

Recebido em 16 de Dezembro de 1976

**Acerca dos resíduos minerais  
nas pastas pelo sulfato.**  
**Contribuição para o estudo da influência  
das técnicas de preparação laboratorial  
sobre a composição mineral  
de pastas de eucalipto<sup>(\*)</sup>**

por

**LUIS DE SEABRA**  
Professor de Tecnologia Florestal

e

**J. F. SANTOS OLIVEIRA**  
Professor extraordinário da U. N. L.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. TEOR DE CINZAS NO LENHO

O teor em matérias minerais contidas no lenho é normalmente muito baixo (2%), alcançando valores expressivos apenas nalgumas essências florestais e mesmo nessas não ultrapassando os 5-6% em relação ao peso seco. Nos casos correntes de folhosas europeias, a percentagem em cinzas totais, obtidas a 425°C, tem um valor médio de 0,50% com mínimos de 0,10 e máximos de 1% (6).

---

(\*) — Trabalho realizado nos Laboratórios de Tecnologia Florestal e de Histologia e Tecnologia de Madeiras do Instituto Superior de Agronomia, no âmbito do Projecto de Investigação Científica TLA/3 subsidiado pelo Instituto de Alta Cultura.

Analisando 245 essências tropicais, SAVARD, NICOLE & ANDRÉ (9) obtiveram um valor médio mais elevado, orçando pelos 0,92 %, com o máximo de 6,20 e o mínimo de 0,06 %.

HAWLEN & WISE (5), referindo os resultados obtidos numa dezena de espécies americanas, não fornecem números muito diferentes dos valores médios assinalados por ISTAS & RAEKELBOOM (6), quer se trate de essências folhosas, quer de resinosas. O estudo feito por estes autores sobre as diferenças existentes entre as zonas do borne e do cerne, para as mesmas árvores, não conduziram a um resultado definido, notando-se, em todo o caso, que as diferenças entre o teor em matérias minerais naquelas duas regiões podiam ir do simples ao dobro.

Análises feitas no L. H. T. M. sobre algumas essências africanas de Angola, Moçambique e Guiné conduziram a valores mais altos do teor em matérias minerais totais.

Numa média relativa a 22 espécies esse teor era de 1,43 %, apresentando uma das essências 5,13 % de cinzas totais (*Acacia albida*) e outra 3,09 % (*Ricinodendron rautanenii*). Em 14 dessas espécies as cinzas totais elevaram-se a quantitativos superiores a 1,0 %. Como situação inversa analisámos 3 amostras da mesma espécie (*Erythrophloeum guineensis*) em que as cinzas doseadas apresentaram valores de 0,04, 0,09 e 0,18. A média de 56 análises efectuadas sobre amostras de madeiras moçambicanas de 38 espécies diferentes conduziu a um valor de 1,58 %, com um mínimo de 0,05 % em *Swartzia madagascariensis* e um máximo de 4,9 % em *Mimusops zeyheri* (7).

Num estudo realizado sobre as características da madeira de «Umbila» (*Pterocarpus angolensis*), também de Moçambique, o teor médio em cinzas totais para 18 amostras foi de 1,02 %, variando entre 0,50 e 2,25 % (1).

Num trabalho semelhante, respeitando 9 amostras de madeira de «Chanfuta» (*Azelia cuanzensis*), encontrou-se um valor médio de 2,67 %, com um mínimo de 2,01 % e um máximo de 3,58 % (2). Em regra tem sido também verificada uma maior percentagem de substâncias minerais nos ramos do que no fuste, sendo as árvores jovens também mais ricas nesses compostos do que os lenhos de espécimes idosos. Estas distribuições não podem, porém, ser tomadas como leis incontrovertidas visto que alguns exemplos os contrariam.

Em plantas não lenhosas o teor em substâncias minerais é normalmente muito mais elevado, nomeadamente nas gramíneas, onde chegam a registar-se percentagens de cerca de 14 % (Palha de arroz).

Numa média obtida a partir de 12 plantas (caules) analisadas chegámos a uma percentagem de 5,33 %.

É de considerar a existência de variações mais ou menos acentuadas no quantitativo de cinzas segundo a espécie, causas externas, nomeadamente natureza do terreno e factores de ordem climática que possam influenciar o metabolismo da planta.

De registar, como não podia deixar de acontecer, uma diferença acentuada entre o teor em cinzas na casca e no lenho. A título de exemplo referimos o teor em cinzas determinado no L. H. T. M. na casca de *Eucalyptus globulus*, em árvores idosas (> 50 anos), que se cifrou em 5,3 % tendo o lenho da mesma espécie quantidades de substâncias minerais da ordem dos 0,8 %.

Finalmente refira-se que ao compararem-se amostras de 17 espécies diferentes de *Eucalyptus*, se encontrou para a madeira um teor médio em cinzas de 0,21 % (mínimo: 0,04 %; máximo: 0,64 %) enquanto que na casca a média foi de 5,33 % (mínimo: 0,46 %) (3).

Em relação aos eucaliptos evidenciámos além disso o facto de ser relativamente pouco variável o teor em matérias minerais do lenho de espécie para espécie, não excedendo em geral valores superiores a 0,5 % (9 % dos casos) e apenas ultrapassando 1,0 % numa dentre as 30 amostras estudada no L. H. T. M. (*E. maculata*) (10).

### 1.2. IMPORTANCIA TECNOLÓGICA DAS CINZAS NO LENHO

Dada a sua reduzida percentagem, a presença de cinzas na madeira não interfere como regra na utilização das madeiras, salvo em casos especiais em que a composição dessa fracção, mais do que o seu teor, é de natureza a trazer dificuldades ao corte. O elemento preponderante é, nesse caso, a sílica ou sais de silício que, pela sua dureza, tornam a lâmina inoperante em curto espaço de tempo, exigindo a afiação repetida e proporcionando o desgaste precoce da ferramenta.

Por outro lado foi verificado por diversos investigadores (8) que um elevado teor em sílica, como componente das matérias minerais presentes na madeira, pode ser causa de uma maior durabilidade natural, especialmente quanto ao ataque de moluscos (*Teredo*) e crustáceos marinhos (*Limnoria*).

