Research, 2003. 338(7): p. 597-604.
29. Wimmer, R., G.M. Downes, R. Evans, G. Rasmussen, and J. French, *Direct Effects of Wood Characteristics on Pulp and Handsheet Properties of Eucalyptus globulus*. Holzforschung, 2002. 56(3): p. 244-252.
30. Paula C. Pinto, D.V.E., Carlos Pascoal Neto, Armando J. D. Silvestre, *Behavior of Eucalyptus globulus ligning during kraft pulping. I. Analysis by chemical degradation methods*. Jornal of wood chemistry and technology, 2002. 22: p. 93 - 108.
31. Paula C. Pinto, D.V.E., Carlos Pascoal Neto, Armando J. D. Silvestre, Francisco M. L. Amado, *Behavior of Eucalyptus globulus ligning during kraft pulping. II. Analysis by NMR, ESI/MS, and GPC*. Jornal of wood chemistry and technology, 2002. 22: p. 109 - 125.
32. Pascoal Neto, C., D.V. Evtuguin, F.P. Furtado, and A.P. Mendes Sousa, *Effect of Pulping Conditions on the ECF Bleachability of Eucalyptus globulus Kraft Pulps*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. 41(24): p. 6200-6206.
33. Pinto, P.C., D.V. Evtuguin, and C.P. Neto, *Effect of Structural Features of Wood Biopolymers on Hardwood Pulping and Bleaching Performance*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. 44(26): p. 9777-9784.

Anexos

Anexo A – Tabelas auxiliares

Tabela A.1. - Massas necessárias para a determinação do teor de humidade da madeira de *Eucalyptus globulus*

Ensaio	Tempo (h)	$m_{\text{amostra húmida}} (\pm 0,0001\text{g})$	$m_{\text{cadinho}} (\pm 0,0001\text{g})$	$m_{\text{cadinho+amostra}} (\pm 0,0001\text{g})$	$m_{\text{amostra seca}} (\pm 0,0001\text{g})$
1	0	1,0009	23,0281	23,9362	0,9081
	1			23,9327	0,9046
	2			23,9188	0,8907
	3			23,9179	0,8898
2	0	1,0068	23,7718	24,6852	0,9134
	1			24,682	0,9102
	2			24,6846	0,9128
	3			24,6839	0,9121

Tabela A.2. – Massas necessárias para a determinação do teor de cinzas

Ensaio	$m_{\text{amostra seca}} (\pm 0,0001\text{g})$	$m_{\text{cadinho}} (\pm 0,0001\text{g})$	$M_{\text{cadinho+cinzas}} (\pm 0,0001\text{g})$	$m_{\text{cinzas}} (\pm 0,0001\text{g})$
1	1,0233	11,7743	11,7721	0,0022
2	1,0133	11,5661	11,5639	0,0022

Tabela A.3. – Massas necessárias para a determinação do teor de extractáveis em acetona da madeira de *Eucalyptus Globulus*

Ensaio	$m_{\text{amostra seca}} (\pm 0,0001\text{g})$	$m_{\text{balão}} (\pm 0,0001\text{g})$	$m_{\text{balão+extractáveis}} (\pm 0,0001\text{g})$	$m_{\text{extractáveis}} (\pm 0,0001\text{g})$
1	4,5096	172,0325	172,0878	0,0553
2	4,5654	171,7025	171,7490	0,0465

Tabela A.4. – Massas necessárias para a determinação do teor de lenhina de Klason em acetona da madeira de *Eucalyptus Globulus*

Ensaio	$m_{\text{amostra seca}} (\pm 0,0001\text{g})$	$m_{\text{filtro}} (\pm 0,0001\text{g})$	$m_{\text{filtro+lenhina}} (\pm 0,0001\text{g})$	$m_{\text{lenhina}} (\pm 0,0001\text{g})$
1	0,9301	50,9603	51,1440	0,1837
			51,1446	0,1843
			51,1445	0,1842
2	0,9122	50,1792	50,3770	0,1978
			50,3788	0,1996
			50,3776	0,1984
3	0,9184	48,8444	49,0395	0,1951
			49,0409	0,1965
			49,0393	0,1949

