



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE COZIMENTO  
SOBRE A ESTRUTURA DA LENHINA E A  
BRANQUEABILIDADE DA PASTA KRAFT  
DE *Pinus pinaster***

*Cecília de Melo Correia Baptista*

Tese submetida para obtenção do grau de Doutor no ramo de Química

Orientação científica da Prof. Doutora Ana Paula Coelho Duarte

2006



*À memória dos meus pais, Joaquim e Beatriz*

“Pulping must be understood as the art of lignin removal  
from woody plant tissues”

*Wolfgang G. Glasser*

## AGRADECIMENTOS

Todos os trabalhos desta natureza, que se executam durante um período alargado e se debruçam sobre diferentes matérias, são executados com a colaboração preciosa de um conjunto de pessoas que rodeiam o executante. Este é, pois, o espaço privilegiado para a todos dirigir uma palavra de agradecimento.

Em primeiro lugar quero agradecer à minha orientadora e amiga Prof. Doutora Ana Paula Duarte, pela aceitação desta tarefa, que seria sempre executada a tempo parcial, por todo o apoio científico e pelas horas de cansaço passadas a escrever alguns artigos, nascidos deste trabalho, e bem assim, pelo modo excepcional como me integrou no seu ambiente familiar.

À Universidade da Beira Interior, na pessoa do seu Magnífico Reitor, Prof. Doutor Santos Silva, pelo acolhimento que me proporcionou e pela confiança no meu trabalho.

Ao Instituto Politécnico de Tomar, nomeadamente à Escola Superior de Tecnologia, na pessoa do seu Director, Doutor Luís Merca, pelo incentivo em levar ao fim a dupla tarefa de realizar o doutoramento, em simultâneo com todas as actividades lectivas normais durante vários anos consecutivos. Ao departamento de Engenharia Química e do Ambiente onde lecciono, pela possibilidade de realização de alguns ensaios nas fases iniciais e pela ajuda pontual dos seus técnicos.

A todo o Departamento de Ciência e Tecnologia do Papel, onde realizei a maior parte do trabalho experimental, pela ajuda prestada e pelo carinho com que sempre me receberam. Ao Prof. Doutor Rogério Simões pela cooperação laboratorial e pelas discussões científicas no final de alguns dias de trabalho. A todos os colegas investigadores com quem trabalhei em simultâneo, pelo espírito de equipa e agradável partilha do espaço. Gostaria de dar um destaque especial à Anabela, à Carla, à Isabel e à Sónia pela amizade, camaradagem e conclusão de alguns trabalhos aquando das minhas constantes deslocações Covilhã - Tomar. À D<sup>ra</sup> Cristina Gil pelo encorajamento e ajuda, sobretudo na realização dos ensaios de GC/MS, mesmo nos momentos em que algo corria menos bem e era necessário proceder, por exemplo, à substituição do filamento da fonte. À Ana, à Mila e à Paulita, colegas e amigas desde o tempo do mestrado, um agradecimento especial pela atenção, interesse e apoio logístico dedicado.

Ao Doutor Naceur Belgacem pelas ideias novas, contributos incontestáveis para o trabalho, disponibilidade para esclarecimentos e pelo incentivo constante. À sua esposa

Emmanuelle, bibliotecária na Ecole Française de Papeterie de Grenoble, pelo apreço, amizade e ajuda eficiente na pesquisa bibliográfica aí efectuada.

À Doutora Danielle Robert, pela sua ajuda imprescindível na realização dos ensaios de espectroscopia de RMN do  $^{13}\text{C}$ , pelos esclarecimentos científicos e pela amizade que me dispensou em todos os encontros, quer em Grenoble, quer na Covilhã.

Ao Doutor Lachenal, pela cedência do equipamento para a realização dos cozimentos em reactor de fluxo contínuo e ao Doutor Jonhatan George pelo acompanhamento nos meus dias de trabalho na École Française de Papeterie de Grenoble.

Ao Departamento de Química, onde também foram realizados alguns ensaios, pelo apoio que sempre encontrei nos seus recursos humanos e materiais. Cabe aqui um agradecimento particular ao Dr. Luís Matias pela ajuda na realização dos espectros FTIR.

Ao Doutor Adilson Gonçalves da Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Brasil, pela colaboração nos estudos de PCA, nascida espontaneamente durante o 11º ISWPC.

À Prof. Doutora Helena Pereira, ao Doutor José Carlos Rodrigues do Instituto Superior de Agronomia e à Mestre Ana Maria Alves pela participação nos ensaios de pirólise analítica.

Ao Doutor Mário Tavares, pelo estímulo e pelos contactos cedidos, que permitiram obter os troncos de *Pinus pinaster* e de *Pinus sylvestris* na Direcção Geral das Florestas, em Manteigas, através da Eng<sup>a</sup> Cláudia Salgueiro.

À Portucel Tejo pela cedência da madeira (rodela e estilha) para os cozimentos e, também, de vários fardos de pasta crua para os ensaios de branqueamento, alguns realizados na instalação piloto do Centre Technique du Papier, em Grenoble.

Um agradecimento particular à minha amiga e colega Natércia Santos, que me ajudou no trabalho experimental, na leitura de revisão do manuscrito e com quem partilhei em Tomar, semana após semana, as dúvidas, as experiências e os novos resultados.

Ao meu marido Luís e à minha filha Inês, que muito me acompanharam neste percurso de ensaios e estudo, que sentiram as minhas ausências repetidas, aceitaram o meu cansaço e que nunca me deixaram pensar em desistir.

## RESUMO

Este trabalho pretende contribuir para aumentar o conhecimento acerca das particularidades da pasta kraft crua de *Pinus pinaster* que é vista como sendo pouco competitiva com as suas congéneres do Norte da Europa, nomeadamente pela sua coloração mais escura. Os objectivos principais foram o estudo da estrutura da lenhina residual das pastas e da sua relação com o factor de reflectância das pastas e o estudo da aptidão das pastas cruas à deslenhificação com oxigénio e ao branqueamento.

O trabalho foi dividido em 3 fases:

1. Influência do grau de deslenhificação na estrutura da lenhina residual e na coloração das pastas cruas.
2. Influência do processo de cozimento na estrutura da lenhina residual e na coloração das pastas cruas.
3. Branqueabilidade das pastas cruas e seu comportamento ao nível da aptidão à deslenhificação com oxigénio e face a diferentes sequências de branqueamento, nomeadamente ECF, TCF e ECF-light (ensaios às escalas laboratorial e piloto).

As lenhinas residuais foram isoladas por hidrólise ácida em meio orgânico e as dissolvidas foram isoladas por precipitação do licor negro, em meio ácido. Foram caracterizadas por análise elementar, oxidação pelo permanganato com análise dos fragmentos oxidados por GC/MS, pirólise analítica, espectroscopia RMN do <sup>13</sup>C e espectroscopia FTIR/PCA. Avaliou-se a contaminação em açúcares residuais por HPLC após hidrólise com TFA.

Concluiu-se que, à medida que prossegue a deslenhificação, se acentua a falta de selectividade do processo kraft e aumenta o grau de condensação da lenhina, traduzido pela diminuição do factor de reflectância das pastas. Este processo influencia a estrutura da lenhina, nomeadamente a degradação da cadeia lateral, o conteúdo em grupos hidroxilo e em unidades condensadas.

Ao comparar as pastas convencionais de *P. pinaster* e de *P. sylvestris*, verificou-se que as diferenças parecem dever-se à estrutura das lenhinas nativas.

A coloração da pasta é influenciada pela estrutura da lenhina e pelo conteúdo em compostos extractáveis.

A presença de surfactantes como aditivos de cozimento melhorou o processo de deslenhificação. Com esta tecnologia podem produzir-se pastas com índice Kappa mais baixo, melhor viscosidade intrínseca e factor de reflectância similar ao da pasta de pinheiro

silvestre. Nestes cozimentos existe uma melhor penetração e difusão do licor e um uso mais eficiente dos reagentes de cozimento. A branqueabilidade não foi melhorada pelo uso de surfactantes. Contudo, esta modificação processual possibilitou a diminuição da quantidade de reagentes de branqueamento necessária, o que é interessante para a indústria, tanto do ponto de vista ambiental, como económico.

Na deslenhificação com oxigénio, a pasta FTR alcançou o maior nível de deslenhificação final. As pastas produzidas na presença de surfactantes mostraram piores comportamentos do que a pasta kraft convencional. Este processo exibiu a menor despolimerização da celulose, a melhor selectividade do processo O1O2 e o maior incremento global do factor de reflectância.

Os processos de branqueamento ECF e ECF-*light* produziram pastas idênticas quanto ao grau de brancura final (88% ISO) e às propriedades físico-mecânicas. A sequência ECF-*light* originou efluentes com COD superior, facto contrabalançado pelo teor significativamente inferior de AOX gerados. Assim, a pasta kraft de *Pinus pinaster* pode ser facilmente branqueada para utilização integrada. Contudo, a escolha do processo de branqueamento a utilizar deverá ser ponderada, quer em termos de metodologia de produção e suas implicações ambientais e económicas, quer quanto à utilização final da pasta.

## **PALAVRAS-CHAVE**

*Pinus pinaster*, cozimento kraft, lenhina residual, factor de reflectância, cor das pastas, branqueabilidade, deslenhificação com oxigénio, branqueamento ECF, TCF e ECF-*light*.



## ABSTRACT

The aim of this work is to enlarge the knowledge about the characteristics of *Pinus pinaster's* unbleached kraft pulps, which seems to have poor properties when compared with other softwood pulps from species of Northern Europe, namely its darker colour. The main objectives were the study of residual lignin structure and its relationship with the unbleached pulp's reflectance factor and the evaluation of pulp's bleachability and behaviour in oxygen delignification.

The research was accomplished following three approaches:

1. Influence of the delignification degree on the residual lignin structure and on the colour of unbleached pulp.
2. Influence of cooking process on the residual lignin structure and on the colour of unbleached pulp.
3. Behaviour of unbleached pulps in oxygen delignification, bleaching aptitude and response to different bleaching sequences, namely ECF, TCF and ECF-light (laboratory and pilot trials).

The residual lignins were isolated by acidolysis and the kraft ones were isolated by acid precipitation from the black liquor. The lignin samples were characterised by elemental analysis, permanganate oxidation, analytical pyrolysis, <sup>13</sup>C NMR spectroscopy and FTIR/PCA analysis. The carbohydrate content of residual lignin samples was determined by HPLC after TFA hydrolysis.

It was concluded that the extent of kraft delignification promotes a lack of selectivity and improves the lignin condensation degree, which gives rise to a decrease in the pulp's reflectance factor. The kraft process influences the lignin structure, namely the lateral chain degradation and the content of hydroxyl groups and condensed units.

The comparison between the conventional batch pulps of *Pinus pinaster* and *Pinus sylvestris* showed some differences which could be attributed to the diversity of the corresponding native lignin structures.

The pulp colour is influenced by the lignin structure and also by the extractives content.

The presence of surfactants as cooking additives improved the delignification process. With this technology it can be produced unbleached pulp with lower Kappa number, higher viscosity and higher reflectance factor, similar to the reflectance factor of *Pinus sylvestris* pulp. This fact seems to arise from a better liquor penetration, easier diffusion

and a more efficient use of cooking chemicals. The use of surfactants didn't improve the pulp bleachability, but this treatment gave rise to a decrease in the bleaching chemical needs, which is economically and environmentally profitable to the pulp industry.

In oxygen delignification, the FTR pulp exhibited the higher delignification level. The pulps produced in the presence of surfactants displayed worse behaviour than the conventional kraft sample. The batch pulp of *Pinus pinaster* showed the minor cellulose depolymerization, the best O1O2 process selectivity and the highest reflectance factor increment.

The ECF and ECF-light bleaching sequences gave rise to similar pulps in terms of ISO brightness (88%) and mechanical properties. The latter sequence produced an effluent with higher COD, balanced by a significant lower AOX content. Thus, the *Pinus pinaster* kraft pulp can easily be bleached to an integrated use. However, the choice of the adequate bleaching process must take into account the production methodology and its respective environmental and economical implications, as well as, the pulp's final use.

## **KEYWORDS**

*Pinus pinaster*, kraft cooking, residual lignin, reflectance factor, pulp colour, pulp bleachability, oxygen delignification, ECF, TCF and ECF-light bleaching.

## LISTA GERAL DE ABREVIATURAS

- AOX** - Compostos orgânicos halogenados, do inglês Adsorbable Organic Halides
- BIOTEC** - programa de computador em linguagem FORTRAN, desenvolvido na Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Brasil
- BOD** - Carência bioquímica de oxigênio, do inglês Biochemical Oxygen Demand (também designada por CBO)
- CBO** - Carência bioquímica de oxigênio (também designada por BOD)
- CDS** - Chemical Data System
- CED** - Cuproetilenodiamina
- CERMAV - CNRS** - Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales
- CIE** - Comissão Internacional de Iluminação, do francês Commission Internationale de l'Eclairage
- CIELAB** - Espaço de cor CIE L\*a\*b\*
- COD** - Carência química de oxigênio, do inglês Chemical Oxygen Demand (também designada por CQO)
- CP/MAS** - Espectroscopia de RMN de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico, do inglês Cross Polarization/Magic Angle Spinning
- CQO** - Carência química de oxigênio (também designada por COD)
- CTP** - Centre Technique du Papier
- DCTP-UBI** - Departamento de Ciência e Tecnologia do Papel, da Universidade da Beira Interior
- DEPT** - Técnica de RMN de impulsos múltiplos, do inglês Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
- DFRC** - Derivatization Followed by Reductive Cleavage
- DGRF** - Direcção Geral dos Recursos Florestais
- DRIFT** - Espectro de reflectância difusa no infravermelho, do inglês Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform
- DSC** - Calorimetria diferencial de varrimento, do inglês Differential Scanning Calorimetry
- DTA** - Análise térmica diferencial, do inglês Differential Thermoanalysis
- DTPA** - Ácido dietilenotriaminopentacético
- EB** - EnerBatch Cooking
- ECF** - Branqueamento sem cloro elementar, do inglês Elementary Chlorine Free

**ECF-light** - Branqueamento sem cloro elementar, com uma carga fraca de dióxido de cloro

**EDTA** - Ácido etilenodiaminotetracético

**EFPG** - École Française de Papeterie de Grenoble

**EMCC** - Extended Modified Continuous Cooking

**EPR** - Ressonância electrónica paramagnética, do inglês Electronic Paramagnetic Resonance (também designada por ESR e EMR)

**EQA** - Engenharia Química e do Ambiente

**ESR** - Ressonância de spin electrónico, do inglês Electronic Spin Resonance (também designada por EPR e EMR)

**FAEN** - programa de computador em linguagem FORTRAN, desenvolvido na Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Brasil

**FID** - Detector de ionização de chama, do inglês Flame Ionization Detector

**FTIR** - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy

**FTR** - Reactor de fluxo contínuo, do inglês Flow-Through Reactor

**GC** - Cromatografia gasosa, do inglês Gas Chromatography

**GPC** - Cromatografia de permeação em gel, do inglês Gel Permeation Chromatography, (também designada por SEC)

**HMQC** - Espectroscopia de RMN bidimensional de correlação heteronuclear, do inglês Heteronuclear Multiple Quantum Correlation Spectroscopy

**HPLC** - Cromatografia líquida de elevada resolução, do inglês High Performance Liquid Chromatography

**HPP** - Unidade Hidroxifenilpropano

**HPSEC** - Cromatografia de exclusão molecular de elevada resolução, do inglês High Performance Size Exclusion Chromatography

**IGD** - Inverse Gated Decoupling Sequence

**IICT** - Instituto de Investigação Científica e Tropical

**IK** - Índice Kappa

**IPT** - Instituto Politécnico de Tomar

**ITC** - Isothermal Cooking

**IVL** - Índice de viscosidade limite

**LCC** - Complexo lenhina-polissacárido, do inglês Lignin Carbohydrate Complex

**LHC** - Complexo lenhina-hemiceluloses, do inglês Lignin Hemicelullose Complex

**LPC** - Complexo lenhina-polissacárido, do inglês Lignin Polysaccharide Complex

**LSC** - Lo-solids Cooking

**MCC** - Modified Continuous Cooking

**MS** - Espectrometria de massa, do inglês Mass Spectrometry

**MWL** - Milled Wood Lignin

**PC number** - Post Color Number

**PCA** - Análise de Componentes Principais, do inglês Principal Component Analysis

**PEG** - Poli(etilenoglicol)

**PIB** - Produto Interno Bruto

**PPG** - Poli(propilenoglicol)

**PRAXIS** - Programa de Investigação Científica do Ministério da Ciência e Tecnologia

**PY** - Pirólise Analítica

**QUAT** - Espectro RMN apenas evidenciando os carbonos quaternários

**RBA** - Área relativa ligada, do inglês Relative Bonded Area

**RDH** - Rapid Displacement Heating

**RMN** - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

**RMN 1D** - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear monodimensional

**RMN 2D** - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear bidimensional

**RMN 3D** - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear tridimensional

**SB** - SuperBatch Cooking

**SEC** - Cromatografia de exclusão molecular, do inglês Size Exclusion Chromatography  
(também designada por GPC)

**SPP** - Sector da Pasta e do Papel

**TCF** - Branqueamento totalmente livre de cloro, do inglês Totally Chlorine Free

**TFA** - Ácido Trifluoracético

**TG** - Termogravimetria

**TMAH** - Hidróxido de tetrametilamônio

**TMS** - i) Espectroscopia termomecânica, do inglês Thermomechanical Spectroscopy  
ii) Tetrametilsilano

**TOCSY** - Espectroscopia de RMN bidimensional de correlação homonuclear, do inglês Total Correlation Spectroscopy

**UV-Vis** - Ultravioleta-visível

**UVRR** - Espectroscopia ultravioleta de ressonância Raman, do inglês Ultraviolet Resonance Raman

**VAB** - Valor Acrescentado Bruto

**VLE** - Valor limite de emissão

**WLI** - White Liquor Impregnation

## LISTA DE ABREVIATURAS DAS AMOSTRAS ESTUDADAS

$\eta_T$  - Rendimento total do processo

**BR** - Pasta kraft crua obtida em reactor *batch*, com o factor H de 1800

**BRps** - Cozimento kraft convencional de *Pinus sylvestris* e respectiva pasta crua

**BRsur** - Cozimento kraft realizado na presença de surfactante (poli(etilenoglicol) 1000, 25%) e respectiva pasta crua

**BRsur1** - Cozimento kraft realizado na presença de surfactante (copolímero poli(propilenoglicol)-poli(etilenoglicol) 1100, 4%) e respectiva pasta crua

**BRsur2** - Cozimento kraft realizado na presença de surfactante (poli(etilenoglicol) 1000, 4%), e respectiva pasta crua

**BRsur3** - Cozimento kraft realizado na presença de surfactante (poli(oxietileno100 esteariléter), 1%) e respectiva pasta crua

**BRsur4** - Cozimento kraft realizado na presença de surfactante (poli(etilenoglicol) 1000, 0,1%) e respectiva pasta crua

**BRsur5** - Cozimento kraft realizado na presença de surfactante (poli(etilenoglicol) 1000, 25%) e respectiva pasta crua

**BRx** - Cozimento kraft em reactor *batch* e respectiva pasta crua, onde x designa o factor H, nomeadamente BR100, BR400, BR600, BR800, BR1000, BR1200, BR1400, BR1800, BR2000, BR2600, BR3400, BR5000 e BR8000

**BRxh** - Pasta kraft crua produzida no cozimento com o factor H de x, após hidrólise ácida, nomeadamente BR400h, BR600h, BR1000h, BR1800h, BR5000h e BR8000h

**D** - Eficácia da deslenhificação

**E1** - Cozimento kraft de estilhas pré-extraídas com éter dietílico, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**E2** - Cozimento kraft de estilhas pré-extraídas com diclorometano, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**E3** - Cozimento kraft de estilhas pré-extraídas com etanol/tolueno, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**E4** - Cozimento kraft de estilhas pré-extraídas com acetona, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**E5** - Cozimento kraft de estilhas pré-extraídas com a sequência de solventes éter dietílico, diclorometano, etanol/tolueno e acetona, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**E6** - Cozimento kraft de estilhas pré-extraídas com dimetilacetamida, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**E7** - Cozimento kraft de estilhas pré-extraídas com dimetilformamida, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**E8** - Cozimento kraft de estilhas pré-extraídas com piridina, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**E9** - Cozimento kraft de estilhas pré-extraídas com nitrometano, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**E10** - Cozimento kraft de estilhas pré-extraídas com a sequência de solventes diclorometano, etanol/tolueno, acetona e nitrometano, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**Ext** - Teor de extractáveis da madeira