A composição das cinzas obtidas pelo método TAPPI — 15 minutos de carbonização no bico de Bunzen, em cápsula de platina, e incineração em mufla a 600° C — é muito variável de espécie para espécie.

cie, sendo os catiões mais abundantes, em regra, o Ca, o K e o Mg, aparecendo em menor quantidade Na, Mn, Al e Fe. Quanto aos aniões, são predominantes os carbonatos, os fosfatos, os silicatos e, dentre os de natureza orgânica, os malatos e os oxalatos. Em menor dose aparecem ainda sulfatos e cloretos.

O doseamento qualitativo dos componentes minerais requer uma técnica específica uma vez que, pelo efeito da combustão, os compostos originais são sucessivamente alterados e transformados. A análise, no entanto, é geralmente feita pelos métodos clássicos da química mineral aplicados ao resíduo de cinza.

Na prática, e dada a sua predominante importância tecnológica, as cinzas obtidas segundo o método clássico (temperaturas entre os 450 e os 800°C segundo os autores) são quantitativamente analisadas apenas no que se refere aos silicatos, doseados como sais não solúveis em ácidos fortes.

Segundo este método a cinza, obtida por combustão e incineração, é pesada, para conhecimento do seu teor global, e esse resíduo é submetido a um tratamento com HCl concentrado (admitindo-se que a parte insolúvel corresponde à sílica) e reportando-o como percentagem do total de substâncias minerais. O método fornece indicações válidas, dado o princípio que apenas interessa obter um valor que permite estabelecer correlações.

Quando a madeira é industrialmente tratada com soluções químicas de maior ou menor reactividade, grande parte dos sais minerais existentes no lenho, se o não são, passam a uma forma solúvel, sendo arrastados. Nestas condições, e dada a baixa percentagem das substâncias minerais presentes na generalidade das madeiras, não se referem em geral casos em que os conteúdos minerais interfiram na aplicação de uma madeira como matéria-prima das indústrias extractivas.

A sílica é, neste aspecto, um caso de excepção. Para o caso das pastas químicas para papel, por exemplo, pode, em certas circunstâncias, ocasionar problemas, que levem à exclusão de determinadas matérias-primas, especialmente quando se trate de pastas para as quais se requer uma elevada pureza química, como são as pastas para esterificação.

Efectivamente as técnicas seguidas na purificação das pastas para obtenção das chamadas alfa-pastas, a partir de pastas químicas especialmente fabricadas, não são eficientes na eliminação dos sais de silício.

Para algumas espécies podemos também admitir que os sais minerais, quando em percentagem mais elevada, causem dificuldades quer limitando a penetração dos licores de cocção no interior dos tecidos, quer quando, uma vez solubilizados, e no caso de condução em tubagem de fraco diâmetro, se tornam sólidos pelo arrefecimento ou evaporação da água, formando revestimentos no interior destes. Isso verifica-se por exemplo no caso das caldeiras e permutadores, quando a parte orgânica dos licores negros é queimada durante a operação de recuperação. Este problema ocorre mais geralmente quando o material celulósico é uma palha, particularmente se se trata de uma gramínea.

Uma pasta química não contém, portanto, os mesmos elementos minerais da madeira que foi utilizada como matéria-prima, exceptuando os sais de silício que porventura existam. Em princípio deveria estar mesmo isenta de quaisquer sais minerais, resumindo-se as suas impurezas a resíduos de lenhina, hemiceluloses, substâncias polifenólicas, resinas e pouco mais.

Não é isso que sucede, porém, e ao incinerar-se uma amostra de pasta obtém-se, sem excepção, um resíduo, mais ou menos volumoso, com peso que chega a ser superior ao das cinzas das madeiras.

Esses resíduos atingem valores muito variados segundo o tipo de pasta, ou seja, segundo o reagente utilizado e ainda segundo o esquema de tratamento e o equipamento industrial, ou laboratorial, a que se recorreu para a sua preparação (Quadro I).

QUADRO I

*Teores em cinzas totais de diversos materiais celulósicos*

Matéria-prima	Método de fabrico da pasta	Cinzas totais (%)	
		não sulfatadas	sulfatadas
Palha	Sulfito neutro, branqueada .....	7,931	8,271
Choupo	Sulfito neutro, não branqueada .....	1,249	1,886
Choupo	Sulfito neutro, branqueada .....	1,205	2,185
Bétula	Sulfato, branqueada .....	0,406	0,592
—	Rayon .....	0,054	0,086
Sisal	Soda, branqueada .....	0,047	0,066
—	Sulfito, não branqueada .....	0,849	1,096
—	Sulfato, branqueada .....	0,124	0,210
—	Rayon .....	0,067	0,096
—	Desperdícios têxteis .....	0,051	0,078



A composição química das cinzas da pasta é, todavia, qualitativa e quantitativamente diversa da dos materiais que foram usados como matérias-primas celulósicas. Em doses variáveis aparecem nas pastas, como foi dito, os seguintes elementos minerais: cálcio, cobre, ferro, fósforo, magnésio, manganésio, potássio e sódio.

A origem destes, para além da sua existência na madeira, pode ser diversa, contando-se, como principais fontes responsáveis pela sua presença, o reagente químico utilizado no isolamento ou branqueio da pasta, a qualidade da água usada nas diferentes operações de fabrico (especialmente, na lavagem) e ainda o efeito da corrosão do equipamento, embora este seja especialmente escolhido de modo a oferecer a máxima resistência.

TAPPI (11) recomenda apenas métodos para a determinação de cobre (TAPPI - T 215 m), cloretos e sulfatos solúveis na pasta (TAPPI - T 229 m). Todavia a ISO tem-se debruçado sobre o estabelecimento de métodos a adoptar pelos países membros, tendo em vista a determinação de ferro, cobre, manganésio e de partículas de quartzo, considerando para tal a adição de isótopos radioactivos à amostra de pasta, e determinando-se a actividade das soluções finais, obtidas após a destruição da pasta e dissolução do resíduo em dissolventes adequados (Método SCAN C 5:62). Segundo este método opera-se uma prévia redução a cinzas, obtidas por carbonização sob chama, a qual é completada numa mufla a  $575 \pm 25^\circ \text{C}$ . Um segundo método (NEN - 3193) propõe a destruição da pasta com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogénio [ISO/TC6/SC5/WG5 (Holanda-3) 9 - 1965].