Tabela A.5. – Massas necessárias para a determinação do teor de celulose da madeira de *Eucalyptus Globulus*

Ensaio	$m_{\text{amostra seca}} (\pm 0,0001\text{g})$	$m_{\text{filtro}} (\pm 0,0001\text{g})$	$m_{\text{filtro+celulose}} (\pm 0,0001\text{g})$	$m_{\text{celulose}} (\pm 0,0001\text{g})$
1	0,9140	49,4428	49,921	0,4782
2	0,9025	50,0580	50,5382	0,4802
3	0,9554	49,1426	49,6504	0,5078
4	0,9913	49,8685	50,4008	0,5323

Tabela A.6. – Massa, volume de titulante gasto, temperatura e respectiva determinação do IK.

Cozimento	Massa ($\pm 0,0001\text{g}$)	$V_{\text{titulante}} (\pm 0,01 \text{ cm}^3)$	T ($^{\circ}\text{C}$)	p	f	IK	IK _{cor.}
Padrão A	0,3308	5,30	20,6	14,6	1,017	44,89	47,5
Padrão B	0,6010	4,70	20,7	15,8	1,028	27,03	28,54
Padrão C	0,9270	5,80	21,1	13,6	1,009	14,8	15,6
Padrão D	1,2595	5,10	19,8	15	1,022	12,17	13,0
1.a.	0,4300	9,80	22,1	5,6	0,958	12,48	13,0
1.b.	0,9074	7,80	22,3	9,6	0,975	10,32	10,7
2.a.	0,4287	3,10	20,8	19	1,042	46,2	48,7
2.b.	0,8097	1,50	20,6	22,2	1,042	28,71	30,4
3.a.	0,5235	5,55	21,9	14,1	1,013	27,28	28,4
3.b.	0,9184	5,90	22,3	13,4	1,006	14,63	15,14
4.a.	0,4284	8,30	21,5	8,6	0,966	19,24	20,1
4.b.	0,9065	5,50	21,6	14,2	1,013	15,87	16,6
5. padrão.	1,2211	28,010	25,0	32,3	0,985	34,1	34,1
5.A.P.	1,2507	29,245	25,0	39,9	0,980	31,2	31,2
5. padrão branqueada	0,6341	4,00	24,9	17,2	1,040	28,21	28,2
5. A.P. branqueada	0,5384	6,05	24,7	13,1	1,004	24,4	24,5
6.padrão.	2,5580	26,700	25,0	44,4	1,033	17,9	17,9
6.A.P.	2,6310	27,340	25,0	43,1	1,032	16,9	16,9
6.padrão. branqueada	1,0049	6,40	24,9	12,4	0,998	12,31	12,3
6.A.P. branqueada	1,2675	5,30	25,5	14,83	1,013	11,70	11,6

O volume gasto no ensaio em branco foi de $12,6 \text{ cm}^3$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para todos os cozimentos, excepto para os cozimentos 5 e 6, onde o volume gasto no ensaio em branco foi de $49,410 \text{ cm}^3$ e $49,100 \text{ cm}^3$ respectivamente.

Tabela A.7. – Tempo de escoamento observado para cada amostra e respectiva determinação da viscosidade intrínseca

Pasta	$t_n (\pm 0,01s)$	$t_{n,m} (\pm 0,01s)$	η_{rel}	$[\eta] \times c$	$[\eta] (cm^3/g)$
Padrão C	78,58 78,75 78,89 78,93 78,95	78,82	7,314	2,762	1210
Coz. 1.a.	68,09 67,65 68,13 67,79 67,78	67,89	6,300	2,504	1100
Coz. 1.b.	62,66 62,74 62,40 62,06 62,52	62,48	5,798	2,364	1080
Coz. 3.b.	79,38 78,97 79,14 79,06 79,26	78,82	7,346	2,770	1235
Coz. 4.a.	66,97 67,20 66,13 66,67 66,50	66,69	6,189	2,474	1125
Coz 4.b.	81,89 81,72 81,86 81,97 82,01	81,89	7,599	2,828	1220
Coz. 5.padrão.	91,24 91,34 90,45 91,64 90,47	91,03	8,448	3,017	1280
Coz. 6.padrão	78,28 79,02 78,02 78,03 78,08	78,29	7,265	2,751	1255
Coz. 6.A.P..	85,22 84,49 84,58 84,58 84,63	84,70	7,860	2,889	1250
Coz. 6.padrão branqueada	69,00 69,25 68,88 68,66 68,49	68,86	6,390	2,529	1090
Coz. 6.A.P. branqueada	65,40 65,18 65,22 65,33 64,98	65,22	6,052	2,437	1060