**FTR** - Pasta kraft crua obtida em reactor de fluxo contínuo, na EFPG

**I** - Pasta kraft crua de *Pinus pinaster* produzida industrialmente

**I1** - Lenhina dissolvida do cozimento *batch*, isolada com um factor H de 85

**I2** - Lenhina dissolvida do cozimento *batch*, isolada com um factor H de 950

**I3** - Lenhina dissolvida do cozimento *batch*, isolada com um factor H de 1830

**L1** - Lenhina dissolvida do cozimento de fluxo contínuo, isolada com um factor H de 60

**L2** - Lenhina dissolvida do cozimento de fluxo contínuo, isolada com um factor H de 950

**L3** - Lenhina dissolvida do cozimento de fluxo contínuo, isolada com um factor H de 1820

**LD** - Lenhina dissolvida do licor negro do cozimento kraft

**LD-BR** - Lenhina dissolvida do cozimento kraft em reactor *batch*

**LD-BRps** - Lenhina dissolvida do cozimento kraft de *P. sylvestris* em reactor *batch*

**LD-BRsur** - Lenhina dissolvida do cozimento kraft com surfactante em reactor *batch*

**LD-FTR** - Lenhina dissolvida do cozimento kraft em reactor de fluxo contínuo

**LDx** - Lenhina dissolvida dos licores negros do cozimento kraft realizado com o factor H de x, nomeadamente LD100, LD400, LD600, LD1000, LD1800, LD5000 e LD8000

**LR** - Lenhina residual da pasta kraft crua

**LR-BR** - Lenhina residual da pasta kraft crua obtida em reactor *batch*

**LR-BRps** - Lenhina residual da pasta kraft crua de *P. sylvestris* obtida em reactor *batch*

**LR-BRsur** - Lenhina residual da pasta kraft crua obtida em reactor *batch*, com surfactante

**LR-FTR** - Lenhina residual da pasta kraft crua obtida em reactor de fluxo contínuo

**LR-I** - Lenhina residual da pasta kraft crua industrial

**Lrp** - Teor de lenhina remanescente na pasta



**LRx** - Lenhina residual da pasta kraft crua obtida com o factor H de x, nomeadamente LR100, LR400, LR600, LR1000, LR1800, LR5000 e LR8000

**LT** - Lenhina total da madeira

**Lx** - Lenhina isolada do cozimento kraft realizado com o factor H de x, nomeadamente L100, L400, L600, L1000, L1800, L5000 e L8000

**MWLh** - Milled Wood Lignin após hidrólise ácida

**NFTR** - Pasta kraft crua obtida em reactor de fluxo contínuo, no DCTP-UBI

**PT** - Cozimento kraft de estilhas submetidas a pré-tratamento com tampão alcalino e respectiva pasta crua

**PT1** - Cozimento kraft de estilhas submetidas a pré-tratamento ácido, pH=5, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**PT2** - Cozimento kraft de estilhas submetidas a pré-tratamento básico, pH=9, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**PT3** - Cozimento kraft de estilhas submetidas a pré-tratamento com tampão bórax, pH=9, 24h, 25°C, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**PT4** - Cozimento kraft de estilhas submetidas a pré-tratamento com tampão bórax, pH=9, 24h, 50°C, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**PT5** - Cozimento kraft de estilhas submetidas a pré-tratamento com tampão bórax, pH=9, 60h, 25°C, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**PT6** - Cozimento kraft de estilhas submetidas a pré-tratamento com tampão bórax, pH=9, 60h, 50°C, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**R** - Cozimento kraft convencional usado como referência e realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**S1** - Cozimento kraft na presença de poli(etilenoglicol) 1000, 4%, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**S2** - Cozimento kraft na presença de poli(etilenoglicol) 1100, 4%, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**S3** - Cozimento kraft na presença de poli(oxietileno 100 esteariléter), 1%, realizado em mini-digestor e respectiva pasta crua

**TLD** - Teor de lenhina dissolvida

**TLR** - Teor de lenhina residual da pasta

**TPD** - Teor de polissacáridos dissolvidos

**TPR** - Teor de polissacáridos residuais

# ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| INTRODUÇÃO GERAL.....  | 1  |
| PARTE I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....  | 5  |
| 1 - O PINHEIRO BRAVO .....   | 5  |
| 1.1 - Características da árvore.....   | 5  |
| 1.2 - Características do lenho e aplicações industriais .....                  | 6  |
| 1.3 - O pinheiro bravo no contexto da floresta portuguesa.....                 | 7  |
| 1.4 - A importância do pinheiro bravo no sector papelero nacional .....        | 11 |
| 2 - ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA .....                            | 13 |
| 2.1 - Introdução.....  | 13 |
| 2.2 - Estrutura .....  | 14 |
| 2.3 - Composição química .....   | 15 |
| 2.3.1 - Celulose.....  | 15 |
| 2.3.2 - Hemiceluloses .....  | 18 |
| 2.3.3 - Lenhina .....  | 20 |
| 2.3.3.1 - Ligações lenhina - polissacárido.....                                | 25 |
| 2.3.4 - Compostos extractáveis .....   | 27 |
| 2.4 - Ultra-estrutura da fibra e distribuição dos constituintes químicos ..... | 32 |
| 3 - COZIMENTO KRAFT .....  | 35 |
| 3.1 - Introdução.....  | 35 |
| 3.2 - Aspectos gerais do processo.....   | 36 |
| 3.3 - Licores de cozimento.....  | 39 |
| 3.4 - Reacções ocorridas durante o cozimento .....                             | 40 |
| 3.4.1 - Reacções da lenhina .....  | 40 |
| 3.4.1.1 - Reacções de deslenhificação .....                                    | 41 |
| 3.4.1.2 - Reacções de condensação.....   | 45 |
| 3.4.2 - Reacções dos polissacáridos.....                                       | 48 |
| 3.4.3 - Formação de cromóforos .....   | 51 |
| 3.5 - Cinética da reacção .....  | 54 |
| 3.6 - Cozimentos modificados .....   | 54 |
| 3.7 - Cozimentos em reactor de fluxo contínuo .....                            | 57 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.8 - Características ópticas das pastas: brancura e cor .....                    | 59  |
| 4 - O BRANQUEAMENTO DAS PASTAS.....   | 65  |
| 4.1 - Introdução.....   | 65  |
| 4.2 - Branqueabilidade das pastas.....  | 66  |
| 4.3 - Reagentes e sequências de branqueamento .....                               | 68  |
| 4.4 - Deslenhificação com oxigénio.....   | 71  |
| 4.5 - Alterações das propriedades ópticas das pastas .....                        | 76  |
| 5 - ANÁLISE ESTRUTURAL DA LENHINA.....  | 81  |
| 5.1 - Introdução.....   | 81  |
| 5.2 - Isolamento.....   | 81  |
| 5.3 - Análise estrutural.....   | 83  |
| 5.3.1 - Métodos de caracterização no estado sólido .....                          | 85  |
| 5.3.1.1 - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ...  | 85  |
| 5.3.1.2 - Pirólise Analítica .....  | 89  |
| 5.3.2 - Métodos de caracterização em solução .....                                | 91  |
| 5.3.2.1 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do <sup>13</sup> C..... | 91  |
| 5.3.2.2 - Oxidação pelo permanganato de potássio .....                            | 93  |
| PARTE II - MATERIAIS E MÉTODOS.....   | 97  |
| 1 - MATÉRIA-PRIMA .....   | 97  |
| 1.1 - Espécies, formas e dimensões .....  | 97  |
| 1.2 - Caracterização analítica .....  | 97  |
| 1.2.1 - Caracterização da cor original.....                                       | 97  |
| 1.2.2 - Caracterização química.....   | 98  |
| 1.2.2.1 - Obtenção da serradura .....   | 98  |
| 1.2.2.2 - Extracção da serradura.....   | 99  |
| 1.2.2.3 - Determinação do teor de humidade.....                                   | 100 |
| 1.2.2.4 - Determinação do teor de extractáveis.....                               | 100 |
| 1.2.2.5 - Determinação do teor de cinzas .....                                    | 101 |
| 1.2.2.6 - Determinação do teor de lenhina.....                                    | 101 |
| 1.2.2.6.1 - Lenhina insolúvel .....   | 101 |
| 1.2.2.6.2 - Lenhina solúvel.....  | 102 |
| 1.2.2.6.3 - Lenhina total.....  | 103 |
| 1.2.2.7 - Determinação do teor de holocelulose.....                               | 103 |

|   |     |
|---|-----|
| 1.2.2.8 - Determinação do teor de celulose.....   | 105 |
| 2 - OBTENÇÃO DAS PASTAS CRUAS .....   | 107 |
| 2.1 - Preparação dos licores de cozimento.....  | 107 |
| 2.2 - Cozimentos kraft convencionais em reactor descontínuo .....   | 107 |
| 2.3 - Cozimentos kraft modificados.....   | 108 |
| 2.3.1 - Cozimentos kraft com adição de surfactantes.....  | 108 |
| 2.3.2 - Cozimentos kraft com estilhas pré-extraídas.....  | 110 |
| 2.3.3 - Cozimento em reactor de fluxo contínuo.....   | 111 |
| 2.3.4 - Lavagem das pastas .....  | 113 |
| 2.3.5 - Caracterização dos licores negros .....   | 113 |
| 2.4 - Caracterização das pastas.....  | 113 |
| 2.4.1 - Determinação do teor de matéria seca .....  | 113 |
| 2.4.2 - Determinação do índice Kappa .....  | 114 |
| 2.4.3 - Determinação da viscosidade da pasta e cálculo do grau de polimerização<br>médio da celulose.....                                   | 114 |
| 2.4.4 - Obtenção de folhas.....   | 115 |
| 2.4.5 - Determinação de algumas características ópticas das pastas: brancura e cor  | 115 |
| 3 - MÉTODOS DE ANÁLISE ESTRUTURAL DA LENHINA .....  | 119 |
| 3.1 - Isolamento da lenhina da madeira - "Milled Wood Lignin" .....   | 119 |
| 3.1.1 - Preparação da serradura .....   | 119 |
| 3.1.2 - Moagem em húmido.....   | 119 |
| 3.1.3 - Extracção e purificação da lenhina.....   | 120 |
| 3.1.4 - Hidrólise ácida da MWL .....  | 120 |
| 3.2 - Isolamento da lenhina dissolvida no licor negro .....   | 120 |
| 3.3 - Isolamento da lenhina residual das pastas .....   | 121 |
| 3.4 - Análise elementar da lenhina.....   | 122 |
| 3.5 - Determinação dos açúcares residuais da lenhina .....  | 122 |
| 3.6 - Análise por Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier<br>(FTIR) e análise de componentes principais (PCA) ..... | 126 |
| 3.7 - Oxidação com permanganato de potássio .....   | 126 |
| 3.8 - Análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear do carbono 13 (RMN<br>do <sup>13</sup> C).....                            | 130 |
| 3.8.1 - Acetilação da lenhina.....  | 131 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.9 - Pirólise analítica .....  | 132 |
| 4 - BRANQUEABILIDADE, DESLENHIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO E<br>BRANQUEAMENTO DAS PASTAS..... | 133 |
| 4.1 - Branqueabilidade das pastas.....  | 133 |
| 4.1.1 - Preparação e doseamento do dióxido de cloro .....                             | 133 |
| 4.1.2 - Realização das etapas D e E .....   | 134 |
| 4.1.3 - Doseamento dos teores residuais dos agentes de branqueamento .....            | 134 |
| 4.1.3.1 - Doseamento do dióxido de cloro residual.....                                | 134 |
| 4.1.3.2 - Doseamento do hidróxido de sódio residual .....                             | 135 |
| 4.2 - Deslenhificação com oxigênio.....   | 135 |
| 4.3 - Branqueamentos ECF, TCF e ECF- <i>light</i> .....                               | 136 |
| 4.3.1 - Branqueamentos à escala laboratorial .....                                    | 136 |
| 4.3.1.1 - Realização das diversas sequências.....                                     | 136 |
| 4.3.1.2 - Doseamento dos químicos residuais (peróxido de hidrogênio e ozono) .        | 137 |
| 4.3.1.3 - Caracterização das pastas .....   | 138 |
| 4.3.2 - Branqueamentos à escala piloto .....  | 138 |
| 4.3.2.1 - Realização das sequências .....   | 138 |
| 4.3.2.2 - Caracterização das pastas, dos papéis e das fibras .....                    | 141 |
| 4.3.2.3 - Caracterização dos efluentes .....  | 142 |
| PARTE III - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....  | 143 |
| 1 - INTRODUÇÃO .....  | 143 |
| 2 - CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA DE <i>PINUS PINASTER</i> .....                          | 149 |
| 2.1 - Caracterização química da madeira.....  | 149 |
| 2.2 - Caracterização da cor original da madeira .....                                 | 151 |
| 2.3 - Conclusões parciais .....   | 154 |
| 3 - INFLUÊNCIA DO GRAU DE DESLENHIFICAÇÃO SOBRE A ESTRUTURA DA<br>LENHINA .....       | 157 |
| 3.1 - Introdução.....   | 157 |
| 3.2 - Caracterização dos cozimentos.....  | 158 |
| 3.3 - Caracterização das pastas cruas.....  | 168 |
| 3.3.1 - Caracterização química.....   | 168 |
| 3.3.2 - Caracterização da cor .....   | 170 |
| 3.4 - Isolamento da lenhina .....   | 182 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.5 - Caracterização estrutural das lenhinas.....   | 184 |
| 3.5.1 - Análise elementar.....  | 184 |
| 3.5.2 - Teor de açúcares residuais nas amostras de lenhinas.....  | 186 |
| 3.5.3 - Oxidação pelo permanganato de potássio.....   | 192 |
| 3.5.4 - Pirólise analítica .....  | 201 |
| 3.5.5 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do <sup>13</sup> C.....   | 214 |
| 3.5.6 Caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de<br>Fourier (FTIR) e análise de componentes principais (PCA)..... | 230 |
| 3.5.6.1 - Análise qualitativa e semi-quantitativa por FTIR .....  | 230 |
| 3.5.6.2 - Análise PCA dos espectros FTIR .....  | 238 |
| 3.6 - Conclusões parciais.....  | 247 |
| 4 - INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE COZIMENTO SOBRE A ESTRUTURA DA<br>LENHINA .....   | 252 |
| 4.1 - Introdução .....  | 252 |
| 4.2 - Cozimentos kraft convencionais realizados em diferentes tipos de reactores .....  | 254 |
| 4.3 - Cozimentos kraft modificados .....  | 255 |
| 4.3.1 - Estudos preliminares em mini-digestores .....   | 255 |
| 4.3.1.1 - Cozimentos usando estilhas pré-extraídas.....   | 255 |
| 4.3.1.1.1 - Cozimentos após extracção das estilhas com solventes orgânicos.....   | 260 |
| 4.3.1.1.2. - Cozimentos realizados com estilhas pré-tratadas com soluções<br>inorgânicas.....   | 263 |
| 4.3.1.2 - Cozimentos kraft realizados na presença de surfactantes como aditivos de<br>cozimento .....   | 265 |
| 4.3.2 - Cozimentos modificados em digestor <i>batch</i> .....   | 271 |
| 4.4 - Cozimento de referência a partir de <i>Pinus sylvestris</i> .....   | 274 |
| 4.5 - Análise comparativa das pastas cruas.....   | 277 |
| 4.6 - Isolamento da lenhina residual .....  | 283 |
| 4.7 - Caracterização estrutural das lenhinas obtidas através de diferentes processos de<br>cozimento.....                                     | 285 |
| 4.7.1 - Análise elementar.....  | 285 |
| 4.7.2 - Teor de açúcares residuais.....   | 287 |
| 4.7.3 - Oxidação pelo permanganato de potássio.....   | 290 |
| 4.7.4 - Pirólise analítica .....  | 295 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.7.5 - Espectroscopia de RMN do <sup>13</sup> C .....  | 303 |
| 4.7.6 - Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise de componentes principais (PCA) .....    | 315 |
| 4.7.6.1 - Análise por FTIR .....  | 315 |
| 4.7.6.2 - Análise PCA .....   | 324 |
| 4.7.7 - Estudo comparativo das lenhinas kraft resultantes dos processos <i>batch</i> e FTR, ao longo da deslenhificação. .... | 329 |
| 4.8 - Conclusões parciais .....   | 335 |
| 5 - COMPORTAMENTO DAS PASTAS CRUAS FACE À DESLENHIFICAÇÃO COM OXIGÉNIO E AO BRANQUEAMENTO .....                               | 342 |
| 5.1 - Introdução .....  | 342 |
| 5.2 - Estudo da branqueabilidade das pastas .....   | 345 |
| 5.2.1 - Branqueabilidade das pastas obtidas com madeira pré-tratada .....   | 345 |
| 5.2.2 - Branqueabilidade das pastas obtidas com adição de surfactantes .....  | 348 |
| 5.2.3 - Branqueabilidade das pastas produzidas pelos diferentes processos de cozimento .....                                  | 350 |
| 5.3 - Estudo da deslenhificação com oxigénio .....  | 353 |
| 5.3.1 - Optimização do estágio de deslenhificação com oxigénio .....  | 353 |
| 5.3.2 - Deslenhificação com oxigénio das pastas com diferentes factores H .....   | 355 |
| 5.3.3 - Deslenhificação com oxigénio das pastas produzidas pelos diferentes processos de cozimento .....                      | 361 |
| 5.4 - Branqueamento da pasta industrial de <i>Pinus pinaster</i> com sequências de branqueamento completas .....              | 365 |
| 5.4.1 - Ensaio à escala laboratorial .....  | 365 |
| 5.4.2 - Ensaio à escala piloto .....  | 369 |
| 5.4.2.1 - Deslenhificação piloto com oxigénio .....   | 369 |
| 5.4.2.2 - Sequências de branqueamento ECF, TCF e ECF- <i>light</i> .....  | 371 |
| 5.4.2.3 - Caracterização das pastas branqueadas .....   | 377 |
| 5.4.2.3.1 - Análises químicas .....   | 377 |
| 5.4.2.3.2 - Análises físico-mecânicas .....   | 377 |
| 5.4.2.4 - Análise morfológica das fibras .....  | 380 |
| 5.4.2.5 - Caracterização dos efluentes .....  | 384 |
| 5.5 - Conclusões parciais .....   | 386 |



|   |     |
|---|-----|
| CONCLUSÕES GERAIS E TRABALHO FUTURO ..... | 390 |
| ANEXOS .....                              | 396 |
| ANEXO I .....                             | 396 |
| ANEXO II .....                            | 397 |
| ANEXO III.....                            | 400 |
| BIBLIOGRAFIA .....                        | 410 |

## INTRODUÇÃO GERAL

A produção mundial de pasta no presente é orientada para alcançar três requisitos fundamentais, que são o uso integral dos recursos naturais, o desenvolvimento de tecnologias mais eficazes e económicas e uma contaminação ambiental mínima. Actualmente não é suficiente produzir florestas com boa qualidade para a produção de celulose, mas é necessário que o processamento (cozimento e branqueamento) seja adequado para o máximo aproveitamento do potencial das fibras.

O conhecimento detalhado das transformações químicas da lenhina durante o cozimento e da estrutura da lenhina remanescente nas pastas cruas é fundamental para a evolução tecnológica no sector da pasta. Uma das razões para este facto é a de que o sucesso do branqueamento depende da quantidade e qualidade da lenhina residual que fica na pasta após deslenhificação no digestor.

Legislações ambientais mais restritivas e procuras crescentes de pastas branqueadas de alta qualidade e mínimo impacte ambiental têm levado à busca de processos alternativos de cozimento e branqueamento. São disso exemplo os cozimentos modificados e a evolução das tecnologias de branqueamento ECF, TCF e ECF-*light*.