## 2. TÉCNICAS ADOPTADAS NA PREPARAÇÃO DAS PASTAS ANALISADAS

No cumprimento de estudos sobre pastas celulósicas de essências utilizáveis no repovoamento florestal do País somos forçados a preparar em laboratório pastas que, por confronto com outras obtidas em condições industriais, ou a partir de essências comprovadamente aptas, nos dão indicações sobre a sua validade.

O trabalho apresentado refere-se exclusivamente a eucaliptos utilizando-se espécies distintas e amostras provenientes de regiões diversas.

Recorremos a um equipamento básico que está de acordo com o proposto por outros autores (4) e seguimos nas diversas operações

que transformam a madeira em pasta as mesmas técnicas aí recomendadas.

Na falta de um destroçador mecânico de laboratório, que no mercado só existe para produções e a um custo que não justificaria a sua aquisição no nosso caso, a madeira foi reduzida a estilhas ou cavacos por processos manuais, cortando-se primeiro os toros em rodela de espessura  $< 1''$  e subdividindo, com um instrumento cortante, as rodela, previamente cortada, em tiras de igual largura, de modo a obterem-se no final peças mais ou menos rectangulares, variando entre  $19,0 \times 10,0 \times 3,5$  mm e  $25,0 \times 18,0 \times 5,0$  mm (média  $24,0 \times 15,0 \times 3,0$  mm).

Como digestores usaram-se, na preparação de pastas pelo sulfato, 3 aparelhos distintos:

A) Uma autoclave fixa aproximadamente de 3 litros de capacidade, em bronze fosforoso, com aquecimento por resistência eléctrica ou gás butano actuando no fundo do aparelho, sendo a temperatura, ou a pressão, reguladas automaticamente com um «relais» e dispositivo de contacto e corte de corrente ligado à agulha do termómetro ou do manómetro.

B) Digestor em aço inoxidável de 15 litros de capacidade, sistema rotativo (1 volta por minuto). Aquecimento por resistência eléctrica externa, envolvendo as paredes cilíndricas do aparelho. Sistema de comando de temperatura automático (construção WEVERK).

C) Autoclave aproximadamente de 3 litros de capacidade, fixa, aquecimento eléctrico ou a gás butano, com controlo automático de temperatura ou de pressão. Caldeira em aço inoxidável (tipo A781-316).

A lavagem da pasta após a cocção foi efectuada em sacos de pano, de capacidade suficiente para comportarem cerca de 300 g de pasta, ou melhor, das estilhas desincrustadas correspondentes a esse peso de pasta seca. A operação realizava-se ajustando a boca do saco a uma torneira ligada a um dispositivo de aquecimento que garantia uma corrente de água a uma temperatura de cerca de  $50-60^{\circ}$  C, provindo esta da instalação geral da E. P. A. L.

No final a pasta, obtida pela compressão da mão do operador, resultava mais ou menos dasagregada segundo o grau de deslenhificação. Esta operação era prolongada com água fria até que a reacção se mostrasse neutra, feita a prova com algumas gotas de fenolftaleína.

Em regra à operação de lavagem descrita seguia-se uma desin-

tegração num aparelho «Lamort» sendo instalados os crivos 30/10 (orifícios de 3 mm) e recebendo-se a pasta, definitivamente desintegrada, numa caixa de fundo constituído por uma teia de bronze n.º 150-140.

A pasta era seguidamente transformada em amostras circulares com recurso a uma máquina FRANK (tipo Schopper Riegler, Rapid Köeten), ficando cada amostra com um peso seco sensivelmente entre 30 e 40 g.

Após uma compressão manual, sobrepondo rectângulos de feltro espesso para máxima absorção da água, as «rodelas» de pasta eram colocadas na estufa a 40-45°, com ventilação forçada, usando-se para apoio, enquanto húmidas, um quadrado de teia de plástico de malha larga (10/12 mm).

Normalmente 24 horas são suficientes para levar estas amostras a uma humidade entre 4 a 9 %, em relação ao peso seco na estufa a  $100 \pm 2^\circ \text{C}$ .

Todos os ensaios físico-mecânicos e químicos das pastas foram portanto aplicados a amostras preparadas segundo os métodos que acabamos de descrever, salvo referência em contrário.

Assim, embora todas as operações industriais se encontrem reproduzidas nas manipulações aplicadas no laboratório, de modo a haver uma correspondência de fases do fabrico, é facilmente compreensível que, em certos pontos, não existe uma equivalência perfeita entre o que se passa na fábrica e o que se executa no laboratório, não entrando mesmo em conta com a impossibilidade de se usarem coeficientes satisfatórios para a correcção exigida pelas diferenças de escala de aparelhagem e circunstâncias em que as operações decorrem.

No desejo de detectar e estimar, quanto possível, as discordâncias que surgem entre as amostras obtidas laboratorialmente e as de fabrico industrial, tomámos a iniciativa de realizar um estudo da composição mineral das pastas celulósicas das duas origens.

O trabalho inseriu-se no estudo que temos estado a efectuar com madeiras de eucalipto e suas pastas pelo sulfato usando algumas amostras preparadas em laboratório e confrontando-as com outras de fabrico comercial.

Usámos os autoclaves-digestores referidos em A), B) e C) e procedemos também de modos diversos, nalguns casos, quanto a:

- Sistemas e água de lavagem;
- Sistemas e meios de desintegração da madeira lixiviada;



- Qualidade dos reagentes químicos;
- Água usada na preparação dos licores de cocção;
- Formação da folha de amostra e sua secagem.