Anexo B – Exemplo de cálculo para a determinação do índice kappa

Os exemplos de cálculo que se seguem são relativos ao cozimento **padrão C**, sujeito a um cozimento durante 150min. Para todas as outras amostras, o procedimento de cálculo foi o mesmo.

O IK foi calculado, segundo a norma T 236 cm-85, pelas equações seguintes.

$$p = \frac{(b-a)N}{0,1} \quad \text{Equação 1}$$

$$K = \frac{p \times f}{w} \quad \text{Equação 2}$$

$$IK = \frac{p \times f}{w} \times [1 + 0,013 \times (25 - T)] \quad \text{Equação 3}$$

Onde: p – quantidade de KMnO_4 0,1N, em ml, consumido no teste;

f – factor de correcção para um consumo de 50% de KMnO_4 , dependente do valor de p (apresentado na tabela de correcção da Norma);

w – massa, em g, da pasta seca;

a, b – volume, em ml, de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2N consumido na amostra e no teste em branco, respectivamente;

N – normalidade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

T – Temperatura do meio reaccional após 5 minutos

$$p = \frac{(12,6-5,8)0,2}{0,1} = 13,6 \quad \text{Equação 4}$$

$$K = \frac{13,6 \times 1,009}{0,9270} = 14,8 \quad \text{Equação 5}$$

$$IK = 14,8 \times [1 + 0,013 \times (25 - 21,1)] = 15,6 \quad \text{Equação 6}$$

Assim, o valor de IK já corrigido pela temperatura para o cozimento do **padrão C** é de 15,6.

Anexo C – Exemplo de cálculo para a determinação da viscosidade

A viscosidade foi determinada segundo a norma SCAN-CM 15:88, onde a viscosidade limite é definida pela equação seguinte,

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \quad \text{Equação 7}$$

onde η é a viscosidade da solução amostra, η_0 é a viscosidade do solvente e C é a concentração da pasta.

A viscosidade relativa d pasta foi determinada pela seguinte equação:

$$\eta_{rel} = h \times t_n \quad \text{Equação 8}$$

Onde η_{rel} é viscosidade relativa, h é a constante do viscosímetro, obtida por calibração, $0,0928s^{-1}$, e t_n é o tempo de escoamento da solução, s.

Assim,

$$t_n = \frac{83,61+83,20+83,74+83,70+83,43}{5} = 83,54 \text{ s} \quad \text{Equação 9}$$

$$\eta_{rel} = 0,0928 \times 83,54 = 7,75 \quad \text{Equação 10}$$

Sabendo a concentração em g/ml, e após obtido o produto $[\eta] \times c$ através da tabela apresentada na norma obteve-se o valor da viscosidade da pasta, $[\eta]$.

$$C = \frac{m_{pasta\ seca}}{V_{adic\ de\ água+CED}} \quad \text{Equação 11}$$

$$C = \frac{0,1340}{59,0} = 0,00227119 \text{ g/mol} \quad \text{Equação 12}$$

$$[\eta] \times c = 2,864 \quad \text{Equação 13}$$

$$\eta = \frac{2,864}{0,00227119} = 1262 \text{ cm}^3/\text{g} \quad \text{Equação 14}$$

A viscosidade da pasta do cozimento **padrão C** foi de $1260 \text{ cm}^3/\text{g}$.