O pinheiro bravo (*Pinus pinaster*) é a essência maioritária da floresta portuguesa e a única resinosa utilizada pela indústria nacional de celulose e papel. Trata-se de uma fonte de fibra longa, cuja pasta crua se destina maioritariamente à produção de papel de embalagem, como é o caso do papel para sacos e do papel para coberturas de cartão canelado. Para além destas aplicações clássicas, existem aplicações pontuais noutros tipos de papel, como por exemplo os papéis para filtros de café, que permitem diversificar o leque de comercialização destas pastas para novos nichos de mercado. No entanto, estas pastas cruas apresentam algumas diferenças relativamente às suas concorrentes do Norte da Europa, como é o caso das pastas de pinheiro silvestre (*Pinus sylvestris*). Essas diferenças sentem-se ao nível do factor de reflectância e da cor das pastas, da sua branqueabilidade e da flexibilidade das fibras, que apresentam valores inferiores em alguns pontos percentuais.

Até ao presente, não se têm notado no país esforços de investimento de modo a implementar industrialmente o branqueamento da pasta crua de pinheiro bravo. Tal atitude pode prender-se com uma ideia generalizada de qualidade inferior da nossa fibra longa, que é necessário avaliar e clarificar. A ser confirmado um adequado potencial papeleiro da fibra

branqueada de pinheiro nacional, talvez fosse possível ultrapassar as actuais importações de fibra branqueada de resinosa, que representam praticamente a totalidade das importações nacionais de pasta.

Pelas razões de índole geral apresentadas e pela especificidade da nossa matéria prima, o trabalho de investigação desenvolvido e, que agora se apresenta, tem como objectivos principais estudar a estrutura da lenhina das pastas kraft cruas de pinheiro bravo e tentar relacioná-la com o factor de reflectância das pastas. Pretende ainda avaliar a branqueabilidade das pastas, a sua aptidão para a deslenhificação com oxigénio e, por último, comparar o comportamento da pasta kraft industrial ao branqueamento efectuado por diferentes tecnologias. Deste modo, representa, ao que conhecemos, o primeiro estudo nacional sobre aptidão, características, potencialidades e comportamentos das pastas cruas de pinheiro bravo, de modo sistemático e globalizante.

Para se atingirem estes objectivos, para além da caracterização analítica da matéria prima, foi necessário obter pastas laboratoriais de pinheiro bravo, através de cozimentos kraft clássicos e modificados e proceder ao isolamento e análise das lenhinas dissolvidas no licor negro e das lenhinas residuais das pastas. As lenhinas foram isoladas por hidrólise ácida e estudadas por vários métodos analíticos, para se tentar perceber quais os grupos cromóforos condicionantes da coloração intensa daquelas pastas cruas. Utilizaram-se duas abordagens distintas que serão discutidas neste documento em separado. A primeira dessas abordagens foi o estudo da influência do grau de cozimento sobre a estrutura da lenhina. Para isso foram realizados cozimentos kraft convencionais, que permitiram a obtenção de pastas com diferentes graus de deslenhificação, apenas por alteração do tempo de reacção. Foram observadas as modificações estruturais das lenhinas obtidas e foram caracterizadas as pastas em termos do factor de reflectância.

A segunda abordagem foi o estudo da influência do processo de cozimento sobre a estrutura da lenhina e a branqueabilidade das pastas. Foram elaborados cozimentos kraft clássicos e modificados de modo a obter pastas com grau de deslenhificação semelhante, para permitir uma comparação eficaz da estrutura das diferentes lenhinas isoladas. Realizaram-se neste âmbito, cozimentos em reactor descontínuo e cozimentos em reactor de fluxo contínuo. No tocante aos cozimentos em reactor *batch*, para além do cozimento convencional, realizaram-se cozimentos com estilhas pré-extraídas e cozimentos modificados por adição de surfactantes. Foram investigadas as estruturas das diferentes lenhinas obtidas e relacionadas com o factor de reflectância das respectivas pastas. Estabeleceram-se

comparações com uma pasta industrial da mesma espécie e com uma pasta laboratorial de pinheiro silvestre. Foi também avaliada a branqueabilidade das pastas cruas produzidas pelos processos convencionais e modificados, no sentido de a relacionar com a estrutura da lenhina residual e as condições de cozimento que a propiciaram.

Como a tendência actual do sector da celulose é baixar o teor de lenhina remanescente nas fibras antes da etapa de branqueamento, através do prolongamento da deslenhificação, não no cozimento, mas num estágio simples ou múltiplo de deslenhificação com oxigénio, foi também avaliada a aptidão das diferentes pastas produzidas à deslenhificação com oxigénio.

Por último, foi estudado o comportamento da pasta industrial de pinheiro bravo face a sequências de branqueamento completas, dos tipos ECF, TCF e ECF-*light*. Foram feitos ensaios laboratoriais e ensaios à escala piloto e foram analisadas as pastas em termos químicos e no que respeita às características físico-mecânicas e à morfologia das fibras. Foram também caracterizados os efluentes produzidos em termos de carência química de oxigénio, carência bioquímica de oxigénio e teor de compostos organoclorados.

O documento escrito apresenta-se dividido em três partes, sendo a primeira delas referente à revisão bibliográfica das matérias mais directamente relacionadas com o trabalho experimental, tentando-se privilegiar, nas descrições efectuadas, os conceitos e caracterizações das madeiras resinosas, em particular do género *Pinus*. A segunda parte descreve os materiais e os métodos experimentais usados na investigação. Na terceira parte apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos, realçando as principais conclusões que foi possível retirar. No último capítulo enumeram-se as conclusões gerais que destacam os conhecimentos adquiridos e apontam-se algumas hipóteses de trabalho futuro.



## **PARTE I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **1 - O PINHEIRO BRAVO**

#### **1.1 - Características da árvore**

O pinheiro bravo é uma essência florestal pertencente à classe das Gimnospérmicas, que possui seis famílias representativas, algumas de elevado interesse económico, como é o caso da família das coníferas, onde se inclui o género *Pinus*. Este género possui cerca de 80 espécies distribuídas desde o hemisfério norte até à ilha de Java, com especial abundância no México (Mitchell, 1992). Pinheiro bravo ou pinheiro marítimo são os nomes vulgares atribuídos ao *Pinus pinaster* Aiton, originário da Europa Mediterrânea e Sul-Atlântica (Silveira da Costa, 1998). Consideram-se três sub-espécies, *atlantica*, *escarena* e *renoui*, que diferem entre si nalguns caracteres morfológicos da folha e do lenho (Frankis, 2004). Trata-se de uma essência heliófila, intolerante ao ensombramento por não possuir folhas de sombra eficientes (Oliveira, 1999; Fabião, 1996). A árvore adulta possui um fuste direito e alto com ramificações anuais, verticiladas, que pode alcançar até 40 m de altura. A casca ou carrasca, é espessa e fissurada, sendo castanha na zona externa e avermelhada na zona interna. Os fenómenos de arrasamento da copa e avermelhamento da carrasca significam caducidade, o que geralmente ocorre a partir dos 80-90 anos; a longevidade destas árvores pode ir até 150-200 anos, no máximo (Silveira da Costa, 1995).

O pinheiro bravo possui folhas verdes aciculares, persistentes, em pares e cujas dimensões são 10-25 cm x 0,2 cm. Frutifica aos 15 anos de idade, sendo o fruto uma pinha cónica e pontiaguda, marcescente, verde, de pedúnculo muito curto ou séssil, que pode ser indeiscente durante alguns anos. Esta árvore tem um sistema radical aprumado, cuja raiz principal é vertical e profunda, o que permite fixar fortemente a planta à terra se o solo for profundo e não apresentar demasiada humidade, uma vez que nesta situação as raízes secundárias crescem na camada superficial (Silveira da Costa, 1995). Esta peculiaridade do pinheiro bravo permite utilizar a espécie em solos pobres e secos onde outras espécies não se desenvolveriam. O pinheiro bravo é, pois, uma essência rústica, pouco exigente, calcífuga, que cresce bem em solos de textura aberta, com lençol freático a profundidade conveniente. Assim, as dunas litorais, as charnecas arenosas, as encostas secas e pedregosas e a montanha

até 1000 m de altitude, são terrenos propícios para o seu cultivo, que se tornam mais ricos com estes povoamentos e que podem vir mais tarde a propiciar novas culturas mais exigentes. É uma espécie que cresce num solo com pH entre 5,5 e 8, que resiste ao calor, à salinidade e às temperaturas baixas, mas que não resiste à neve (Cabral e Telles, 2005).

## 1.2 - Características do lenho e aplicações industriais

A madeira desta árvore apresenta um cerne vermelho-claro e castanho-avermelhado e um alburno esbranquiçado. É uma madeira de fio direito, muito resinosa, heterogénea, dura, com uma densidade variável entre 0,50 e 0,65 (Silveira da Costa, 1998).

Observam-se, macroscopicamente, anéis de crescimento nítidos, motivados pela coloração de densidades diferentes de lenho de primavera e de outono. O lenho destas árvores é constituído por células alongadas e não diferenciadas no que diz respeito à função de suporte e de condução da seiva e que se denominam por traqueídeos. Esta espécie possui numerosos canais resiníferos verticais (50/cm<sup>2</sup>) de grande diâmetro (200-300 µm) situados nas zonas de transição do lenho. Os raios lenhosos são uniseriados e junto a estes podem observar-se canais resiníferos horizontais (Carvalho, 1997). Os traqueídeos (figura I.1) apresentam as seguintes dimensões médias: comprimento médio (Lm) de 2,7 mm, largura média (lm) de 41 µm e espessura da parede (Pm) de 4,7 µm (Aitken *et al.*, 1988).

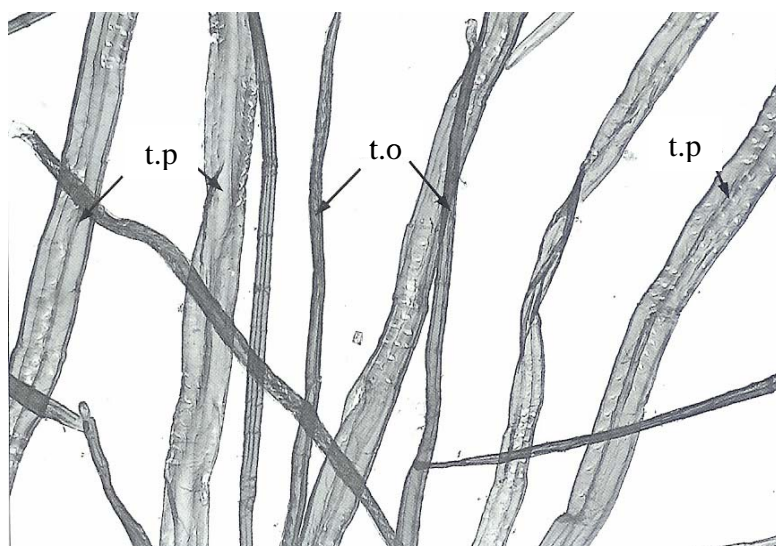


Figura I.1 - Traqueídeos de pinheiro bravo (x100); t.p - traqueídeos de primavera; t.o - traqueídeos de outono. (Adaptado de Aitken *et al.*, 1988)

A madeira de pinheiro é utilizada para inúmeras finalidades, desde a cofragem para construção civil, a carpintaria, a marcenaria interior, o mobiliário, a produção de aglomerados e contraplacado e a produção de pasta para papel. O pinheiro ocupa zonas ecológicas muito díspares, no nosso país (figura I.2), o que leva ao aparecimento de diferenças de qualidade da madeira que determinam a aptidão específica de utilização.

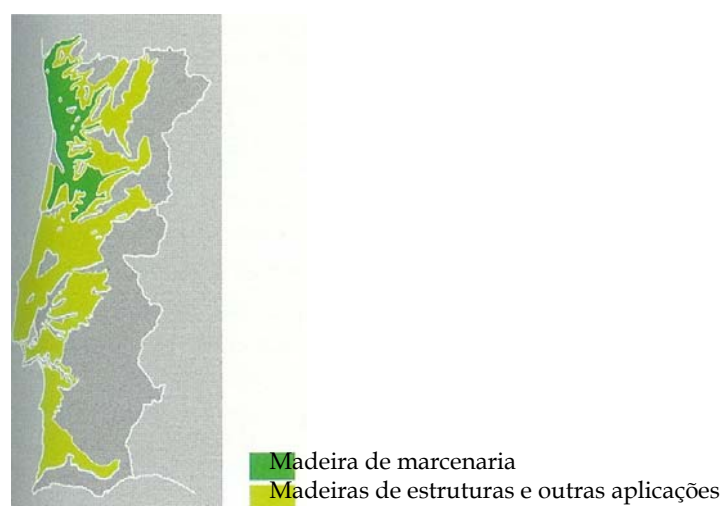


Figura I.2 – Esboço ecológico do pinheiro bravo em Portugal, evidenciando as zonas preferenciais para algumas utilizações do lenho. (Carvalho, 1997)

Outra das utilizações do pinheiro é a produção de resina, onde o *Pinus pinaster* ocupa um lugar de destaque sendo ainda considerado como a principal fonte de resina na Europa (Frankis, 2004).

Vários estudos têm sido efectuados no sentido de acrescentar valor à casca de pinheiro bravo, não a considerando apenas como biomassa, mas desenvolvendo técnicas de transformação dos seus constituintes químicos em produtos diferenciados, como sejam adesivos para a madeira, biocidas naturais, produtos farmacêuticos ou taninos para a indústria do couro (Fradinho *et al.*, 2002; Nunes *et al.*, 1996).

### 1.3 – O pinheiro bravo no contexto da floresta portuguesa

A floresta é considerada como um valor ambiental e económico único, por ter um papel preponderante na protecção do ambiente, no fomento da qualidade de vida, na



valorização turística da paisagem e na criação de riqueza para o país (Zorrinho, 2001). Deve ser realçada a importância do sector florestal pela sua grande contribuição na formação do PIB, pela participação em 12% no valor das exportações totais do país, e pelo elevado número de empresas e postos de trabalho que agrega, envolvendo mais de 400 000 proprietários e 160 000 trabalhadores nas diversas fileiras (Soares, 2004; Dominguez, 2001).

Em Portugal a área de floresta ocupa  $3,41 \times 10^6$  ha, ou seja, cerca de 38% do território nacional, como se pode observar na figura I.3-A. A área arborizada, que pertence maioritariamente a particulares, tem condições para ser aumentada. Se as extensas áreas de incultos e improdutivos forem aproveitadas poder-se-ia verificar um aumento efectivo de cerca de  $2 \times 10^6$  ha (Celpa, 2006; Ferreira da Silva, 2001).

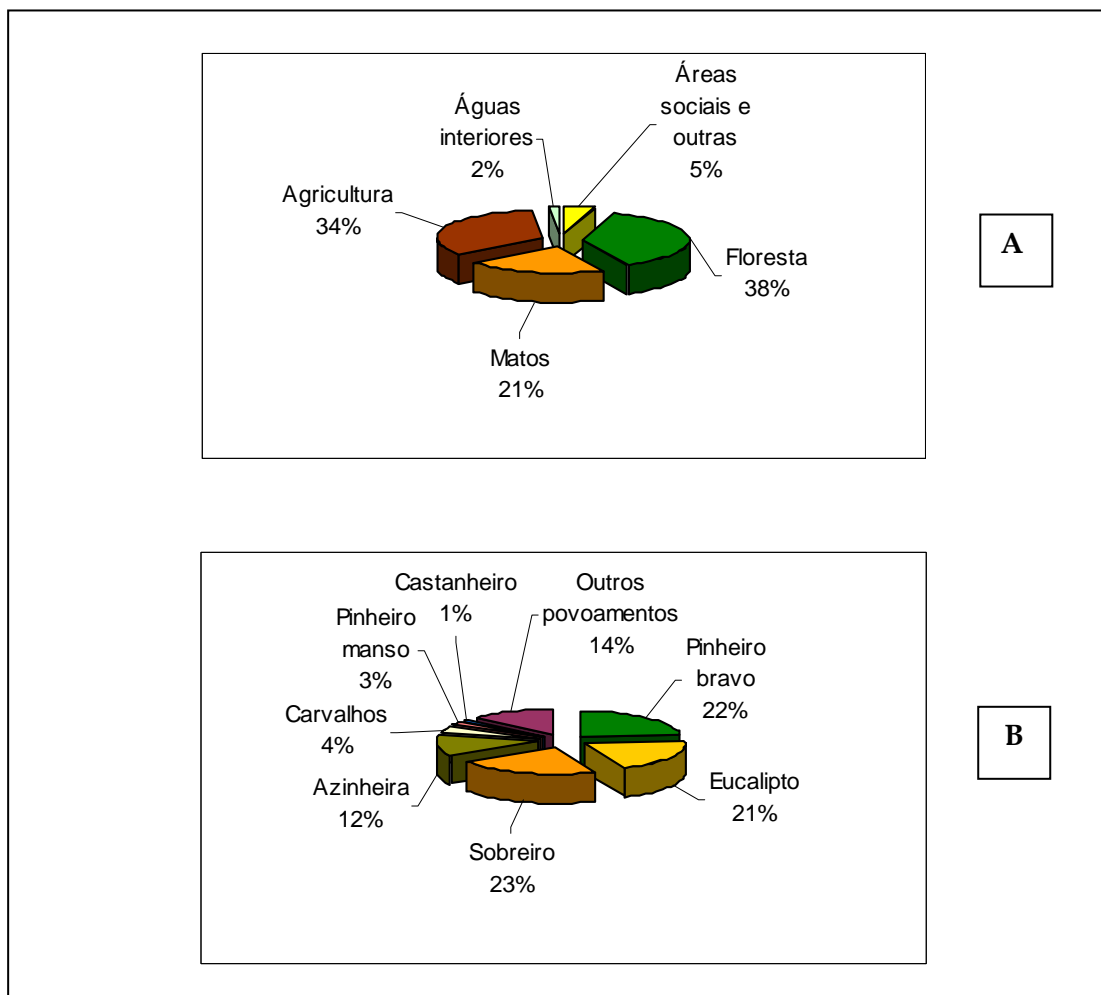


Figura I.3 - Áreas florestadas em Portugal; A - Distribuição das áreas de usos do solo. B - Distribuição das áreas dos povoamentos florestais por espécie. (Direcção Geral dos Recursos Florestais - DGRF, 2006)

As plantações de pinheiro bravo ocupam 22% da área florestada, sendo, ainda, a principal espécie cultivada no país (figura I.3-B). Nos últimos anos tem sido notória uma evolução negativa da área de cultivo do pinheiro bravo, o que parcialmente se deve ao incremento da plantação de eucalipto, ao crescimento invasivo da acácia, mas sobretudo aos violentos incêndios florestais que dizimam esta espécie em particular (DGRF, 2006; Paiva, 2003). Em Portugal continental encontra-se a sub-espécie *atlantica*, disseminada pelo litoral norte e centro e zona interior norte, até às montanhas de Trás-os-Montes. Nas dunas vegeta e reproduz-se naturalmente, pelo que alguns autores a consideram aí espontânea (Silveira da Costa, 1998). Esta disseminação faz-se à custa de povoamentos puros ou mistos onde é muitas vezes a espécie dominante (figura I.4).

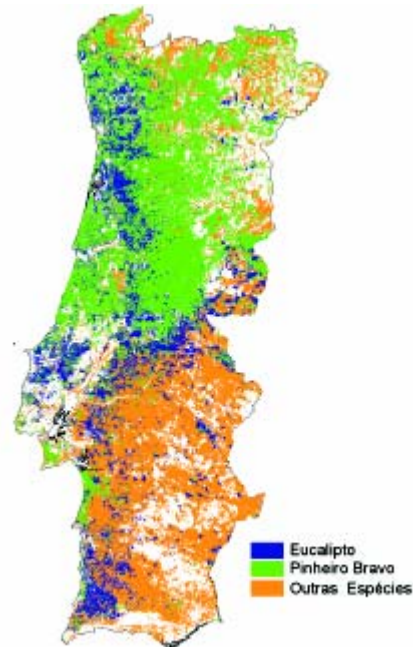


Figura I.4 – Área florestal por espécie dominante. (Celpa, 2006)

Em Portugal, as coníferas são, entre as árvores resinosas, as essências de valor económico mais elevado, o que advém da sua qualidade e da quantidade de madeira produzida. Tendo em vista a máxima valorização do solo, o termo de explorabilidade financeira do pinhal bravo circunscreve-se aos 35–45 anos. Exceptua-se a esta regra a utilização do pinheiro bravo para fins específicos, como é o caso da pasta de papel, onde se pode cortar mais cedo (10 anos) se a sua colocação e o preço o justificarem (Silveira da Costa,

1998). O pinheiro bravo é a base das indústrias de serração e aglomerados e a única resinosa usada no país para a produção de pasta de papel.