Registam-se, na devida altura, as alterações feitas e os resultados colhidos.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. MATERIAL

Recorrendo a um lote de madeiras e pastas de eucaliptos, que se inserem no material, que tem sido utilizado para os estudos realizados dentro do Projecto TLA/3, fizeram-se uma série de análises específicas utilizando, fundamentalmente, as espécies *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus saligna*, no sentido de definir valores normais das percentagens de alguns elementos minerais, amplitudes de variação nos seus teores e causas possíveis dessas variações.

As amostras de madeira analisadas tiveram as seguintes proveniências:

#### *Eucalyptus globulus*

- Ref. MD/1. Zona de Alenquer. Amostras fornecidas pela «Madeiper», sob forma de toros.
- Ref. MD/2. Zona de Reguengos de Monsaraz. Amostras fornecidas pela «Madeiper» sob forma de toros.
- Ref. L/249. Proveniente da Mata Nacional do Escaroupim. Amostra fornecida em toros.
- Ref. L/310. Proveniente da Mata Nacional das Virtudes. Amostra fornecida em toros, rebentos de toíça de 13 anos de idade.
- Ref. CPC/1. Amostras fornecidas pela Companhia Portuguesa de Celulose de Cacia, sob a forma de estilhas colhidas no circuito de fabrico.
- Ref. SS/1. Amostra fornecida pela Empresa SOCEL, de Setúbal, sob a forma de estilhas colhidas no circuito de fabrico.

#### *Eucalyptus saligna*

- Ref. NL/1. Amostra fornecida pelo Laboratório de Produtos Florestais de Nova Lisboa (Angola), constituída por estilhas

cortadas em máquina destrocadora de laboratório. Árvores de 6-8 anos abatidas na propriedade da Bela Vista (Huambo) (Nov. de 1972).

- Ref. NL/2. Amostra fornecida através do Laboratório de Produtos Florestais de Nova Lisboa (Angola), constituída por estilhas cortadas em máquina industrial. Material usado na fábrica da Companhia de Celulose do Ultramar. Árvores de 12 anos abatidas na propriedade do Sanguengue (Huambo) (Nov. de 1972).

Quanto a pastas submetidas a análise foram as seguintes:

- Ref. 398. Pasta laboratorial obtida pelo sulfato, em digestor de bronze fosforoso, da madeira de *E. saligna*, respeitante à amostra Ref. NL/1.
- Ref. 402. Pasta laboratorial, obtida pelo sulfato, em digestor de bronze fosforoso, de *E. globulus*, respeitante à amostra MD/1.
- Ref. 403. Pasta laboratorial obtida pelo sulfato, em digestor de bronze fosforoso, de *E. saligna*, respeitante à amostra Ref. NL/2.
- Ref. 404. Pasta laboratorial pelo sulfato, em digestor de bronze fosforoso, de *E. globulus*, respeitante à amostra Ref. CPC/4.
- Ref. 406. Pasta laboratorial pelo sulfato, em digestor de aço inoxidável AISI-316, de *E. globulus*, respeitante à amostra Ref. MD/2.
- Ref. 407. Pasta laboratorial pelo sulfato em digestor de aço inox. AISI-316, de *E. globulus*, respeitante à amostra Ref. SS/1.
- Ref. 163/6. Pasta laboratorial pelo sulfato de *E. globulus* (material Ref. L/310), obtida em lixiviador de aço inoxidável rotativo WEVERK.
- Ref. 165/6. Pasta laboratorial pelo sulfato de *E. globulus* (material Ref. L/249), obtida em lixiviador de aço inoxidável rotativo WEVERK.
- Ref. JL/3. Pasta industrial pelo sulfato, crua, de *E. globulus*, de fabrico SOCEL.
- Ref. JL/4. Pasta industrial pelo sulfato, crua, de *E. globulus*, de fabrico CPC (Cacia).

- Ref. JL/9. Pasta industrial pelo sulfato, com pré-hidrólise, branqueada, tipo rayon, de *E. globulus*, fabricada pela CELBI (Figueira da Foz).
- Ref. JL/10. Pasta industrial pelo bissulfito de cálcio, branqueada, de *E. globulus*, fabricada pela Caima Pulp Co. (Constância).
- Ref. JL/11. Pasta industrial pelo bissulfito de cálcio, semi-branqueada, de *E. globulus*, fabricada pela Caima Pulp Co. (Constância).

### 3.2. METODOS

#### 3.2.1. Preparação e doseamento das cinzas totais

Visto haver segundo os autores algumas divergências sobre a técnica do isolamento das substâncias minerais totais, indicamos a seguir o método adoptado no trabalho presente.

*Cinzas sulfatadas* — Segundo esta técnica o material é adicionado de ácido sulfúrico antes de se proceder à ignição completa. Entende-se que os sulfatos alcalinos metálicos são muito menos voláteis do que os cloretos. Assim os compostos alcalino-terrosos são convertidos em sulfatos estáveis e as bases inorgânicas igualmente são convertidas em sulfatos. Também os sulfatos de alguns metais como por exemplo o ferro e o alumínio são convertidos em óxidos, por ignição.

*Método operativo* — A madeira, sob a forma de serradura, é primeiramente aquecida a baixa temperatura, numa cápsula de platina, partindo-se de uma amostra de aproximadamente 2 g (Peso equivalente a 2 g seco). Esta operação permite a remoção das substâncias voláteis, ficando os resíduos de carvão.

Lançam-se então sobre o resíduo uma ou duas gotas de ácido sulfúrico a 50 %.

A cápsula é aquecida novamente, com precaução, até que o excesso de ácido sulfúrico seja eliminado, sob a forma de fumos. A ignição é então completada numa mufla a  $700 \pm 25^\circ \text{C}$ . Para a pasta a técnica é idêntica, sendo esta inicialmente reduzida a pequenos pedaços rasgados à mão.

#### 3.2.2. Análise dos elementos minerais componentes

Como já foi referido, além do aspecto quantitativo, é importante, para os propósitos em vista, considerar a composição elementar das

mesmas cinzas, pelos reflexos que os elementos presentes possam ter na tecnologia do fabrico e qualidade das pastas obtidas e no conveniente ajustamento dos métodos e equipamento laboratorial a usar na sua preparação.

Os componentes minerais foram determinados no extracto clorídrico (3N) das cinzas totais, recorrendo aos seguintes métodos:

*Fósforo*, por espectrofotometria de emissão, usando o molibdato-vanadato como reagente.

*Cálcio, magnésio, ferro, cobre e manganésio*, por espectrofotometria de absorção atómica.

*Potássio e sódio*, por fotometria de chama.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Considerando em primeiro lugar o caso das matérias-primas que se submeteram a análise, apresentam-se em quadros os resultados obtidos, expressos em relação à matéria seca, fazendo notar que quanto às pastas laboratoriais os tratamentos de desintegração e lavagem foram genericamente aplicados com recurso ao equipamento clássico do laboratório, com utilização de água da E. P. A. L. e usando uma autoclave de bronze fosforoso de modelo descrito em A).

De assinalar a variabilidade do teor em cinzas totais nas diversas amostras de *Eucalyptus globulus* (Quadro II).

Considera-se provável que isso reflita não só a influência do solo mas ainda a idade da árvore, ou árvores, a que as amostras se referem. É sabida, com efeito e como já foi assinalado, a tendência para a diminuição do teor em substâncias minerais com o aumento da idade dos indivíduos.

A falta de indicações precisas quanto à idade de parte do material, em particular do que foi fornecido sob forma de estilhas, não permite comprovar a hipótese, sabendo-se apenas que a árvore de que proveio a amostra L-249 tinha 15 anos e a da amostra L-310 13 anos, diferenças que não chegam para explicar a diferença observada. Dadas as localidades diferentes em que se desenvolveram os 2 espécimes (L-249 na Mata Nacional das Virtudes e L-310 na Mata Nacional do Escaroupim — a última de rebentação de toiça), pode admitir-se residir na diversidade das condições de crescimento a causa da variação registada.

QUADRO II

Composição mineral de algumas amostras de madeira do género *Eucalyptus* spp. expressa em relação à madeira anidra e às respectivas cinzas totais sulfatadas

Amostras de madeira	Cinzas totais sulfatadas (1) %	Elementos minerais																
		Cálcio		Cobre		Ferro		Fósforo		Magnésio		Manganésio		Potássio		Sódio		
		(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	
<i>Eucalyptus globulus</i>	MD/1	0,534	8,0	1,5	0,9	0,2	1,2	0,2	65,0	12,2	70,0	13,1	6,2	1,2	90,0	16,9	25,0	4,7
	MD/2	0,540	10,0	1,9	0,6	0,1	0,7	0,1	71,0	13,1	180,0	33,3	1,9	0,4	55,0	10,2	10,0	1,9
	L/249	0,345	7,0	2,0	0,6	0,2	0,8	0,2	51,0	14,8	103,0	29,9	5,0	1,4	78,0	22,6	12,0	3,5
	L/310	0,209	8,0	3,8	0,6	0,3	0,5	0,2	50,0	23,9	69,0	33,0	2,9	1,4	34,0	16,3	26,0	12,4
	CPC/1	0,285	22,0	7,7	0,9	0,3	3,2	1,1	25,0	8,8	50,0	17,5	1,7	0,6	58,0	20,4	17,0	6,0
	SS/1	0,348	75,0	21,6	1,2	0,3	2,6	0,7	49,0	14,1	20,0	5,7	12,3	3,5	51,0	14,7	33,0	9,5
<i>Eucalyptus saligna</i>	NL/1	0,345	6,0	1,7	0,6	0,2	0,7	0,2	27,0	7,8	108,0	31,3	6,3	1,8	55,0	15,9	6,0	1,7
	NL/2	0,298	4,0	1,3	0,8	0,3	0,9	0,3	10,0	3,4	70,0	23,5	5,5	1,8	146,0	50,0	3,0	1,0

(1) — Valores referidos à madeira anidra.

(2) — Valores referidos às cinzas totais sulfatadas.



É igualmente de assinalar a variação marcada dos teores dos vários elementos, quer em valor absoluto (mg/100 g de madeira seca), quer em valor relativo (% das cinzas totais).

Considerando, por outro lado, as pastas celulósicas, vamos examinar separadamente o caso das pastas laboratoriais e o caso das pastas industriais.

No Quadro III apresentam-se os dados respeitantes às pastas preparadas no Laboratório de Tecnologia Florestal do I. S. A. considerando-se de assinalar:

1) A menor variabilidade dos teores em cinzas das pastas, reflectindo uma influência marcada do esquema adoptado sobre a matéria-prima tratada.

2) Predomínio de cálcio, que representa em todos os casos cerca de 30 % das cinzas totais.

3) Os elevados teores em cobre que, na generalidade dessas pastas, se verifica. Estes teores reduzem-se acentuadamente para os casos das pastas 163/6 e 165/6, ambas preparadas em digestor de aço inoxidável.

4) A ocorrência nalguns casos de teores elevados de fósforo.

Como é evidente, uma vez que se conhece a composição mineral das madeiras e das pastas a partir delas preparadas, pode, com base no rendimento observado, verificar-se, se, no decurso das operações tecnológicas, se processou uma perda, ou um aumento, de cada um dos elementos minerais considerados.

Para esse efeito apresenta-se no Quadro IV o balanço dos elementos minerais considerados, partindo de 100 g de madeira anidra.

Verifica-se assim que:

1) Em todos os casos houve um aumento nos quantitativos de cinzas totais, do cálcio e do cobre.

2) Com excepção de um só ensaio, em todos os outros se verifica aumento nos quantitativos de fósforo e de sódio.

3) Regista-se uma diminuição, em todos os ensaios, das quantidades de ferro, magnésio, manganésio e potássio.

Antes de fazermos qualquer crítica aos valores contidos nos Quadros III e IV, julgamos conveniente considerar a composição mineral de algumas pastas industriais, de modo a averiguar se, de alguma maneira, os resultados obtidos poderão estar influenciados pelas técnicas laboratoriais que somos obrigados a seguir, conforme referências já feitas.