O eucalipto tem sido preocupação fulcral da fileira florestal e papelreira, mas mais recentemente o pinheiro tem despertado grande atenção, encontrando-se em curso projectos para a valorização da floresta de pinheiro e incremento da sua actividade numa base de desenvolvimento sustentado, contribuindo para a manutenção de um abastecimento regular de madeira de pinho a toda a indústria que dela depende, onde se tem notado alguma escassez.

Na última década começou a ganhar expressão a promoção da gestão florestal sustentável, no sentido de garantir a administração e utilização dos espaços florestais de modo a manter a sua biodiversidade, vitalidade, produtividade e capacidade de regeneração, indispensáveis ao cumprimento das funções ecológicas, económicas e sociais que as florestas possuem.

A certificação florestal foi criada neste âmbito para diferenciar madeira e produtos derivados, com garantia de terem sido produzidos em florestas de gestão sustentável. O Sistema Português de Certificação Florestal encontra-se em vigor desde Abril de 2003 (Celpa, 2006).

O interesse da indústria papelreira na certificação da gestão florestal prende-se com a implementação da floresta sustentável e com o acesso a mercados que exijam produtos com proveniência de florestas certificadas, uma vez que 65% da área florestal é gerida por empresas do sector papelreiro (Celpa, 2004).

Verificou-se que é possível tratar os povoamentos de pinheiro bravo com as técnicas já usadas nas culturas de espécies exóticas de crescimento rápido como o eucalipto, obtendo-se produções lenhosas muito superiores às já obtidas, devido à similitude de potencialidades ecológicas das duas árvores sob influência atlântica (Goes, 1991). Parece, pois, ser indispensável um ordenamento florestal eficaz, cujo conceito central é a garantia e promoção da sustentabilidade das florestas (Borges, 2001).

O envolvimento das empresas que exploram a floresta e o seu associativismo, um empenhamento maior do Estado e a participação activa da sociedade em geral, são fundamentais para a preservação do património comum, que é a floresta e para a maior consolidação e expansão da indústria consumidora de madeiras.

## 1.4 – A importância do pinheiro bravo no sector papelero nacional

A indústria papelera portuguesa tem um lugar de destaque no âmbito da indústria nacional por múltiplas razões, entre as quais se podem citar a utilização de grande fracção de matérias primas renováveis da nossa floresta, o elevado nível das suas unidades de produção comparativamente a outras unidades de nível europeu e mundial, a qualidade dos recursos humanos utilizados e por último, mas não menos importante, a significativa participação no PIB. Silva Gomes (2003) afirma que a indústria papelera nacional é, por isso, um pilar importante na economia portuguesa, mostrando competitividade e evoluções constantes num mercado global de elevado padrão de qualidade. Portugal ocupa internacionalmente, uma posição significativa em termos de capacidade instalada, sobretudo no domínio do sector da celulose, apesar de algumas dificuldades estruturais desta indústria e da reduzida dimensão geográfica nacional (Gil Mata, 2000). O sector da Pasta e do Papel (SPP) é o quarto ramo exportador líquido nacional (Celpa, 2006). Pelas razões enumeradas, Costa Leal (2006) afirma que o SPP representa 3% do VAB nacional, 1% do PIB nacional, 4,5% do PIB industrial e 4,6% das exportações nacionais de mercadorias.

No nosso país a madeira de pinheiro bravo é transformada pelo processo kraft ou ao sulfato em pasta celulósica crua em 2 unidades fabris, a Portucel Viana e a Celtejo. Estas empresas utilizam a madeira de pinheiro em exclusivo ou em mistura com madeira de eucalipto. A pasta kraft de pinho crua destina-se essencialmente à produção de papel para embalagem e sacos, o que se deve à elevada resistência intrínseca das fibras obtidas por este processo.

No que concerne à matéria prima, o sector da pasta continua a ser abastecido maioritariamente pela floresta nacional, tendo-se verificado em 2003, uma importação exclusiva de pinho, quer sob a forma de aparas, quer sob a forma de rolaria com e sem casca, o que representou apenas 7% do total da madeira de pinheiro adquirida. A produção de pasta kraft de pinheiro representou naquele ano 12% da produção total de pasta, destinando-se maioritariamente à produção de papel em unidades integradas, sendo somente de 32% a produção para mercado. O consumo de pasta kraft crua de pinheiro é ligeiramente superior a 200 000 t, representando em 2003 cerca de 20% do consumo total de pastas. O país não importa este tipo de pasta, tendo, naquele ano, exportado 23 000 t, o que corresponde a 2,3% do total de pasta exportada. Esta exportação destina-se maioritariamente à Europa do Sul, seguindo-se o Médio Oriente, a Ásia e a Oceânia e depois a Europa Central e Oriental, aparecendo, por último, a Europa Ocidental e a África. No entanto, o país consome

anualmente mais de 100 000 t de pasta kraft de pinho branqueado integralmente importada. Esta importação representa 88% das importações totais de pasta efectuadas em 2003 e 91% das importações de pasta química (Celpa, 2004).

A produção nacional de papel e cartão tem apresentado um crescimento médio de 6% ao longo dos últimos anos. Entre 2002 e 2003 a produção de papel manteve-se constante, embora se tenha registado, por um lado, uma diminuição de 5% na produção de papéis de uso doméstico e sanitário e de 7% nos papéis de embalagem e empacotamento, e por outro lado, um crescimento de 2% nos papéis de uso gráfico que é o principal produto final do sector papelero nacional (Celpa, 2004). Tal comportamento reflecte a recessão económica do país, de que o consumo de papel (e sobretudo o papel de embalagem) é um bom indicador.

O crescimento registado na produção de papel de impressão e escrita foi, contudo, inferior ao registado na última década, onde a tendência foi continuamente crescente. Esta evolução está de acordo com um entendimento geral no sector papelero, de que o papel tem vindo a perder importância relativa frente à comunicação, uma vez que o seu consumo cresce geometricamente, enquanto que a comunicação cresce exponencialmente (Walker, 2004).

## **2 - ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA**

### **2.1 - Introdução**

A madeira é um material que se considera essencial à vida humana, desde os tempos primitivos até aos nossos dias, tendo o seu uso adquirido novas diversificações em virtude dos avanços tecnológicos. O seu carácter de recurso renovável permite alargar a sua importância como combustível e fonte de compostos químicos para substituição dos obtidos, até agora, a partir do petróleo. Existe uma relação directa entre o nível de desenvolvimento económico de uma população e a sua dependência da madeira, não apenas nas suas aplicações convencionais mas também nos seus múltiplos derivados, como é o caso do papel, entre outros (Panshin e De Zeeuw, 1980). Apesar de ser fácil a sua apreciação directa e laboração, o conhecimento da sua estrutura complexa é indispensável para uma utilização competitiva frente aos modernos materiais de engenharia.

A madeira é um material anisotrópico do ponto de vista anatómico e de propriedades físicas e químicas. É constituída por diferentes tipos de células que desempenham as funções básicas de suporte mecânico, condução de seiva e metabolismo. As células da madeira são constituídas pelos designados componentes estruturais - polissacáridos (celulose e hemiceluloses) e lenhina. Estas substâncias são macromoléculas que se distribuem de forma desigual nas paredes celulares e cuja concentração relativa varia entre diferentes zonas do lenho. Os componentes estruturais são os responsáveis pelas respostas elásticas e plásticas da madeira a qualquer força aplicada (Panshin e Zeeuw, 1980).

A madeira possui ainda componentes não estruturais, que se podem extrair e que representam uma fracção minoritária. Estas substâncias têm baixa massa molecular, pertencem a grupos químicos muito diferentes e encontram-se geralmente fora da parede celular. Na parede celular podem encontrar-se ainda quantidades vestigiárias de compostos azotados, como proteínas e alcalóides. Contém ainda quantidades variáveis de água, quer sob a forma de líquido, quer sob a forma de vapor.

A madeira é um material heterogéneo, por resultar do metabolismo de um ser vivo, sujeito a uma fisiologia própria e a um conjunto de factores externos que afectam o seu crescimento. Como consequência desta variabilidade, é possível dispor-se de um produto natural com uma ampla gama de características, o que permite a selecção do melhor material para uma determinada aplicação pretendida.

## 2.2 – Estrutura

Quando se observa uma madeira sem qualquer ajuda óptica, apercebemo-nos de que a secção transversal do tronco (figura I.5) revela a estrutura macroscópica do lenho ou xilema e da casca.

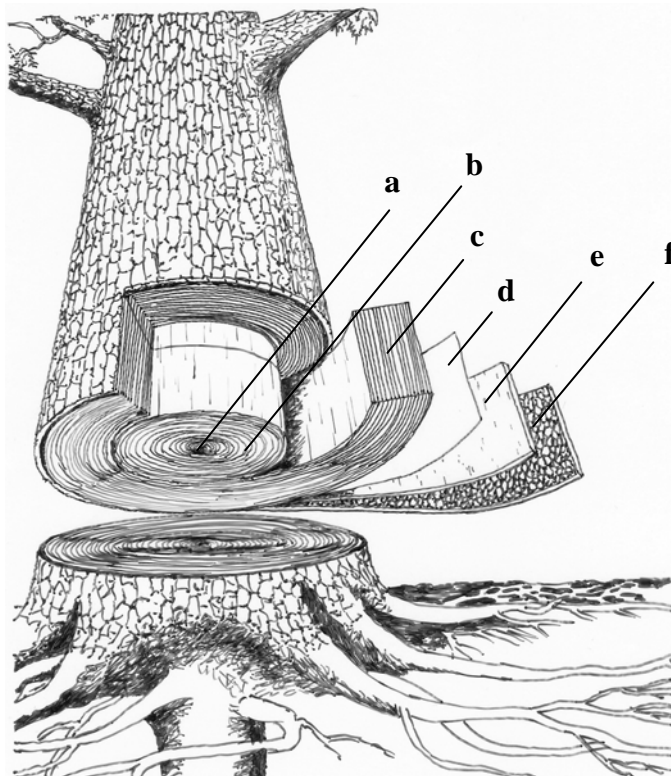


Figura I.5 – Esquema da constituição de um tronco de pinheiro adulto. **a**-medula; **b**-cerne; **c**-borne; **d**-câmbio; **e**-floema; **f**-casca. (Adaptado de Peattie, 2004)

Num xilema maduro distinguem-se em termos de coloração duas zonas que são designadas por alburno (zona exterior mais clara) e cerne (zona interna mais corada). O alburno propicia o suporte estrutural da árvore, o transporte da seiva bruta e a reserva de alimentos. Ao contrário do alburno, fisiologicamente activo, o cerne é constituído por células mortas assegurando a função de sustentação da árvore. Cada espécie possui uma idade diferente para a formação do cerne, sendo de 15-20 anos no caso dos pinheiros do sul da Europa (Alén, 2000).

O lenho de resinosas possui uma estrutura homoxilada, com um único tipo de células para as funções de suporte e condução de seiva (Carvalho, 1997). É constituído por 90-95% de traqueídeos, de orientação maioritariamente longitudinal (Butterfield e Meylan, 1980).

Estas células são de modo corrente (e talvez impróprio) designadas por “fibras de resinosas” que, por serem mais densas, asseguram a resistência mecânica da madeira. Para além dos traqueídeos longitudinais, muitas espécies possuem “traqueídeos dos raios” que são células dimensionalmente semelhantes às células parenquimatosas dos raios lenhosos e que as marginam. As células de parênquima epitelial segregam oleoresina e a sua disposição tubular cria os canais resiníferos verticais e horizontais que transportam este fluido. A figura I.6 mostra a organização do lenho de uma árvore resinosa.

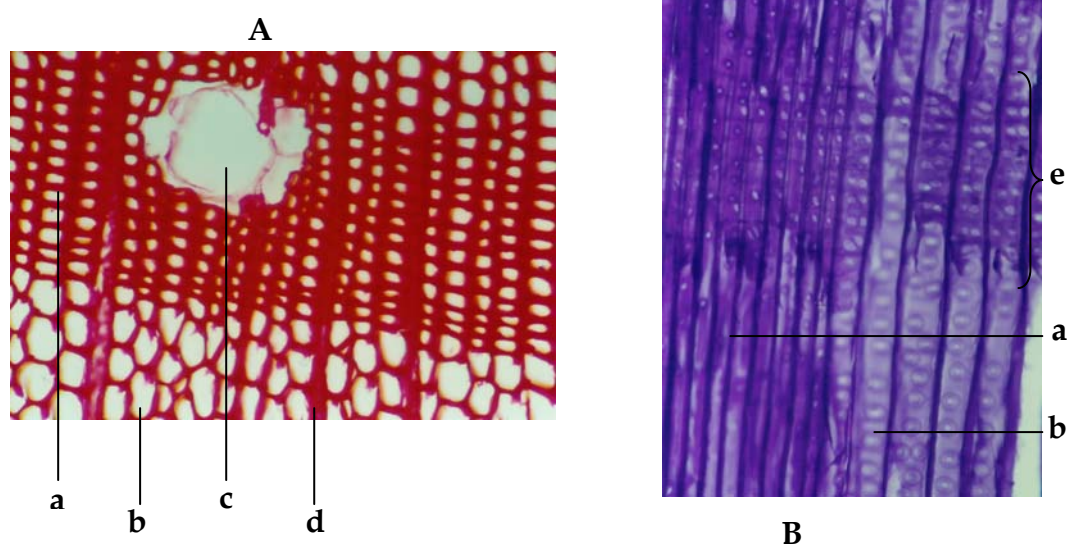


Figura I.6 – Cortes histológicos do lenho de um pinheiro (x100). **A** – Corte transversal (Teixeira e Baptista, 1999). **B** – Corte longitudinal radial (Foto do Lab. Microscopia do Dep. EQA - IPT). **a** – traqueídeo de Outono; **b** – traqueídeo de primavera; **c** – canal resinífero; **d** – raio lenhoso; **e** – campo de cruzamento.

## 2.3 – Composição química

### 2.3.1 – Celulose

A celulose é o componente principal da madeira constituindo cerca de 40–50% da sua massa seca. É também o biopolímero mais importante e abundante na terra, havendo estimativas de que no seu conjunto  $10^{11}$  ton deste polímero são sintetizadas e destruídas anualmente (Alén, 2000). A denominação celulose atribui-se a Anselme Payen, desde 1838



(Nevell e Zeronian, 1987). A celulose é um homopolissacárido linear polidisperso, formado por unidades de  $\beta$ -D-anidroglicopirranose ligadas entre si por ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) glicosídicas, como se pode observar na figura I.7.

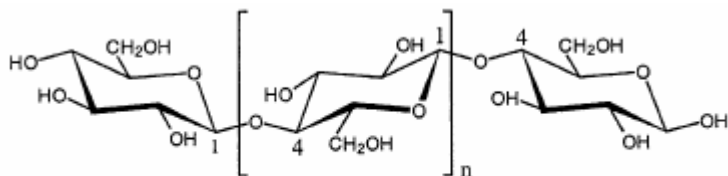


Figura I.7 – Representação estereoquímica da estrutura da celulose.

Os grupos hidroxilo, bem como o átomo de oxigénio do ciclo e todos os átomos de hidrogénio existentes têm forte tendência para formar ligações por pontes de hidrogénio intra e inter-moleculares. Estas últimas são responsáveis pela agregação das moléculas lineares de celulose entre si, formando feixes designados por fibrilas elementares. Estas estruturas, com uma dimensão transversal de aproximadamente 3,5 nm possuem algumas zonas em que as moléculas de celulose estão perfeitamente ordenadas (zonas cristalinas), com um comprimento de aproximadamente 60 nm e outras zonas mais desordenadas (zonas amorfas). As fibrilas elementares organizam-se em estruturas de maior secção, as microfibrilas, com 5–30 nm de diâmetro. As microfibrilas agregam-se ainda entre si, formando as fibrilas que irão constituir lamelas que formam a parede da fibra vegetal. As microfibrilas apresentam orientações diferentes consoante a zona da parede, como se pode observar na figura I.8.

A celulose apresenta um grau de cristalinidade elevado, numa gama de 60-75%, dependendo da sua origem (Alén, 2000). Esta estrutura bem empacotada torna a celulose relativamente inacessível aos agentes químicos e por isso de difícil dissolução na maioria dos solventes, conferindo-lhe propriedades físico-mecânicas peculiares, como sejam a elevada resistência à tracção e a elasticidade.

A celulose possui sempre a mesma estrutura, independentemente da fonte (madeira, planta não lenhosa, musgo ou bactéria), variando apenas o número de monómeros constitutivos. Na madeira o DP da celulose nativa é de cerca de 10 000, ao passo que no algodão atinge os 15 000.

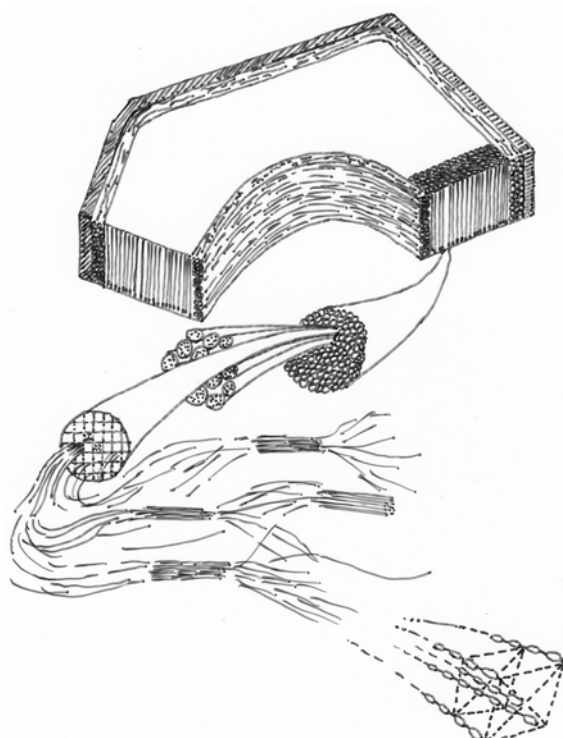


Figura I.8 - Arranjo supra-molecular da celulose (Adaptado de Parham, 1983).

Estes valores de DP correspondem, respectivamente, a massas moleculares de 1,6 e 2,4 milhões Da (massa molecular de anidroglicose=162 Da) e a comprimentos de molécula de 5,2 e 7,7  $\mu\text{m}$  (Alén, 2000). Na transformação da madeira para produção de pastas químicas o DP da celulose diminui fortemente para valores que se situam entre os 500 e 2000.

A polidispersidade, definida como o quociente entre a massa molecular ponderada em massa e a massa molecular ponderada em número ( $M_w/M_n$ ), da celulose é inferior a 2, sendo por isso considerada baixa (Alén, 2000). Sjöström (1993) refere haver indicações de que a celulose nativa presente na parede secundária é monodispersa, enquanto que na parede primária ela é polidispersa e possui menor massa molecular média, sendo similar às hemiceluloses.

Contrariamente às soluções de lenhina, as soluções de celulose apresentam um valor alto de viscosidade intrínseca, o que significa que a molécula não é compacta e ocupa um volume elevado.

### 2.3.2 – Hemiceluloses

O conceito vago de hemiceluloses enquanto porção da madeira facilmente hidrolisável por ácidos minerais diluídos, proposto por Schulze, em 1891 (Christensen, 1987), foi largamente complementado com estudos que provaram que estes compostos são heteropolissacáridos que funcionam como material de suporte nas paredes celulares das plantas, tendo, pois, uma função idêntica à da celulose, apesar de formados por vias biossintéticas diferentes daquela (Sjöström, 1993). As hemiceluloses são heteropolímeros, ramificados, de natureza amorfa, que apresentam baixo DP (< 200). Os monómeros constitutivos pertencem a grupos diferentes de glúcidos, como são os monossacáridos neutros do grupo das hexoses e das pentoses e ainda outros tipos de oses como sejam as desoxioses e os ácidos urónicos. Estas unidades existem sobretudo como anéis piranósicos, nas formas  $\alpha$  e  $\beta$ , com exceção para a L-arabinose.

A presença de átomos de oxigénio, vários grupos hidroxilo e carboxilo permitem o estabelecimento de ligações por pontes de hidrogénio sobretudo a moléculas de água, o que se traduz num intumescimento fácil neste solvente. Como se trata de polímeros ramificados, ao invés da celulose, o estabelecimento de ligações por pontes de hidrogénio inter-catenárias também é comprometido, o que resulta numa natureza amorfa das hemiceluloses, responsável pela sua fraca estabilidade química e térmica.