QUADRO III

Composição mineral de algumas pastas celulósicas, preparadas no laboratório pelo método do sulfato, expressa em relação à pasta anidra e às respectivas cinzas totais sulfatadas

Pastas celulósicas	Cinzas totais sulfatadas (1) %	Elementos minerais																
		Cálcio		Cobre		Ferro		Fósforo		Magnésio		Manganésio		Potássio		Sódio		
		(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	
<i>Eucalyptus globulus</i>	402 (MD/1)	1,20	385,0	32,1	59,7	5,0	0,7	0,1	307,0	25,6	60,0	5,0	1,3	0,1	69,0	5,7	46,0	3,8
	406 (MD/2)	1,35	403,0	29,9	114,1	8,5	0,7	0,1	451,0	33,4	38,0	2,8	0,9	0,1	70,0	5,2	31,0	2,3
	404 (CPC/1)	1,01	242,0	24,0	124,7	12,3	0,9	0,1	32,0	3,2	48,0	4,8	1,0	0,1	65,0	6,4	58,0	5,7
	407 (SS/1)	1,04	317,0	30,5	24,3	2,3	0,3	0,0	278,0	26,7	27,0	2,6	2,6	0,2	69,0	6,6	71,0	6,8
	163/6	1,13	340,0	30,1	7,5	0,7	0,4	0,0	24,0	2,1	70,0	6,2	1,6	0,1	87,0	7,7	20,0	1,8
	165/6	1,35	382,0	28,3	1,6	0,1	0,4	0,0	33,0	2,4	78,0	5,8	1,7	0,1	90,0	6,7	25,0	1,9
<i>Eucalyptus Saligna</i>	398 (NL/1)	0,89	271,0	30,4	22,4	2,5	0,6	0,1	68,0	7,6	35,0	3,9	1,4	0,2	63,0	7,1	55,0	6,2
	403 (NL/2)	0,81	229,0	28,3	29,4	3,6	0,3	0,0	34,0	4,2	25,0	3,1	1,0	0,1	65,0	8,0	52,0	6,4

(1) -- Valores referidos à pasta anidra.

(2) -- Valores referidos às cinzas totais sulfatadas.

QUADRO IV

Balanço dos elementos minerais no fabrico das pastas celulósicas, expresso em mg/100 g de madeira anidra

Material (referências da madeira e da pasta)	Rendimento observado %	Cinzas totais sulfatadas	Elementos minerais								
			Cálcio	Cobre	Ferro	Fósforo	Magnésio	Manganésio	Potássio	Sódio	
<i>Eucalyptus globulus</i>	MD/1 (402)	51,62	+ 12,0	+ 191,0	+ 29,9	- 0,8	+ 93,0	- 39,0	- 5,5	- 54,0	- 1,0
	MD/2 (406)	51,54	+ 38,0	+ 198,0	+ 58,2	- 0,3	+ 161,0	- 160,0	- 1,4	- 19,0	+ 6,0
	CPC/1 (404)	52,94	+ 265,0	+ 106,0	+ 65,1	- 2,7	- 8,0	- 25,0	- 1,2	- 24,0	+ 14,0
	SS/1 (407)	51,38	+ 141,0	+ 88,0	+ 11,3	- 2,4	+ 94,0	- 6,0	- 11,0	- 16,0	+ 3,0
<i>Eucalyptus Sabigna</i>	NL/1 (398)	52,74	+ 141,0	+ 149,0	+ 12,2	- 0,3	+ 12,0	- 88,0	- 5,5	- 19,0	+ 26,0
	NL/2 (403)	54,92	+ 139,0	+ 134,0	+ 16,9	- 0,7	+ 10,0	- 55,0	- 4,9	- 107,0	+ 28,0

Os valores do Quadro V, referentes a pastas produzidas pela indústria, permitem concluir que:

1) O processo de fabrico determina, como é de compreender, profundas variações, não só na percentagem total de cinzas, mas também nos teores dos elementos considerados.

2) Em relação às pastas pelo sulfato, verifica-se, nas amostras provenientes da fabricação industrial, que os teores em cobre e fósforo são muito inferiores aos das pastas preparadas em laboratório, quando se usa um digestor de bronze fosforoso. As pastas laboratoriais obtidas com recurso a um digestor WEVERK (Tipo B) não acusam, porém, essa disparidade.

3) Ainda em relação àqueles dois casos, é de assinalar a ocorrência de teores em sódio mais elevados nas pastas industriais.

O ponto 2 destas constatações levou-nos a procurar averiguar da ocorrência de eventuais contaminações no decurso da preparação das pastas em laboratório, tanto mais que, em relação ao cobre, por exemplo, é conhecida e citada a grande afinidade das pastas cruas obtidas pelo sulfato para com o catião  $\text{Cu}^{++}$ .

Procedeu-se por isso à preparação das seguintes pastas:

a) Partindo da amostra de madeira de referência SS/1, prepararam-se pastas segundo a metodologia habitual e adoptando o mesmo esquema de tratamento, tendo, porém, o cuidado de efectuar a cocção num digestor de 3 litros, fixo, com aquecimento directo por resistência eléctrica externa actuando sobre o fundo (caldeira em aço inoxidável AISI-316, segundo o tipo designado por C).

b) Uma outra amostra de pasta foi preparada com recurso ao mesmo aparelho digestor e partindo da mesma madeira, mas todos os tratamentos de desintegração e lavagem se efectuaram com água destilada, moldando-se «bolachas» de  $\pm 40$  g numa máquina FRANK, as quais, depois de secas, se utilizaram nas análises.

c) Finalmente, num terceiro ensaio, procedeu-se como no caso anterior, mas suprimindo-se a moldagem final em «bolachas» no aparelho FRANK; a pasta, depois de concentrada num funil de Buchner e de extraído o máximo de água por compressão, foi reduzida à mão a pequenos flocos que se expuseram ao ar para secagem. Todos os tratamentos de desintegração e lavagem foram igualmente efectuados com água destilada. Não se usou, portanto, nenhum aparelho de cobre, ou bronze, em qualquer das fases de tratamento e preparação.

QUADRO V

Composição mineral de algumas pastas celulósicas industriais de *Eucalyptus globulus* expressa em relação à pasta anidra e às respectivas cinzas totais sulfatadas

Pastas celulósicas	Cinzas totais sulfatadas (1) %	Elementos minerais															
		Cálcio		Cobre		Ferro		Fósforo		Magnésio		Manganésio		Potássio		Sódio	
		(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %	(1) mg/100g	(2) %
JL/3	0,850	221,0	26,0	0,3	0,0	0,4	0,0	22,0	2,6	117,0	13,8	2,5	0,3	118,0	13,9	106,0	12,5
JL/4	0,650	175,0	26,9	0,6	0,1	0,4	0,1	7,0	1,1	45,0	6,9	2,8	0,4	108,0	16,6	219,0	33,7
JL/9	0,036	15,0	41,7	0,5	1,4	0,2	0,6	7,0	19,4	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	5,6	5,0	13,9
JL/10	0,180	15,0	8,3	0,5	0,3	0,2	0,1	2,0	1,1	11,0	6,1	0,0	0,0	78,0	43,3	74,0	41,1
JL/11	0,160	78,0	48,8	0,3	0,2	0,8	0,5	1,0	0,6	14,0	8,8	0,4	0,2	73,0	45,6	5,0	3,1

(1) — Valores referidos à pasta anidra.

(2) — Valores referidos às cinzas totais sulfatadas.



QUADRO VI

*Composição mineral e balanço dos componentes considerados, em pastas laboratoriais preparadas com diferente metodologia*

Metodologia seguida na preparação das pastas	Composição mineral (mg/100 g de pasta anidra)				Balanço Madeira-Pasta (mg)			
	Cinzas	Cobre	Ferro	Fósforo	Cinzas	Cobre	Ferro	Fósforo
Pasta preparada em autoclave de bronze fosforoso (água não destilada em todas as operações) .....	1 040	24,3	0,3	278	+ 141	+ 11,3	- 2,4	+ 04
Pasta preparada em autoclave inox (água não destilada em todas as operações) .....	1 082	5,9	1,8	24	+ 210	+ 1,9	- 1,7	- 37
Idem (água destilada em todas as operações) .....	948	6,5	1,6	19	+ 141	+ 2,1	- 1,8	- 39
Idem, Idem, sem formação de folha .....	691	2,2	0,9	3	+ 8	- 0,1	- 2,1	- 47

Os valores das análises obtidos são os que constam do Quadro VI, e por eles se pode verificar a influência da composição do equipamento e da água utilizados na composição da pasta obtida.

A substituição da caldeira de bronze fosforoso por uma de aço inoxidável, altamente resistente à corrosão, permite obter pastas onde a presença de excesso de fósforo foi eliminada, sendo a de cobre muito acentuadamente reduzida.

Quanto à influência da água de lavagem é também patente, especialmente no que se refere ao cobre e ao total de cinzas. Por outro lado, verifica-se que a formação da folha num aparelho do tipo correntemente utilizado no laboratório corresponde a uma contaminação sensível da pasta pelo cobre.

De assinalar nesse contexto a redução do total das cinzas e dos diversos elementos minerais no caso da pasta obtida com água destilada.

## 5. CONCLUSÕES

Como se pode verificar ao longo da discussão anteriormente apresentada, a composição mineral das pastas celulósicas reflecte a influência de dois grandes grupos de factores:

- A composição original da matéria-prima lenhosa;
- A tecnologia de fabrico adoptada, nomeadamente a metodologia das operações.

Em relação a este último ponto, importa assinalar as discrepâncias evidentes que se anotaram entre pastas preparadas no laboratório e as de origem industrial.

Considerada a importância do teor em cinzas, e de alguns dos elementos minerais presentes, na qualidade e comportamento tecnológico das pastas destinadas a certos usos, isto permitirá concluir da discutível validade de que se revestem extrapolações feitas a partir de pastas laboratoriais, quando não sejam seguidas técnicas convenientes, e também da necessidade de se levarem a cabo estudos que permitam normalizar métodos de operação e equipamento laboratorial.

As experiências feitas, tendo aliás em atenção recomendações nalguns casos já expressas nas NORMAS difundidas nos laboratórios de pesquisa, indicam a possibilidade de se diminuir aquele risco

podendo conseguir-se pastas cuja aproximação do ponto de vista químico, com as pastas industriais, é, para determinados objectivos, aceitável, pelo menos numa primeira aproximação.

## RESUMO

Em princípio, uma pasta química deveria conter apenas os elementos minerais existentes na matéria-prima de que provém, podendo variar os seus quantitativos na medida em que, por acção dos reagentes aplicados, eles se tornam solúveis, sendo eliminados com os outros componentes não celulósicos.

As análises feitas em pastas preparadas por vários métodos e a partir de diversas matérias-primas, mostram que os conteúdos em cinzas não só são variáveis quantitativa como qualitativamente. No primeiro aspecto podem dosear-se teores que ultrapassam os doseados no material que lhes deu origem, no segundo ser detectada a presença de elementos não existentes na matéria-prima celulósica. Também, com excepção da sílica, alguns elementos variam de forma não correlacionada com o seu conteúdo na matéria-prima original. Devem-se estas anomalias aos reagentes químicos aplicados e ainda aos que derivam da corrosão do equipamento usado nalgumas operações do fabrico, incompletamente eliminados nas operações de lavagem. A qualidade e pureza das águas de lavagem sabe-se ser um factor que muito importa considerar no estudo dos elementos residuais das pastas celulósicas. Cita-se ainda a afinidade de certas pastas (pelo sulfato) para fixação de determinados catiões ( $\text{Cu}^{++}$ ) que derivam dos materiais usados nas instalações fabris.

Todos estes factores podem explicar a frequente ausência de correlações entre os teores em sais minerais das matérias-primas e os das pastas resultantes.

No Laboratório de Tecnologia Florestal procedeu-se a uma série de análises dos componentes minerais de pastas preparadas pelo sulfato a partir de amostras de *Eucalyptus globulus* e *E. saligna*, tendo sido usados digestores de capacidades e de materiais diferentes. Quer para a dissolução dos reagentes quer para a lavagem e formação da folha de ensaio recorreu-se a água de proveniências diversas nomeadamente a água destilada.