O teor de hemiceluloses relativamente à massa seca da madeira é de 20–30%. O teor, a composição e a estrutura destes polissacáridos difere consideravelmente entre os vários tipos de árvores (resinosas e folhosas) e entre as várias zonas constitutivas da árvore (tronco, ramos, raízes, casca).

Ao conjunto de polissacáridos da madeira (celulose e hemiceluloses) foi dada a designação de holocelulose.

Nas árvores resinosas, as hemiceluloses mais importantes são as galactoglucomananas (15–20% da massa total da madeira seca) e as arabinoglucuronoxilanas (5–10% de massa total da madeira seca). Estas árvores possuem ainda um teor muito reduzido (< 1%) de arabinogalactanas, à exceção dos larícios, cujo cerne é constituído por estes polissacáridos num teor variável entre 10 e 20% (Fengel e Wegener, 1989). A figura I.9 apresenta a estrutura das hemiceluloses principais das resinosas.

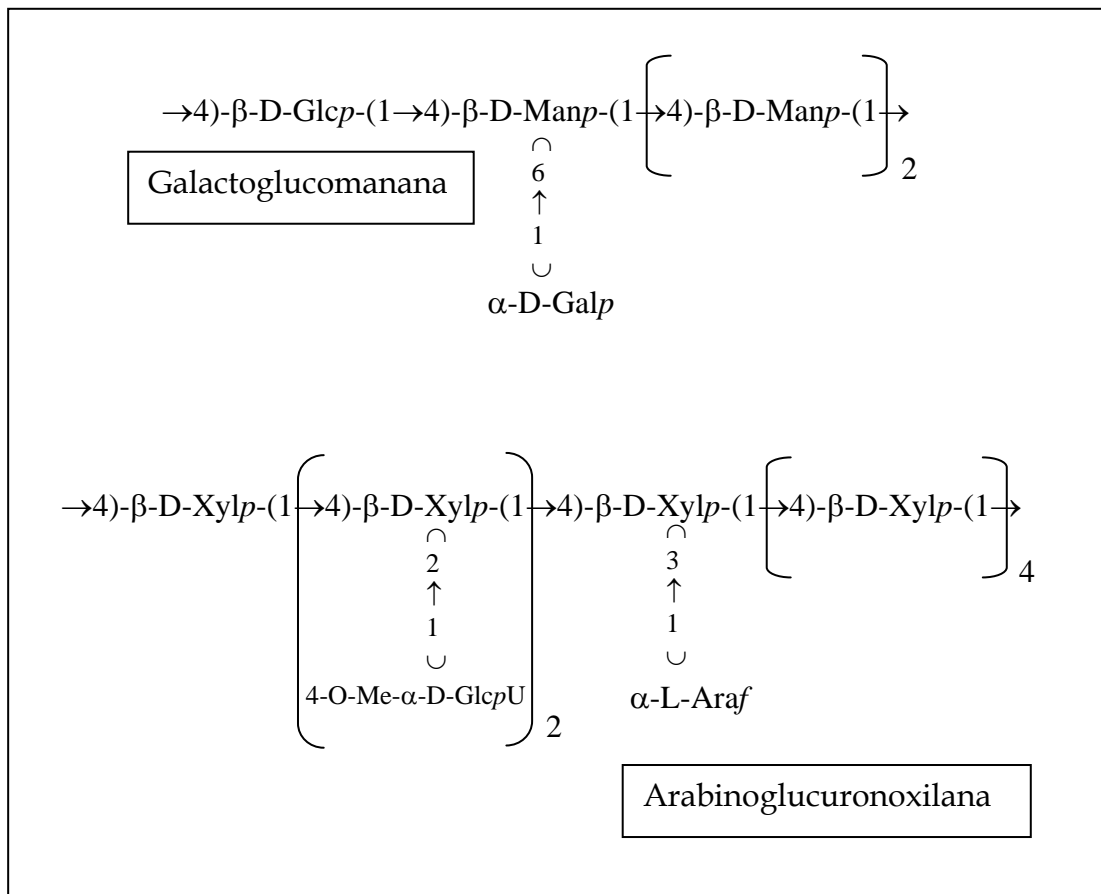


Figura I.9 - Estrutura das principais hemiceluloses das árvores resinosas.

As hemiceluloses podem isolar-se a partir da madeira, da holocelulose ou da pasta através de extracções com solventes. Geralmente utilizam-se solventes neutros ou soluções básicas de KOH ou NaOH. Os primeiros são talvez menos eficazes mas não induzem alterações químicas às hemiceluloses, ao passo que as bases as desacetilam completamente. Os polissacáridos podem ser posteriormente precipitados do extracto alcalino por acidificação simples com ácido acético ou coadjuvada com solventes orgânicos neutros, como o etanol. Estas hemiceluloses podem ainda ser purificadas, fraccionadas e caracterizadas utilizando várias técnicas cromatográficas. Os oligossacáridos ou monossacáridos constitutivos podem dosear-se por cromatografia líquida de alta pressão após hidrólise ácida. A localização de ligações pode ser efectuada após metilação e hidrólise e posterior identificação por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa. (Sjöstrom, 1993).

### 2.3.3 – Lenhina

A lenhina é um copolímero polifenólico amorfo, reticulado, com uma estrutura química irregular, uma vez que as suas unidades estruturais não se ligam entre si de modo sistemático, mas antes aleatório. Apresenta uma estrutura tridimensional, pelo menos nas zonas onde a sua concentração é superior (lamela média composta) podendo apresentar-se como retículo bidimensional na parede secundária das células vegetais (Goring, 1989).

A lenhina, enquanto polímero termoplástico de elevada massa molecular, desempenha 2 funções principais na madeira, ligando as células entre si e tornando rígidas as paredes celulares. Depois da celulose, a lenhina é a maior fonte de matéria orgânica do reino vegetal, que facilmente pode ser disponibilizada para aproveitamento industrial.

Os monómeros constituintes da lenhina derivam de três álcoois p-hidroxicinâmicos, o álcool trans-coniferílico, o álcool trans-sinapílico e o álcool trans-p-cumarílico. Estes precursores dos monómeros da lenhina são unidades aromáticas  $C_6C_3$  com uma insaturação  $C_\alpha-C_\beta$ , como se pode ver na figura I.10.

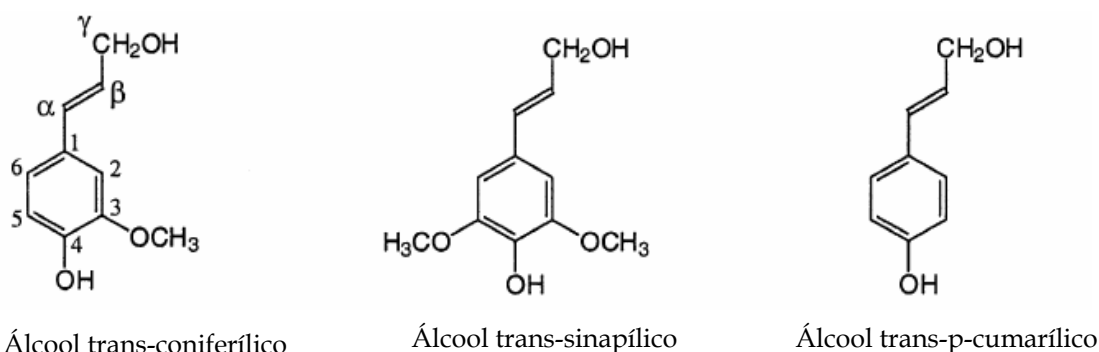


Figura I.10 – Precursores monoméricos da lenhina.

O processo de biossíntese da lenhina, que ocorre apenas nas plantas vasculares, é complexo e tem origem na glucose formada a partir do CO<sub>2</sub> pela fotossíntese (Fengel e Wegener, 1989). As várias reacções enzimáticas que envolvem oxidações, reduções, aminações e desaminações, entre outras, constituem uma via produtora dos três precursores referidos. A estabilização destas moléculas no líquido cambial adquire-se com a formação de glicósidos como a coniferina que virá a perder a sua aglicona por hidrólise provocada pela β-glucosidase.

Em 1954, a utilização da microscopia UV em finas fatias de madeira permitiu através de espectros obtidos, típicos de comportamento aromático, confirmar os resultados até então obtidos por métodos clássicos de química orgânica. Por outro lado, a marcação da coniferina com  $^{14}\text{C}$  e a sua administração a plantas jovens resultou exclusivamente na formação de lenhina radioactiva (Sjöström, 1993).

O contacto entre os precursores fenólicos e as peroxidases das paredes celulares, em combinação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante, leva à remoção inicial de um átomo de hidrogénio do precursor, o que propicia o desenrolar do processo de polimerização desidrogenativa. Estas desidrogenases geram radicais fenóxido que se estabilizam por ressonância, existindo cada um em várias formas mesómeras que acabam por polimerizar de modo aleatório, causando uma complexidade grande na estrutura química da lenhina. Os radicais fenóxido têm densidade electrónica mais elevada no átomo de oxigénio fenólico, facto responsável pela formação de ligações aril-éter, como a ligação  $\beta\text{-O-4}$  que é a ligação inter-monomérica mais frequente. O primeiro passo na polimerização é a formação de dilenhóis, ocorrendo depois a criação de oligolenhóis com grande número de cadeias laterais insaturadas, com as quais os monómeros se combinam, não ocorrendo apenas ligação de monómeros entre si. Estas combinações originam ligações  $\beta\text{-O-4}$  e  $\beta\text{-5}$ , formam estruturas aril-benzil-éter, criam ligações 5-5 conducentes à formação de estruturas bifenilo e originam ligações 5-O-4 geradoras de ramificações com estruturas diaril-éter (Sjöström, 1993).

Também ocorrem reacções de polimerização não baseadas na desidrogenação, como seja a adição a intermediários do tipo metilenoquinonas e também a polimerização vinílica radicalar, que origina estruturas com ligações  $\alpha\text{-}\beta$  e  $\alpha\text{-O-}\gamma$ , (Glasser, 1980).

As proporções dos precursores das lenhinas variam com a sua origem botânica. A proporção relativa dos três diferentes monómeros permite a classificação grosseira das lenhinas em três grupos pertencentes respectivamente a resinosas, folhosas e gramíneas. As lenhinas de resinosa designam-se habitualmente como lenhinas "guaiacilo" porque os elementos estruturais derivam principalmente do álcool trans-coniferílico (> 90%) derivando os outros do álcool trans-p-cumarílico. Os monómeros resultantes designam-se por grupo guaiacilo (G) e grupo hidroxifenilpropano (HPP). Estas lenhinas praticamente não apresentam grupos siringilo (S) derivados do álcool trans-sinapílico. Apesar destas lenhinas não apresentarem uma variabilidade inter-espécies tão grande como acontece nas folhosas e, por isso, serem consideradas uniformes, não é possível definir um rácio típico para G : S : H, podendo ser exemplificado com o valor de 86 : 2 : 13 proposto por Glasser e colaboradores

em 1981, para o caso do *Pinus taeda* (Fengel e Wegener, 1989). O lenho de compressão, para além de apresentar um conteúdo mais elevado de lenhina, também apresenta um teor superior de grupos H e aquela lenhina pode ser classificada como lenhina guaiacilo-hidroxifenilpropano (Fengel e Wegener, 1989).

As lenhinas de folhosas, designadas por “guaiacilo-siringilo” são compostas por grupos guaiacilo e siringilo. As lenhinas de gramíneas são também classificadas como “guaiacilo-siringilo” mas contêm ainda quantidades significativas de grupos hidroxifenilpropano, entre outros resíduos aromáticos ácidos.

As unidades básicas estão, portanto, unidas através de ligações éter (C-O-C) e ligações C-C (muito difíceis de quebrar). As ligações éter são dominantes, constituindo mais de 2/3 das uniões inter-monoméricas, sendo o tipo mais proeminente a ligação  $\beta$ -O-4. O tipo de ligações mais usuais e a respectiva abundância relativa encontram-se descritos na figura I.11. Além destas conhecem-se ainda outras ligações mistas e estruturas menores (Alén, 2000).

Os grupos funcionais mais importantes devido à sua influência na reactividade da lenhina são os grupos hidroxilo fenólicos, os grupos hidroxilo alifáticos e os grupos carboxilo. A tabela I.I mostra o teor percentual de grupos funcionais relativamente à unidade  $C_6C_3$ .

Tabela I.I – Grupos funcionais da lenhina nativa (por 100 unidades  $C_6C_3$ ) (Alén, 2000)

| <b>Grupo funcional</b> | <b>Lenhina de resinosas</b> | <b>Lenhina de folhosas</b> |
|------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Hidroxilo fenólico     | 20-30                       | 10-20                      |
| Hidroxilo alifático    | 115-120                     | 110-115                    |
| Metoxilo               | 90-95                       | 140-160                    |
| Carbonilo              | 20                          | 15                         |

Sabe-se que a proporção de massas relativas para C : H : O é aproximadamente a seguinte: resinosas – 64 : 6 : 30 e folhosas – 59 : 6 : 35.

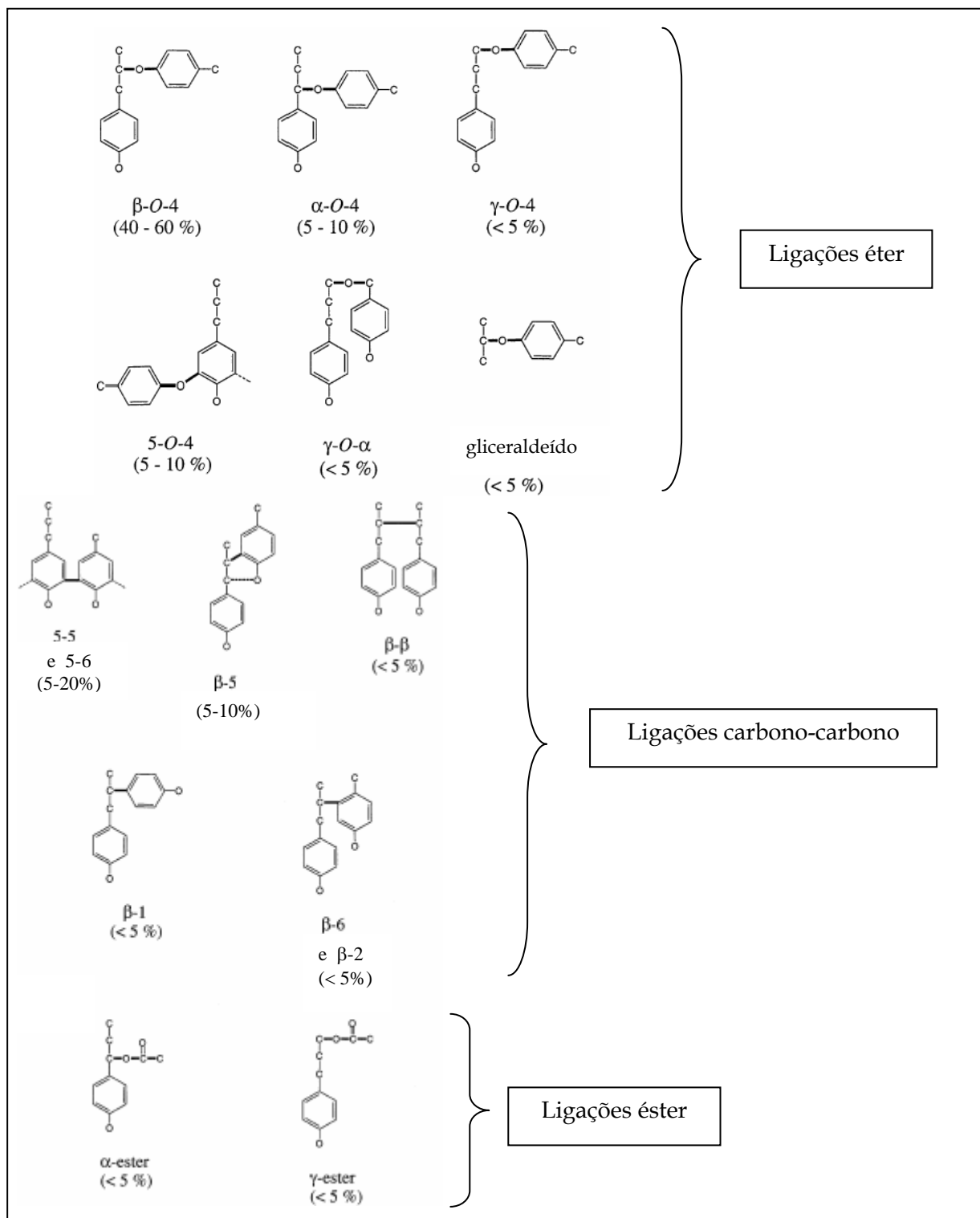


Figura I.11 - Tipo e abundância relativa de ligações inter-monoméricas na lenhina.

Foram propostos vários modelos para a estrutura da lenhina, quer de resinosas, quer de folhosas, a maior parte deles baseados no conceito exposto de ligações aleatórias ocorridas



durante a biossíntese e conseqüente heterogeneidade estrutural. A figura I.12 apresenta um desses modelos para uma lenhina de resinosa, proposto por Adler em 1977.

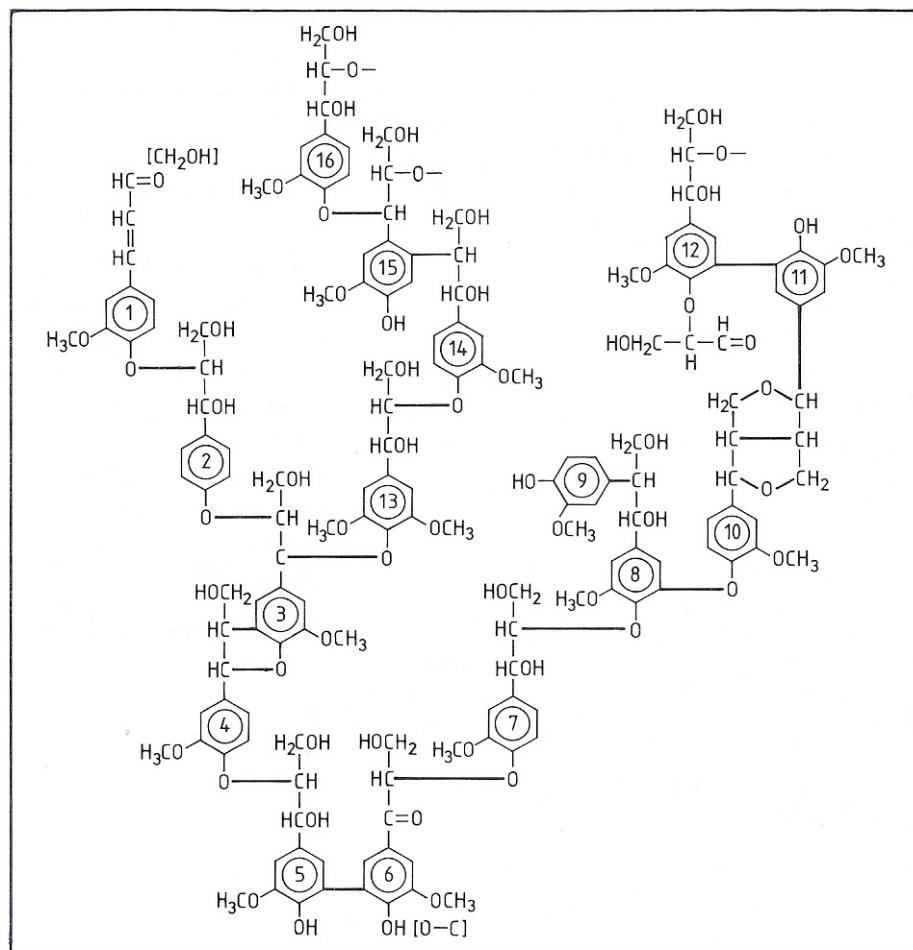


Figura I.12 - Esquema estrutural da lenhina de resinosa (Fengel e Wegener, 1989).