Os resultados obtidos foram comparados entre si e também confrontados com os resultantes da análise de pastas industriais.

Como conclusões imediatas, verificámos que, embora o teor em cinzas totais se não afastasse muito de ensaio para ensaio, a composição mineral dessas cinzas era notavelmente afectada, reflectindo a influência de dois grupos de factores: composição da matéria-prima original transformada em pasta e técnica de fabricação adoptada, tendo marcada importância a metodologia seguida nas operações que se processam até à formação da folha de amostra.

Relativamente a este último interveniente, é de realçar as discrepâncias entre pastas preparadas por métodos laboratoriais e as de origem industrial, tornando-se impraticável qualquer extrapolação.

Salienta-se a necessidade de realizar estudos que contribuam para uma normalização aceitável dos métodos laboratoriais de operação, tomando em conta não só o equipamento como as técnicas de lavagem e subsequentes tratamentos aplicados, de modo a obterem-se amostras de características significativas.

## R E S U M E

### **Les résidus minéraux dans les pâtes cellulosiques au sulfate. Contribution à l'étude de l'influence des techniques de laboratoire sur la présence d'éléments minéraux dans les pâtes au sulfate d'eucalyptus**

En principe, une pâte cellulosique ne devrait contenir que des substances minérales provenant de la matière fibreuse qui l'a produite. Toutes les variations sont quantitatives, pouvant être dues à sa solubilisation par les réactifs employés comme délignifiants.

Des analyses, qui ont été faites sur des pâtes préparées par des méthodes différentes et à partir de différents matériaux, ont démontré que les teneurs en cendres peuvent subir des variations non seulement quantitatives comme qualitatives par rapport aux teneurs présentés par les matières premières originales.

De telles anomalies sont attribuables aux réactifs utilisés pour l'isolement de la cellulose aussi bien qu'à la corrosion des métaux employés dans l'ensemble du matériel industriel. Des substances étrangères restent donc associées aux fibres, après l'opération de lavage des pâtes.

Les eaux utilisées dans cette dernière opération constituent elles mêmes, par sa impureté normale, un facteur en plus à considérer dans l'étude du résidu mineral des pâtes.

Au Laboratoire de Technologie Forestière de l'I. S. A. on a procédé à toute une série d'analyses pour la détermination des constituants minéraux de pâtes au sulfate, préparées à partir d'échantillons de bois d'*Eucalyptus globulus* et d'*E. saligna*. Pour ces essais on a fait recours à des lessiveurs fabriqués avec différents matériaux et ayant des capacités variables. On a utilisé aussi, soit pour les opérations de lavage, soit pour la mise en feuille d'essai, des eaux de différentes provenances aussi bien que de l'eau distillée.

Les résultats obtenus ont été comparés entre eux et aussi avec ceux qui on a obtenu par l'analyse de quelques pâtes industrielles.

Comme résultat immédiat de ce jugement, les auteurs ont vérifié que les teneurs en cendres totales, pour la même essence, ne changeait pas beaucoup selon l'essai. D'autre part les composants minéraux sont notamment influencés par les appareils utilisés et par la qualité de l'eau employée dans les différentes opérations.

Les A.A. ont conclu que les déterminants de la teneur en cendres des pâtes et de sa composition sont attribuables aux deux facteurs principaux suivants: la composition même de la matière première utilisée et la méthode suivie dans sa préparation.

En ce qui concerne la nature des constituants minéraux, les essais en laboratoire, étant très influençables par l'appareillage et la méthode opératoire, exigent, pour rendre possible des extrapolations valables, qu'ont se borne à une normalisation très minutieuse, voir spécifique, des appareils utilisés et des modes opératoires.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1 — FREITAS, M. C.; OLIVEIRA, J. S. — A madeira de Umbila de Moçambique — Contribuição para o seu conhecimento. *Rev. Ciências Agronómicas (Lourenço Marques)*, Vol. I, Série A, 1968, pág. 197-236.
- 2 — FREITAS, M. C.; OLIVEIRA, J. S. — Le bois de «Chanfuta» (*Afzelia cuanzensis* Welw.) du Mozambique. *Rev. Ciências Agronómicas (Lourenço Marques)*, Vol. 2 (2), Série B, 1969.
- 3 — FREITAS, M. C.; OLIVEIRA, J. S. — «Eucalyptus da Namaachas». *Rev. Ciências Agronómicas (Lourenço Marques)*, Vol. 3 (2), Série B, 1970, pág. 1-230.



- 4 — GRANT, Julius — A Laboratory hand book of pulp and paper manufacture. Londres, 1944.
- 5 — HAWLEY, L. F.; WISE, L. E. — La chimie du bois. Ed. Dunod — Paris, 1931.
- 6 — ISTAS, J. R.; RAEKELBOOM, E. L. — Étude biometrique, chimique et papetière de quelques essences feuillues en provenance de l'Arboretum. Pub. 5 — IRCMA — Tervuren (Belgica) 1970.
- 7 — OLIVEIRA, J. S.; SOUSA, O. C. — Análise química de madeiras tropicais. *Rev. Ciências Agronómicas (Lourenço Marques)*, Vol. 4 (3), Série B, pág. 1-32, 1971.
- 8 — SAMPAIO FRANCO, J. — Sur l'aptitude de quelques bois africains à l'employ dans les travaux maritimes et a la construction navale. *Memórias. L.N. E.C. N.º 243* — Lisboa.
- 9 — SAVARD, J.; NICOLLE, J.; ANDRÉ, A. M. — Analyse chimique des bois tropicaux. Centre Technique Forestier Tropical — Nogent-sur-Marne, 1959.
- 10 — SEABRA, L. S. V. de; FERREIRINHA, M. P. — Contribution à l'étude technologique des Eucalyptus cultivés au Portugal. *Estudos e Informação D. G. S. F. A. n.º 136 — E/3* — Lisboa, 1960.
- 11 — TAPPI — Testing methods, recommended practices, specifications of the technical Association of the Pulp and Paper Industry. New York — N.Y. — U.S.A. 1945.