Glasser e colaboradores, em 1981, apresentaram um modelo mais completo, com 94 unidades, obtido por simulação computacional. Contudo, também foram elaborados outros modelos baseados em estruturas ordenadas e uniformes repetitivas como o proposto por Forss em 1966 (Fengel e Wegener, 1989).

A dificuldade de isolar a lenhina da madeira de modo intacto e obter dados quantitativos fidedignos (Parkäs *et al.*, 2004), impede o conhecimento mais preciso de algumas características do polímero, como é o caso da sua massa molecular. No entanto, várias determinações indicam uma gama de 15 000–20 000 Da como os valores para a massa molecular de uma lenhina MWL (Milled Wood Lignin) de resinosa, o que corresponde a um DP entre 75 e 100. Os valores sugeridos para as folhosas são, contudo, inferiores. O valor da

massa molecular, bem como o teor de grupos metoxilo, hidroxilo e reticulações existentes, condicionam a temperatura de amolecimento do polímero, que se encontra entre 109 e 124° C. A lenhina de resinosas apresenta uma polidispersidade ( $M_w/M_n$ ) que varia entre 2,3 e 3,5, sendo relativamente alta sobretudo em comparação com a polidispersidade da celulose e seus derivados (Alén, 2000).

Desde há bastante tempo que se considera este biopolímero como um material do futuro, entendendo-se como fonte de compostos químicos e matéria base para obtenção de plásticos estruturais (Lindberg *et al.*, 1989; Li e Sarkanen, 1999).

### 2.3.3.1 - Ligações lenhina - polissacárido

Muitos estudos têm proposto e demonstrado a existência de ligações covalentes entre a lenhina e os polissacáridos das paredes das células das plantas vasculares. A proximidade destes componentes resulta da sua biossíntese, mas ainda não é completo o conhecimento acerca de todos os tipos e abundância destas ligações. Estes dados são de grande interesse técnico, não só pelo papel que estas associações desempenham na fisiologia vegetal, mas também por permitir o aproveitamento eficiente da biomassa em sectores variados como sejam a construção, a alimentação animal e a indústria de celulose, onde é fundamental a separação selectiva destes constituintes da madeira.

Actualmente sabe-se que a lenhina se liga quimicamente aos polissacáridos da parede celular, celulose e hemiceluloses. Estas ligações ocorrem na madeira, mas também podem ser formadas durante o seu processamento químico (Goring, 1992; Axelsson *et al.*, 2002). Para designar estas ligações usam-se os termos complexo lenhina-polissacárido (LPC ≡ “lignin-polysaccharide complex” e LCC ≡ “lignin carbohydrate complex”) e também complexo lenhina-hemiceluloses (LHC ≡ “lignin hemicellulose complex”). A estabilidade e resistência destas associações macromoleculares em meios ácido ou básico, dependem do tipo de ligação, da estrutura química da lenhina e das unidades de açúcar associadas. Os açúcares mais frequentemente envolvidos são a L-arabinose, a L-galactose e o ácido 4-O-metil-glucurónico (enquanto grupos laterais) e a D-xilose nas xilanas, a D-manose ou a D-glucose nas glucomananas (enquanto grupos terminais). Esta circunstância deve-se às suas posições estericamente favorecidas e ao facto de estarem geralmente enriquecidos em muitas preparações de lenhinas nativas diferentes, especialmente os resíduos de monossacáridos dos grupos laterais (Alén, 2000; Choi e Faix, 1999). São abundantes as ligações lenhina-xilanas e lenhina-glucomananas. Lawoko e colaboradores (2004) detectaram três tipos

principais de LCCs no abeto, nomeadamente complexos glucomanas-lenhina-xilanas, xilanas-lenhina e glucanas-lenhina, sendo os dois primeiros os tipos de ligações mais abundantes. Durante o processo de lenhificação ocorre a formação de ligações éter e éster entre a lenhina e os açúcares, sendo mais frequente a ligação do tipo éter benzílico (Koshijima *et al.*, 1989). Para além destas ligações, também as ligações fenilglicosídicas são outro exemplo dos tipos de ligação mais vulgarmente detectados (figura I.13), quer por métodos tradicionais indirectos, quer por técnicas espectroscópicas recentes (Balakshin *et al.*, 2001).

As ligações glicosídicas podem ser criadas pela reacção entre os grupos redutores das cadeias de hemiceluloses e os grupos hidroxilo fenólicos ou os grupos álcool benzílico da lenhina. Estas ligações são facilmente quebradas por ácidos. Como também se pode inferir da figura I.13, o carbono benzílico ( $C_{\alpha}$ ) das unidades fenilpropano é o local de ligação mais provável entre a lenhina e as hemiceluloses. A ligação éster entre o  $C_{\alpha}$  e o ácido 4-O-metil-D-glucurónico é facilmente cindida em meio básico, enquanto que as ligações éter formadas entre o  $C_{\alpha}$  e o  $C_3$  ou  $C_2$  da L-arabinose ou entre o  $C_{\alpha}$  e o  $C_3$  da D-galactose são bastante mais estáveis em meio ácido ou básico (Alén, 2000). Fujimoto e Meshitsuka (1999) referem também a existência de ligações éter ao nível do  $C_6$  do resíduo de galactose e também ao nível do  $C_6$  do resíduo de glucose, provavelmente pertencente à celulose.

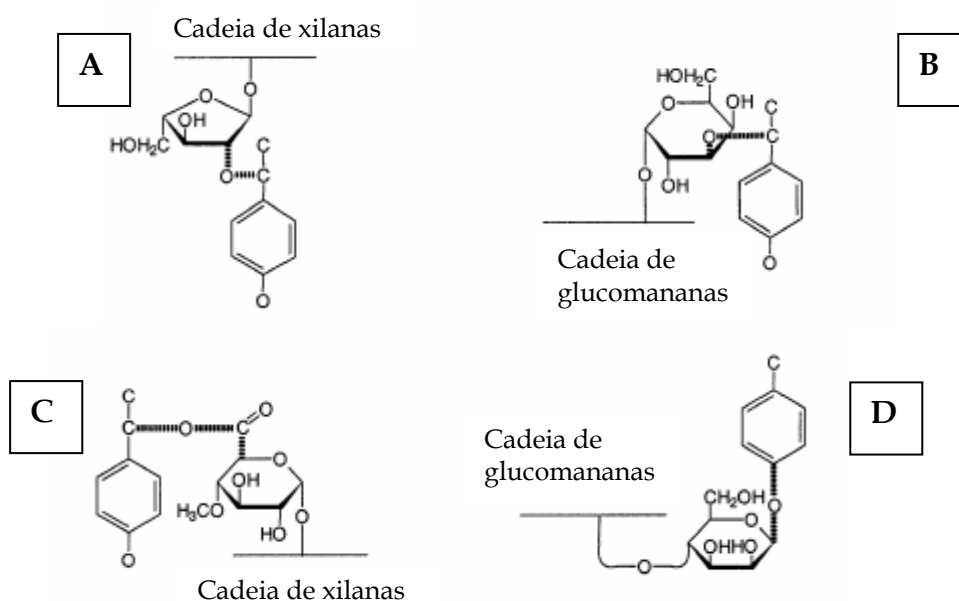


Figura I.13. – Tipos de ligação existentes nos complexos lenhina-polissacárido. **A** – Ligação éter benzílico em resinosas; **B** – Ligação éter benzílico em folhosas; **C** – Ligação éster

benzílico em resinosas e folhosas; **D** - Ligação fenilglicosídica em folhosas e resinosas. (Adaptado de Alén, 2000)

Também foram descritas ligações da lenhina a substâncias pécicas (galactanas e arabinanas) através de ligações éter onde participam o C<sub>6</sub> na D-galactose e o C<sub>5</sub> na L-arabinose. Foram já encontradas também ligações C-C nestas associações, embora possam ter origem no processamento de extracção alcalina da madeira (Balakshin *et al.*, 2001). A extensão da ligação entre os açúcares e a lenhina está relacionada, não só com a espécie arbórea, mas também com as condições processuais (Karlsson *et al.*, 1999).

Lenhinas não provenientes da madeira também apresentam ligações aos açúcares, nomeadamente a xilanas, celulose, pectinas e amido (Kosiková *et al.*, 1999).

#### 2.3.4 - Compostos extractáveis

Os extractáveis são constituintes não estruturais da madeira e englobam um número muito elevado de compostos de baixa massa molecular. Estas substâncias, algumas de carácter lipofílico, outras de carácter hidrofílico, podem ser extraídas através de solventes orgânicos neutros ou através da água.

Os extractáveis são responsáveis pela cor, sabor e odor das madeiras, proporcionando-lhes também uma reserva energética e uma protecção contra agentes externos, entre eles fungos e insectos. Estão presentes na madeira em teores muito baixos, variáveis com a espécie e as condições de crescimento. Estão concentrados nos canais resiníferos e nas células de parênquima transversal. Existem ainda pequenas quantidades na lamela média, nas zonas intercelulares e nas paredes celulares de traqueídeos e fibras libriformes (Fengel e Wegener, 1989).

Este conjunto de compostos divide-se grosseiramente em 3 grupos (Alén, 2000): compostos alifáticos e alicíclicos (terpenos e terpenóides, ácidos e álcoois gordos, ceras, gorduras e alcanos), compostos fenólicos (fenóis simples, estilbenos, lenhanas, flavonas, taninos, flavonóides) e outros compostos (grupo mais heterogéneo que inclui açúcares e ciclitóis, tropolonas, aminoácidos, alcalóides e quinonas).

### Terpenos e Terpenóides

É um conjunto muito vasto de compostos, definidos como polímeros de isopreno, com características de essências odoríferas e com sabor. Consideram-se terpenos os hidrocarbonetos puros, enquanto que os outros compostos contendo oxigénio e apresentando grupos funcionais hidroxilo, carbonilo e ácido carboxílico se designam por terpenóides. A figura I.14 apresenta a estrutura química de alguns terpenos e terpenóides vulgares, existentes nos pinheiros.

Os monoterpenos em conjunto com os diterpenos representam os constituintes principais da oleoresina, destacando-se em termos de importância o  $\alpha$  e o  $\beta$ -pineno. Os diterpenos e diterpenóides ácidos (ácidos resínicos) são compostos quase exclusivos das árvores resinosas, sendo poli-insaturados e podendo originar por polimerização, produtos de maior massa molecular, insolúveis, favorecendo problemas de *pitch*.

Os ácidos resínicos principais do *P. pinaster* são o ácido palústrico, o ácido abiético, o ácido neoabiético e o ácido pimárico (Fengel e Wegener, 1989).

### Extractáveis alifáticos

Estes constituintes incluem alcanos ( $C_{22-30}$ ), álcoois gordos ( $C_{12-24}$ ), que podem ser saturados ou mono, bi e trienólicos, ácidos gordos livres em pequenas quantidades e, ainda, gorduras (sobretudo triglicéridos) e ceras em quantidades mais elevadas, respectivamente 0,3-0,4 % de gorduras e 0,08 - 0,09 % de ceras (Alén, 2000; Fengel e Wegener, 1989).

### Compostos Fenólicos

Existem em grande número, apresentando-se com estruturas variadas, desde os fenóis simples aos polifenóis complexos. Muitos são corados, têm propriedades fungicidas e são típicos do cerne. A figura I.15 apresenta as estruturas de alguns fenóis simples.

Dentro dos fenóis complexos é possível definir vários grupos com abundâncias relativas em resinosas e folhosas muito díspares.

Os estilbenos (figura I.16), particularmente abundantes nos pinheiros, são responsáveis pelo escurecimento da madeira com a luz. Derivam do 1,2-difeniletano, possuem um sistema de ligações duplas conjugadas e são extremamente reactivos (Sjöström, 1993).

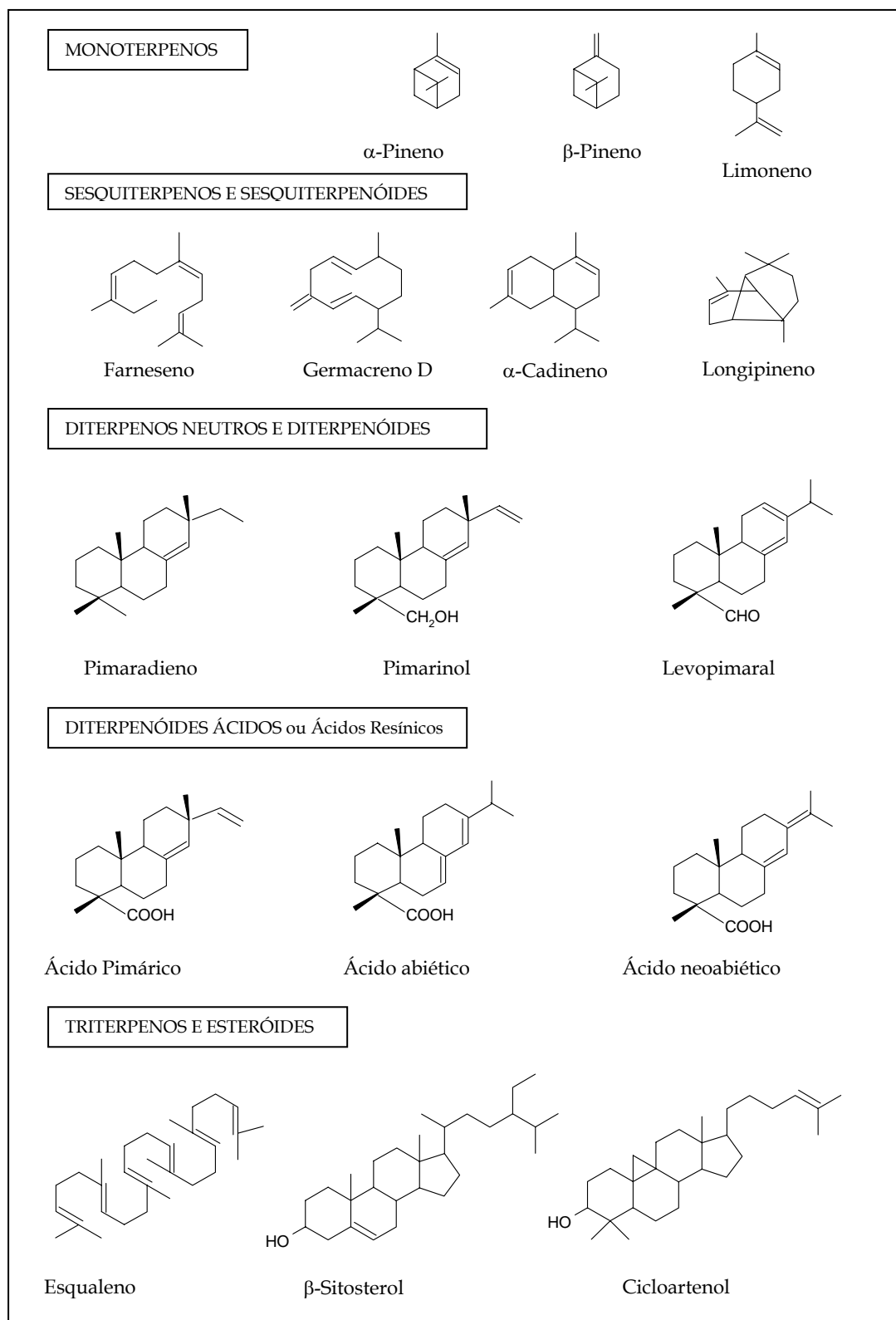


Figura I.14 - Terpenos e terpenóides comuns nos pinheiros.

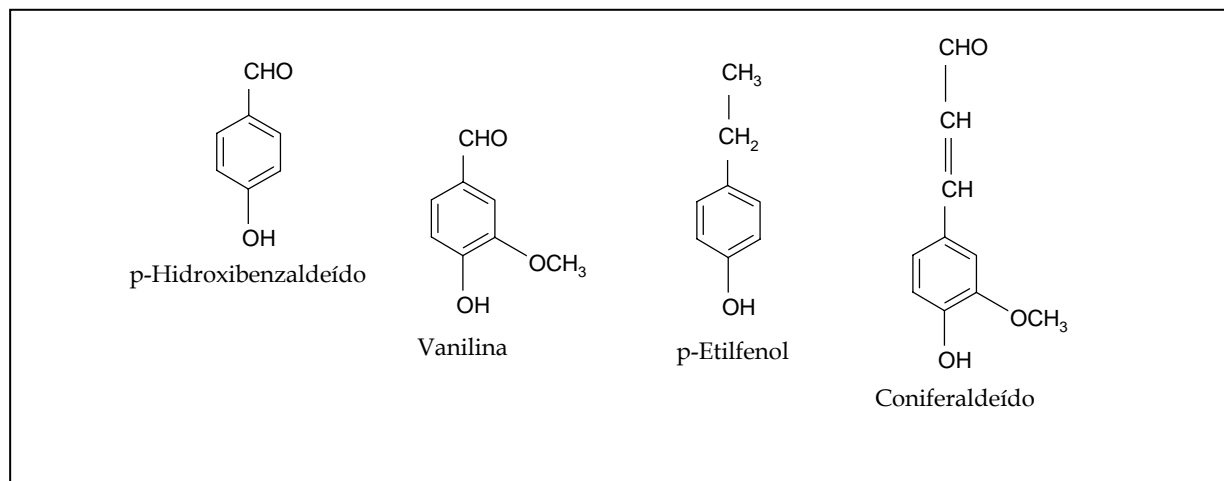


Figura I.15 – Estrutura de alguns fenóis simples.

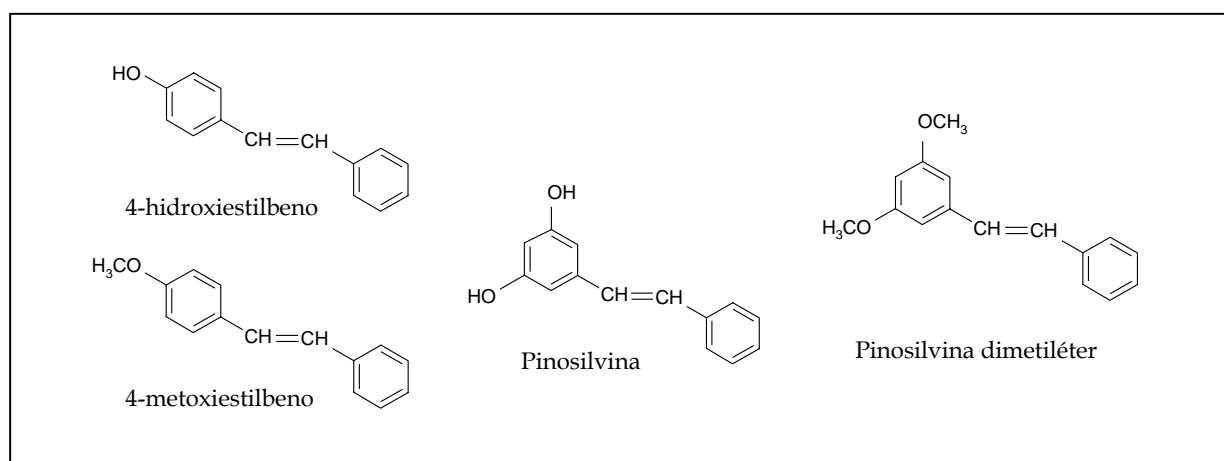


Figura I.16 – Exemplos de estilbenos.

Os lenhanos são constituídos por 2 unidades fenilpropano ligadas de formas distintas (figura I.17) e simultaneamente com alguns pigmentos escuros são responsáveis pela cor do cerne das árvores.

Os flavonóides são polifenóis (figura I.18), existindo em folhosas e resinosas. Para além destes, existem outros extractáveis aromáticos com estruturas próximas, como sejam as isoflavonas ou isoflavonóides, e os taninos condensados. Quinonas, ciclitóis, cumarinas, alcalóides, aminoácidos, mono, oligo e polissacáridos podem também existir na madeira, em quantidades mínimas.

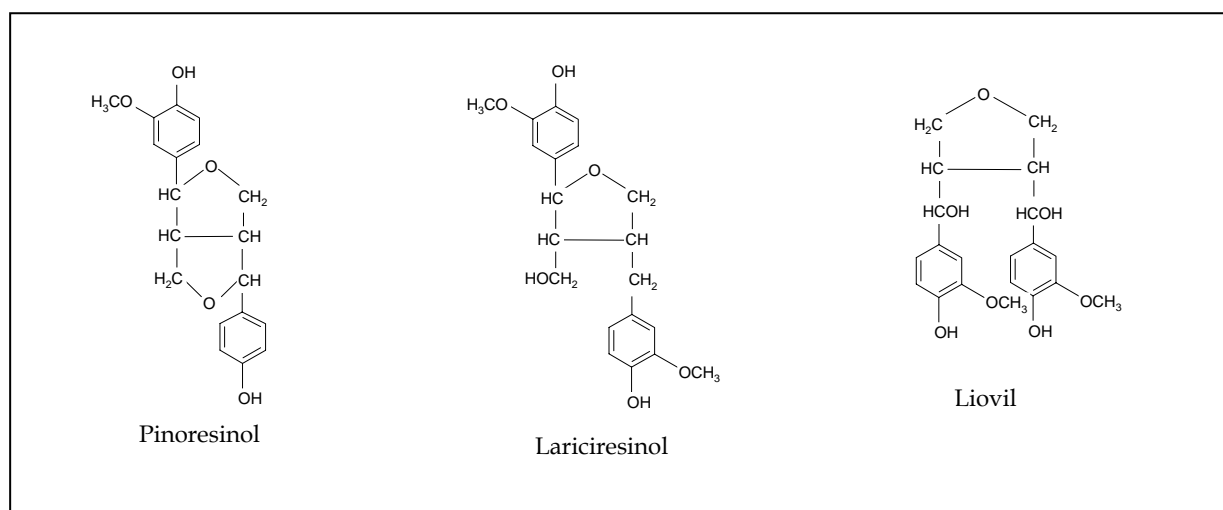


Figura I.17 – Exemplos de lenhanos.

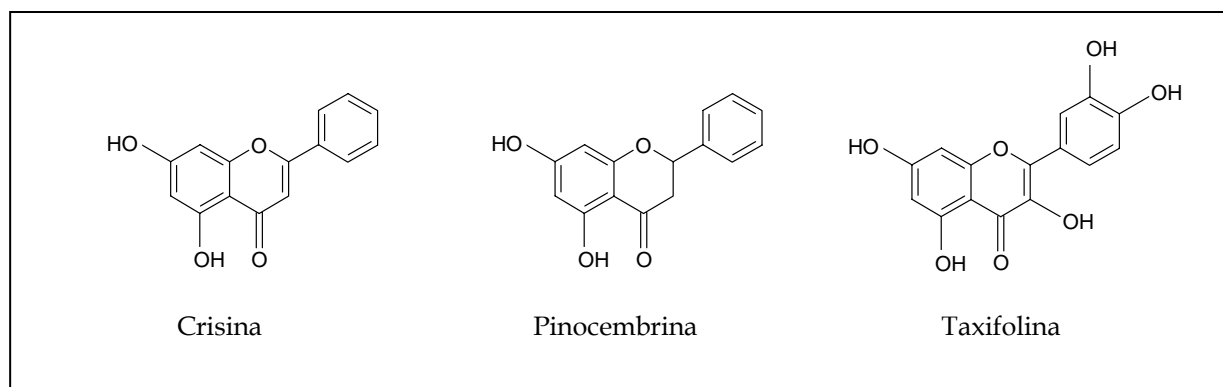


Figura I.18 – Exemplos de flavonóides.

### Constituintes inorgânicos

Os compostos inorgânicos são na sua maioria essenciais ao crescimento das árvores, embora o tronco seja o local da árvore onde é menor o seu teor. A tabela I.II apresenta os teores normais de alguns elementos na madeira seca de resinosas e folhosas.

A presença de compostos inorgânicos é prejudicial nos processos de cozimento, branqueamento ou na produção de energia. No processo de branqueamento, a presença de quantidades ínfimas de alguns metais de transição, como manganês, ferro e cobre, acelera a degradação dos polissacáridos nalguns estágios e pode comprometer a brancura da pasta final. Daí que se tenha generalizado a introdução de compostos quelantes para reduzir este efeito dos iões metálicos.

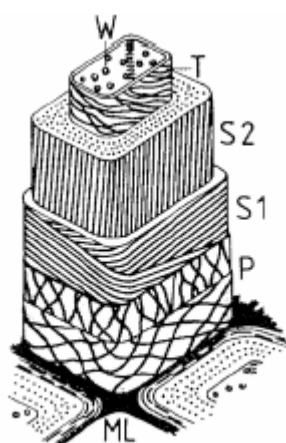


Tabela I.II – Teores de alguns elementos na madeira (Alén, 2000).

| Gama, ppm  | Elementos |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|------------|-----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 400 - 1000 | K         | Ca |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 100 - 400  | Mg        | P  |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 10 - 100   | F         | Na | Si | S  | Mn | Fe | Zn | Ba |    |    |
| 1 - 10     | B         | Al | Ti | Cu | Ge | Se | Rb | Sr | Y  | Nb |
|            | Ru        | Pd | Cd | Te | Pt |    |    |    |    |    |
| 0,1 - 1    | Cr        | Ni | Br | Rh | Ag | Sn | Cs | Ta | Os |    |
| < 0,1      | Li        | Sc | V  | Co | Ga | As | Zr | Mo | In | Sb |
|            | I         | Hf | W  | Re | Ir | Au | Hg | Pb | Bi |    |

## 2.4 - Ultra-estrutura da fibra e distribuição dos constituintes químicos

As paredes celulares apresentam um arranjo concêntrico, causado pelas diferenças na composição química e pelas diferentes orientações dos elementos estruturais, nomeadamente celulose, evidenciadas após a remoção da lenhina e das hemiceluloses da fibra. Através de observações em microscopia electrónica foram criados modelos da arquitectura das paredes celulares, como o que se apresenta na figura I.19 e que evidencia as diferentes zonas consecutivas.



**Legenda:**

- ML - lamela média
- P - parede primária
- S1 - parede secundária externa
- S2 - parede secundária média
- T - parede secundária interna
- W - camada verrugosa

Figura I.19 - Esquema da ultra-estrutura de uma fibra celulósica.

Em qualquer célula vegetal, a parede secundária ocupa a maior porção da parede celular, chegando a camada S2 a constituir mais de 90% da parede dos traqueídeos de outono. A camada S1 é responsável pela resistência da fibra à compressão, enquanto que a parede S2, e em particular a orientação das suas microfibrilas, é responsável pela resistência da fibra à tracção, sabendo-se que quanto menor aquele ângulo, maior a resistência da fibra.

A distribuição dos três constituintes estruturais da madeira, celulose, hemiceluloses e lenhina, não é regular ao longo das diferentes zonas das paredes da fibra. A tabela I.III mostra a composição aproximada da parede celular dos traqueídeos, muito embora, a variabilidade seja elevada, em função da espécie, da zona da árvore e da maturidade da célula de onde são provenientes, da idade da madeira e do tipo de lenho (normal ou de reacção).

A lenhina encontra-se na lamela média composta numa proporção muito elevada, apesar de estar em baixa quantidade devido à pequena espessura desta camada. Assim, a maior massa de lenhina existe na parede secundária, local de onde tem de ser removida durante o cozimento.

Tabela I.III - Distribuição dos principais constituintes da parede celular dos traqueídeos: % de cada constituinte em função da respectiva quantidade total; **a negrito** % de cada constituinte em função do total de matéria seca de cada camada (Alén, 2000).

| Constituinte      | Região morfológica |           |         |               |
|-------------------|--------------------|-----------|---------|---------------|
|                   | CML*               |           | S1+S2+T |               |
| Lenhina           | 21                 | <b>65</b> | 79      | <b>25</b>     |
| Polissacáridos    | 5                  | <b>35</b> | 95      | <b>75</b>     |
| Celulose          | 3                  | <b>12</b> | 97      | <b>45</b>     |
| Glucomananas      | 2                  | <b>3</b>  | 98      | <b>20</b>     |
| Xilanas           | 5                  | <b>5</b>  | 95      | <b>10</b>     |
| Pectinas e outros | 75                 | <b>15</b> | 25      | <b>&lt; 1</b> |

\*CML - lamela média composta, constituída pela lamela média e pelas duas paredes primárias das células adjacentes.

Nas árvores resinosas, a proporção de galactoglucomananas aumenta das zonas exteriores para o lúmen, enquanto que as arabinogalactanas estão distribuídas de forma mais regular. A celulose encontra-se uniformemente distribuída na parede secundária, mas é na

camada S2 que atinge o seu máximo teor (Alén, 2000). A parede T possui elevada concentração de constituintes não estruturais, o que dá à superfície do lúmen um aspecto mais ou menos rugoso. As vesículas da camada W são constituídas por lenhina, polissacáridos e substâncias pécticas (Fengel e Wegener, 1989).

### 3 - COZIMENTO KRAFT

#### 3.1 - Introdução

Os processos químicos de preparação de pastas têm como objectivo principal a dissolução da lenhina de modo a individualizar as fibras, por destruição da estrutura original da madeira, sem provocar alterações significativas nos elementos estruturais das paredes celulares, numa operação denominada cozimento. Antes de efectuar esta operação é necessário proceder a uma série de etapas, sumariadas na figura I.20.



Figura I.20 - Fluxograma das operações de preparação da madeira para o cozimento.

Durante o cozimento, a madeira é atacada com uma solução aquosa básica, neutra ou ácida, a temperatura e pressão elevadas, o que origina a dissolução parcial da lenhina e ainda a dissolução de pequena fracção dos polissacáridos. Destacam-se assim, os processos de cozimento alcalinos, ácidos e organosolv. De todos eles, o mais usado actualmente é o cozimento kraft, patenteado em 1884 e que é sucedâneo do mais antigo processo de cozimento químico, o processo pela soda, patenteado três décadas antes (Smook, 1982).

O processo kraft efectua o ataque químico através de duas bases fortes, o hidróxido de sódio e o sulfureto de sódio, componentes fundamentais do licor de cozimento (licor branco), que promovem um intumescimento global das fibras, permitindo uma deslenhificação mais uniforme do que a levada a efeito pelos processos ácidos. Obtêm-se, deste modo, fibras mais resistentes, embora escuras, enquanto que os processos ácidos originam fibras frágeis e quebradiças, mas de cor menos acentuada (Baptista, 1994; Tikka *et al.*, 1991; Clark, 1985). Este facto mostra que as propriedades das fibras dependem não só da morfologia da madeira, mas também do processo de cozimento usado (Gullichsen, 2000a).

Foi adoptada a designação de kraft porque esta é a palavra alemã e sueca para “resistente”. Este processo competiu com o processo ao sulfito e tornou-se dominante na década de 30 do século XX, quando aliou à mais elevada velocidade de deslenhificação, o

maior rendimento em pasta, a superioridade mecânica das pastas e uma complexa, mas eficiente, recuperação de reagentes, tornando inferiores os custos de produção (Rydholm, 1985; McGovern, 1980).

Durante o ciclo de recuperação de químicos adiciona-se sulfato de sódio como “make-up” ao licor proveniente do processo (licor negro) concentrado antes da sua combustão, para se compensar a perda de químicos, pelo que o processo kraft também é, por vezes, designado por processo ao sulfato.

### **3.2 – Aspectos gerais do processo**

A madeira chega à fábrica de pasta sob a forma de rolaria com ou sem casca, dependendo do tipo de equipamento usado na área florestal, ou até sob a forma de aparas de serração. No primeiro caso, segue-se a lavagem e o descasque, que são operações imprescindíveis ao bom funcionamento do destroçador, cujas técnicas actuais permitem produzir estilhas de pequenas dimensões, onde o comprimento e a espessura são interdependentes (Gullichsen, 2000b). O comprimento das aparas não deve ser demasiado pequeno, para não afectar o comprimento médio das fibras na pasta. A espessura é um factor crucial para a transferência de químicos durante as fases de impregnação e cozimento (Gullichsen, 2000c; Koskinen, 2000). A velocidade de difusão dos reagentes é fortemente influenciada pela distância entre o exterior e o centro das aparas, e se for muito baixa, pode levar ao consumo dos químicos antes de terem atingido o centro das aparas, resultando numa deslenhificação pouco uniforme. Deste modo, as operações prévias de destroçamento e classificação das estilhas são algumas das fases essenciais para se conseguir realizar um cozimento uniforme. As estilhas são depois pré-aquecidas com vapor, para remoção do ar nelas contido, sendo, em seguida, alimentadas ao digestor juntamente com o licor de cozimento. Os digestores podem ser reactores descontínuos ou contínuos, sendo estes últimos, actualmente, dominantes na produção de pasta kraft. Os digestores contínuos de fluxo vertical baseiam-se no princípio do movimento descendente da coluna de aparas através do digestor, total ou parcialmente repleto de licor. A gravidade e a diferença de densidades entre as aparas embebidas no licor e o líquido circundante, actuam como forças motoras do movimento da coluna. Os digestores possuem diversos patamares com zonas de injeção e recolha de licores. A sequência de passos ocorridos pode ser visualizada esquematicamente na figura I.21.

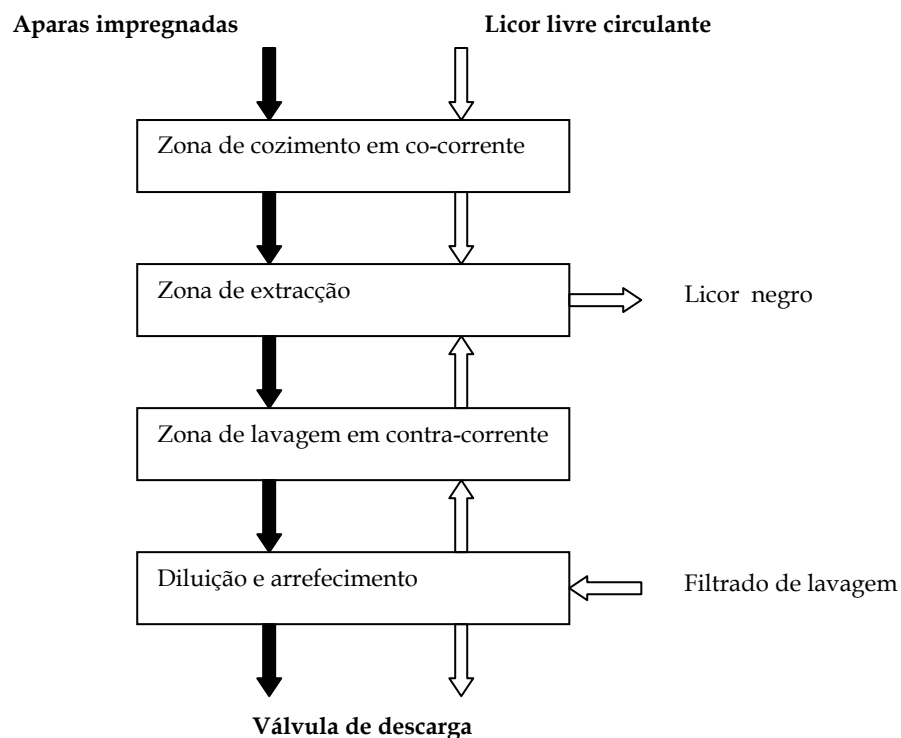


Figura I.21 – Esquema das diferentes zonas de um digestor contínuo. As setas a cheio mostram a direcção das aparas e as setas abertas mostram a direcção do licor livre circulante. (Adaptado de Marcoccia *et al.*, 2000).

As condições correctas de cozimento são controladas no digestor através do líquido circulante. A velocidade do fluxo de aparas controla o tempo de cozimento e a temperatura controla a velocidade de deslenhificação. Os perfis de temperatura e pressão usados num cozimento *batch* constam da figura I.22.

A lenhina existente nas células vegetais vai sendo progressivamente dissolvida desde o lúmen até à lamela média de onde é retirada em último lugar. A libertação das fibras ocorre, nas resinosas, com um rendimento em pasta de cerca de 60% e com um teor de lenhina aproximadamente igual a 20-25% do seu teor original na madeira (Gullichsen, 2000b).

As reacções químicas dão-se no limite da fase heterogénea. Por isso, todas as fibras devem possuir a quantidade correcta de reagentes químicos e de energia, de modo a uniformizar a reacção, evitando excessiva quantidade de incozidos, demasiada degradação dos polissacáridos, baixos rendimentos, ausência de uniformidade na cor, diminuição nas resistências físico-mecânicas da pasta e diminuição da branqueabilidade.

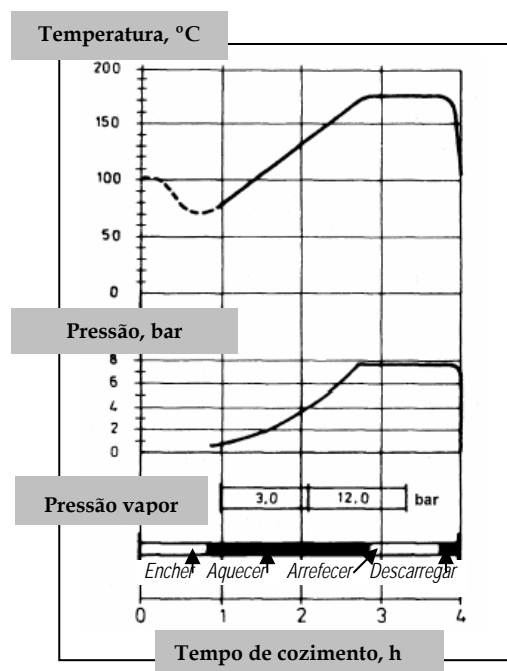


Figura I.22 - Perfis de temperatura e pressão usados no cozimento kraft (Adaptado de Gullichsen, 2000b).

As estilhas são mantidas no digestor até se atingir o grau de deslenhificação pretendido, sendo depois descarregadas, crivadas e lavadas. Uma lavagem eficiente é um parâmetro crítico para o controlo da economia e da poluição nas fases subsequentes de branqueamento (Minor, 1996). Os resíduos de madeira não deslenhificados ou incozidos e os nós biológicos, após separação da pasta, são re-introduzidos em novo cozimento para nova deslenhificação ou são conduzidos para a caldeira auxiliar. A pasta crua é por fim espessada e armazenada a alta consistência para processamento posterior.

O licor negro remanescente é concentrado em evaporadores até atingir um teor de sólidos apropriado para a combustão (Holmlund e Parviainen, 2000). Segue-se um complexo processo de recuperação (Vakkilainen, 2000) que permite reaver químicos para produção de novo licor branco e recuperar calor, sob a forma de vapor de alta pressão, destinado a gerar energia com utilização directa na fábrica ou eventual exportação para a rede eléctrica geral (Fogelholm e Suutela, 2000).

### 3.3 – Licores de cozimento

O licor de cozimento pode considerar-se como uma mistura de licor branco, água das aparas, vapor condensado e licor negro fraco usado para ajustar o hidromódulo (relação entre as quantidades de líquido e sólidos presentes no cozimento). O licor branco é uma solução alcalina de  $\text{pH} \approx 14$ , cujos componentes activos são o hidróxido de sódio e o sulfureto de sódio. Também contém pequenas quantidades de carbonato de sódio, sulfato de sódio, tiosulfato de sódio, cloreto de sódio e carbonato de cálcio e ainda outros sais acumulados e elementos extra-processo (Arpalahti *et al.*, 2000). Estes compostos adicionais podem considerar-se inertes do ponto de vista do cozimento e existem como contaminantes da matéria-prima ou como resultado de um ciclo de regeneração de químicos ineficiente. A dissociação destas espécies em água dá-se de acordo com as equações químicas esquematizadas na figura I.23.

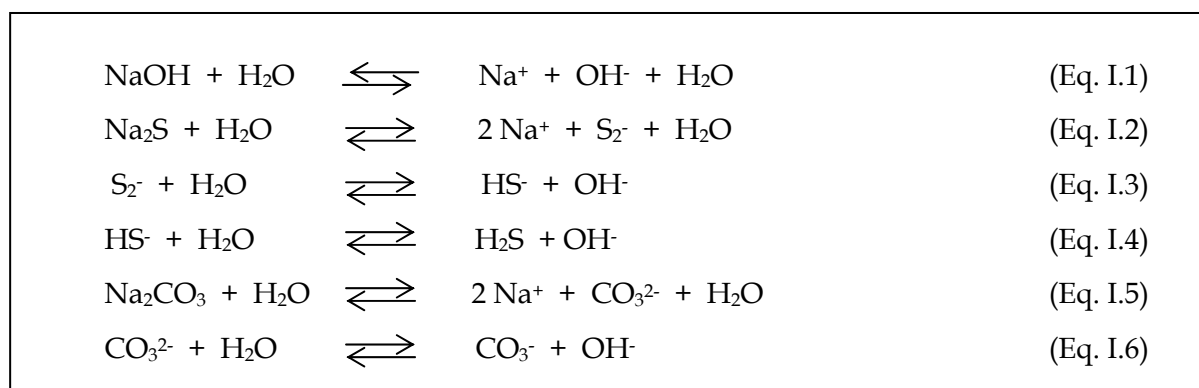


Figura I.23 – Dissociação das espécies presentes no cozimento.

As reacções (I.1), (I.2) e (I.3) são geralmente completas. A reacção (I.4) é insignificante na gama de pH do cozimento kraft. A formação do ião hidrogenossulfureto depende do pH e da temperatura.

As propriedades químicas e a composição dos licores são definidos como segue:

Álcali total – Todos os compostos de sódio ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )

Álcali activo (A.A.) –  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$

Álcali efectivo (A.E.) –  $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$

Sulfidez –  $[\text{Na}_2\text{S}/(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S})] \times 100$

Causticidade –  $[\text{NaOH}/(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3)] \times 100$

Redução –  $[\text{Na}_2\text{S}/(\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4)] \times 100$



As quantidades dos vários compostos são calculadas habitualmente como equivalentes de NaOH ou Na<sub>2</sub>O, podendo até ser convertidos noutros equivalentes com base no seu conteúdo em sódio.

### 3.4 – Reacções ocorridas durante o cozimento

O processo de remoção da lenhina da madeira não é selectivo e acarreta inexoravelmente ataques químicos aos polissacáridos da parede celular, que devem ser minimizados, de forma a não comprometer o rendimento processual, a qualidade da fibra e a sua aptidão para tratamentos posteriores.

#### 3.4.1 – Reacções da lenhina

A dissolução da lenhina é um processo complexo, porque se trata de um polímero de elevada massa molecular, que se encontra intimamente ligado aos polissacáridos e que não possui grupos hidrofílicos em número suficiente para ser facilmente solubilizado.

A variabilidade na constituição e distribuição da lenhina nas diferentes zonas da parede celular também cria um comportamento topoquímico na deslenhificação. O licor de cozimento difunde-se através dos lúmens e poros celulares até atingir a lamela média das fibras. Deste modo, grande parte da lenhina da parede secundária é dissolvida antes da lenhina da lamela média, responsável, em última análise, pela manutenção da união entre as fibras. Quando já ocorreu grande parte da deslenhificação, a lenhina da lamela média dissolve-se rapidamente, ficando alguma lenhina residual ainda por dissolver, na parede secundária (Minor, 1996; Lai, 1991). As aparas da madeira mantêm, assim, a sua estrutura até ter ocorrido 80% da deslenhificação (Gullichsen, 2000b).

A fragmentação do polímero depende, fundamentalmente, da quebra das ligações éter arílicas do tipo  $\alpha$ -O-4 e  $\beta$ -O-4, uma vez que as ligações covalentes são mais estáveis em meio alcalino.

As reacções da lenhina durante o cozimento podem agrupar-se em três fases distintas – a deslenhificação inicial, a deslenhificação principal e a deslenhificação residual ou final. Para além destas reacções que concorrem para a despolimerização e dissolução do polímero, ocorrem também algumas reacções de condensação, que prejudicam a remoção da lenhina e alteram a estrutura da fracção remanescente nas fibras.

### 3.4.1.1 – Reacções de deslenhificação

#### Deslenhificação inicial

Esta etapa ocorre na fase de impregnação das aparas, a sua velocidade é controlada pela difusão e dá-se a uma temperatura compreendida entre 100 e 140°C (Gullichsen, 2000b; Sjöstrom, 1993). Permite a dissolução de apenas 18-24% da lenhina total da madeira de resinosas, diferenciando-se em duas fases sequenciais, sendo a primeira uma fase rápida e a segunda uma fase mais lenta (Lai, 1991). A primeira fase está relacionada com a quebra das ligações éter  $\alpha$ -arílicas em estruturas fenólicas, extremamente sensíveis ao meio alcalino. Esta quebra ocorre através da formação de intermediários do tipo metilenoquinona (figura I.24).

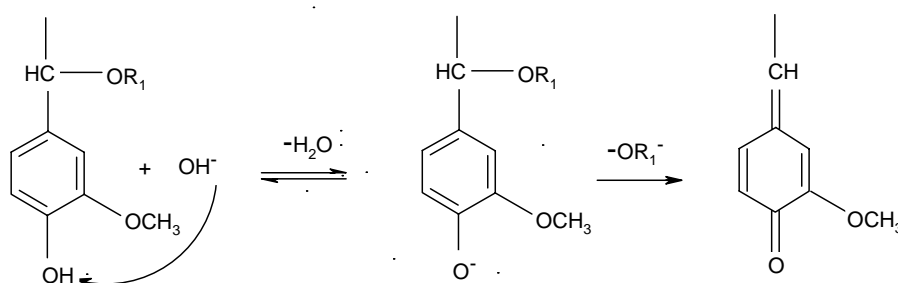


Figura I.24 – Hidrólise alcalina das ligações  $\alpha$ -O-4 em unidades fenólicas (Lai, 1991).

A segunda fase envolve a quebra das ligações  $\beta$ -O-4 nas estruturas possuidoras de grupos hidroxilo fenólicos livres. O primeiro passo destas reacções é a formação de uma metilenoquinona a partir do ião fenolato, por eliminação de um ião hidróxido, alcóxido ou fenóxido de  $C\alpha$ . Na presença de iões  $-SH$ , pelo facto de serem nucleófilos mais fortes do que os iões  $-OH$ , ocorre um ataque nucleofílico na metilenoquinona, formando-se intermediários com enxofre (epissulfuretos) que se convertem com quebra da ligação  $\beta$ -O-4. A sua degradação origina enxofre elementar e uma ligação insaturada na cadeia lateral do fragmento da lenhina (figura I.25). O enxofre elementar pode combinar-se com o ião  $S_2^-$  originando polissulfuretos, de acordo com as equações esquematizadas na figura I.26:

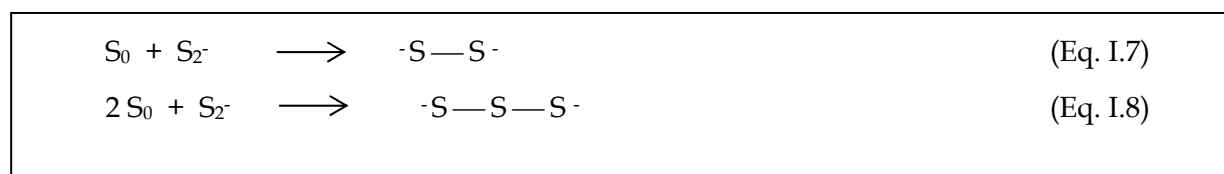


Figura I.26 – Formação de polissulfuretos.

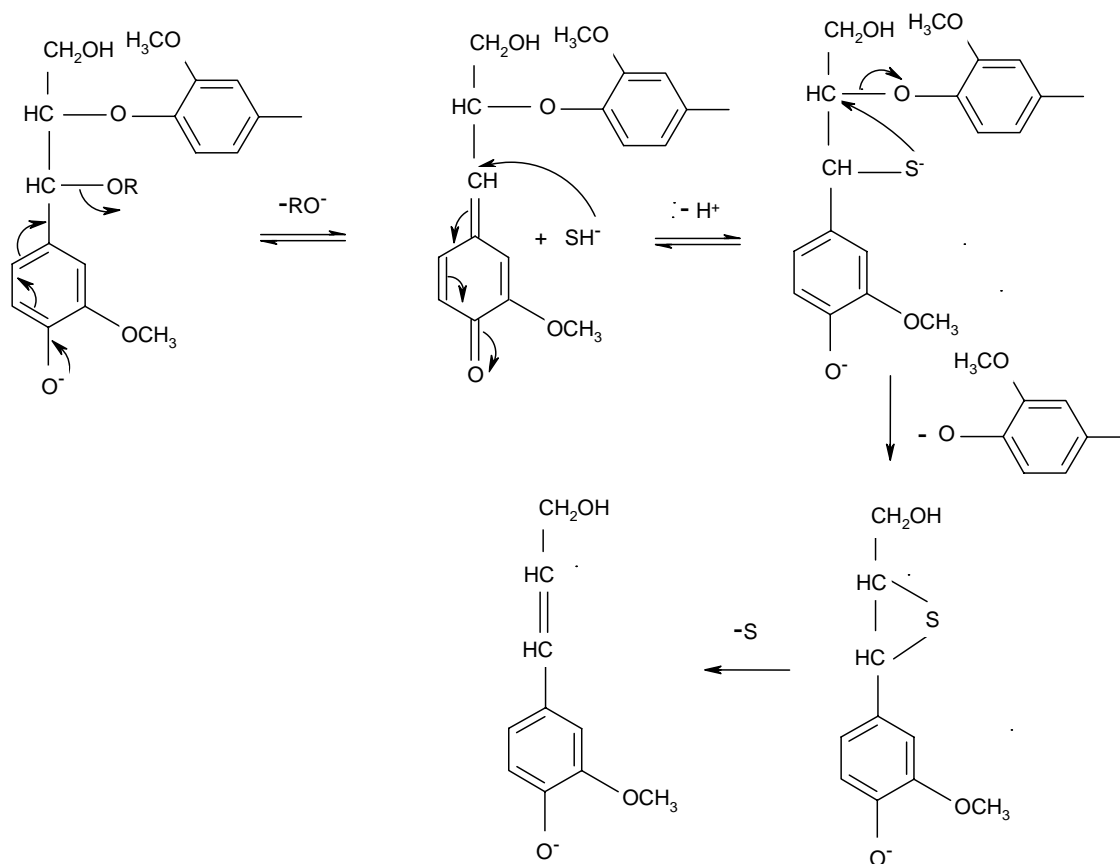


Figura I.25 – Quebra da ligação  $\beta$ -O-4 por ataque nucleofílico do ião hidrogenossulfureto (Sjöstrom, 1993).

O ião  $\text{S}_3^{2-}$  é o polissulfureto mais abundante no processo. Foi sugerido que o enxofre e os polissulfuretos podem funcionar como iniciadores de reacções radiculares entre as estruturas fenólicas da lenhina das fibras e os fenóis dissolvidos no licor negro, pelas quais se podem formar estruturas bifenilo ou ainda éter ou tioéter bifenilo, estáveis, que evitam a posterior degradação da lenhina da fibra na fase residual (Majtnerová e Gellerstedt, 2004).

Nesta primeira fase de deslenhificação geram-se novos grupos hidroxilo fenólico livres, o que facilita a dissolução do polímero (Gellerstedt e Gustafsson, 1987).

#### Deslenhificação principal

Esta fase permite remover um teor adicional de 70% de lenhina (Lai, 1991) e ocorre a uma temperatura superior a  $150^\circ\text{C}$ , devido ao facto da ionização do grupo  $-\text{OH}$  em  $\text{C}\alpha$  só se

verificar nesta gama de temperaturas. Está relacionada com a quebra das ligações éter  $\beta$ -arílicas em unidades não fenólicas, através do ião alcoolato que é um bom nucleófilo (figura I.27). Esta reacção é dependente da concentração do ião hidróxido.

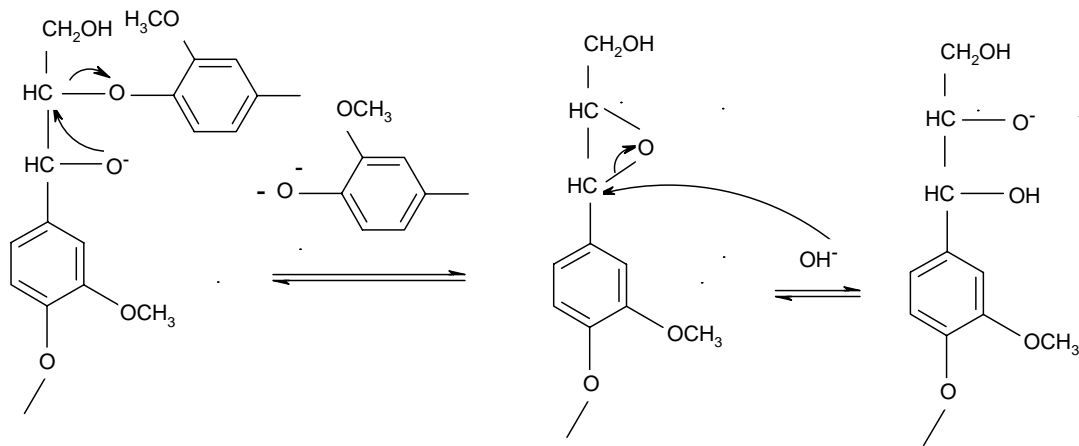


Figura I.27 – Hidrólise das ligações  $\beta$ -O-4 das estruturas não fenólicas (Sjöstrom, 1993).

Também ocorre uma clivagem semelhante em estruturas não fenólicas possuidoras de grupos  $\alpha$ -carbonilo, mas agora dependente da concentração do ião hidrogenossulfureto (Gierer, 1985).

Nesta fase ocorrem ainda reacções que promovem a quebra de ligações covalentes, quer na cadeia lateral, quer entre a cadeia lateral e o anel aromático. A figura I.28 esquematiza a quebra da ligação  $C\beta$ - $C\gamma$ , com libertação de formaldeído.

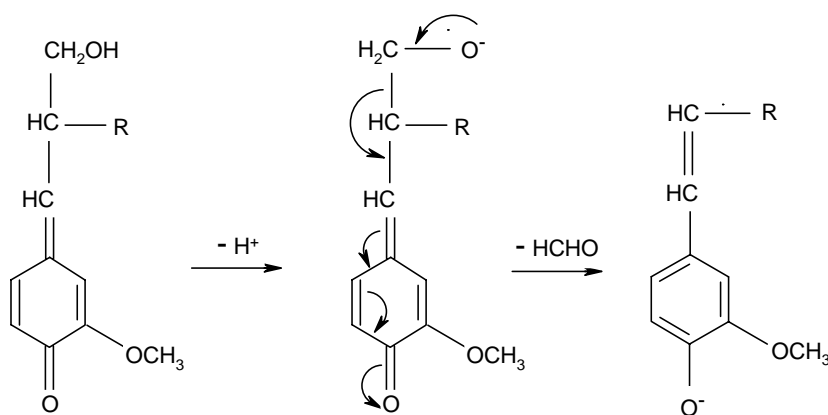


Figura I.28 – Quebra da ligação  $C\beta$ - $C\gamma$  da cadeia lateral das unidades de lenhina (Gierer, 1981).

O formaldeído libertado nesta quebra do grupo  $\gamma$ -hidroximetilo pode ser posteriormente incorporado na lenhina polimérica (Ahvazi *et al.*, 1998).

Para além das reacções ocorridas nas cadeias laterais, também existe nesta fase ruptura das ligações éter aril-metílicas, o que origina a desmetilação parcial das unidades da lenhina (figura I.29). Esta reacção, efectuada por acção do ião hidrogenossulfureto, leva à formação de metilmercaptano, responsável pelo odor desagradável do cozimento kraft, muito sentido pelo olfacto humano, extremamente sensível aos tióis, sendo o limite de detecção da ordem de 1:50 biliões (Arnaud, 1979).

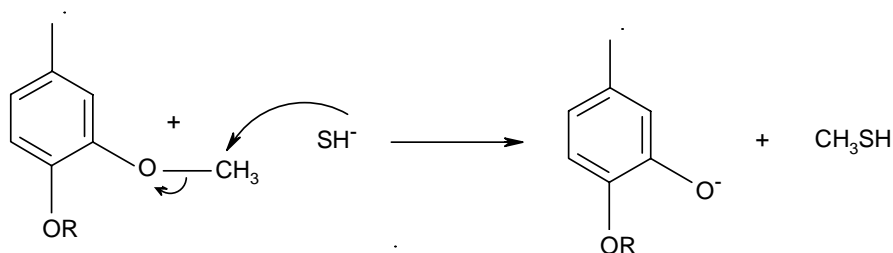


Figura I.29 – Desmetilação da lenhina com formação de metiltiol (Sjöström, 1993).

Uma concentração elevada do ião hidrogenossulfureto nesta fase parece fazer diminuir o teor da lenhina residual no início da fase seguinte (Axegård e Wikén, 1983).

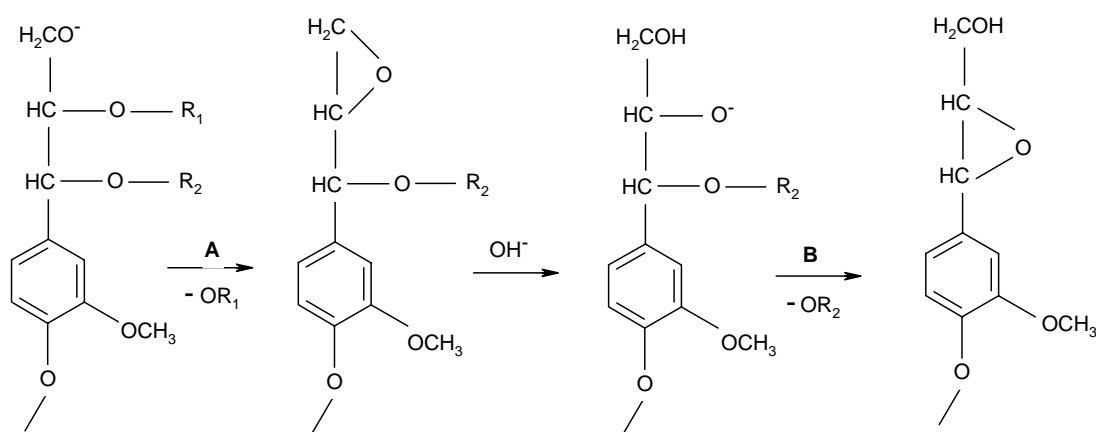
#### Deslenhificação residual

A fase residual, que começa quando cerca de 90% da deslenhificação já ocorreu, caracteriza-se por uma deslenhificação lenta associada a uma degradação rápida dos polissacáridos. A falta de selectividade do processo nesta fase impede o prolongamento do cozimento, sob pena de se comprometer o rendimento processual, a qualidade da pasta e a respectiva branqueabilidade.

A baixa velocidade da deslenhificação residual prende-se com a fraca reactividade da lenhina remanescente nas fibras. As razões para este facto ainda não foram completamente identificadas, havendo, contudo, algumas explicações baseadas, sobretudo, em experiências com compostos modelo. A reactividade é dificultada pelas alterações químicas ocorridas na lenhina, cuja estrutura se torna mais complexa no final do cozimento (Hortling *et al.*, 1992; Gellerstedt *et al.*, 1999). O baixo teor de grupos hidroxilo fenólicos, bem como o número

diminuto de ligações  $\beta$ -O-4 intactas e a elevada porção de unidades éter enólico são outras características da lenhina que obstam à sua reactividade. As reacções de condensação e a formação de estruturas com cadeias laterais reduzidas também dificultam a reactividade da lenhina residual (Gellerstedt *et al.*, 1986).

A presença de LCCs, originários da madeira ou gerados durante as fases iniciais do cozimento, também é responsável pelas características da deslenhificação residual. O tipo maioritário de LCCs, envolvendo ligações éter, é muito resistente à hidrólise alcalina (figura I.30). Estas ligações são hidrolisáveis (reacção B) somente após ruptura das ligações  $\beta$ -O-4 (reacção A), sendo, ambas, reacções lentas (Lai, 1991).



R<sub>1</sub> – unidades de lenhina e R<sub>2</sub> – cadeia de polissacárido

Figura I.30 - Quebra alcalina de uma ligação éter entre a lenhina e um polissacárido (Lai,1991).

### 3.4.1.2 – Reacções de condensação

As reacções de condensação conduzem à criação de ligações covalentes entre fragmentos da lenhina, prejudicando a dissolução do polímero, uma vez que os fragmentos formados apresentam maior massa molecular e ligações mais resistentes à hidrólise alcalina. Logo na deslenhificação inicial ocorrem reacções de condensação, que se prolongam para as fases seguintes. Algumas dessas reacções estão esquematizadas nas figuras I.31, I.32 e I.33, onde se observa uma reacção entre um carbanião (nucleófilo interno) e um intermediário do tipo metilenoquinona, impedindo a desejável fragmentação da lenhina.

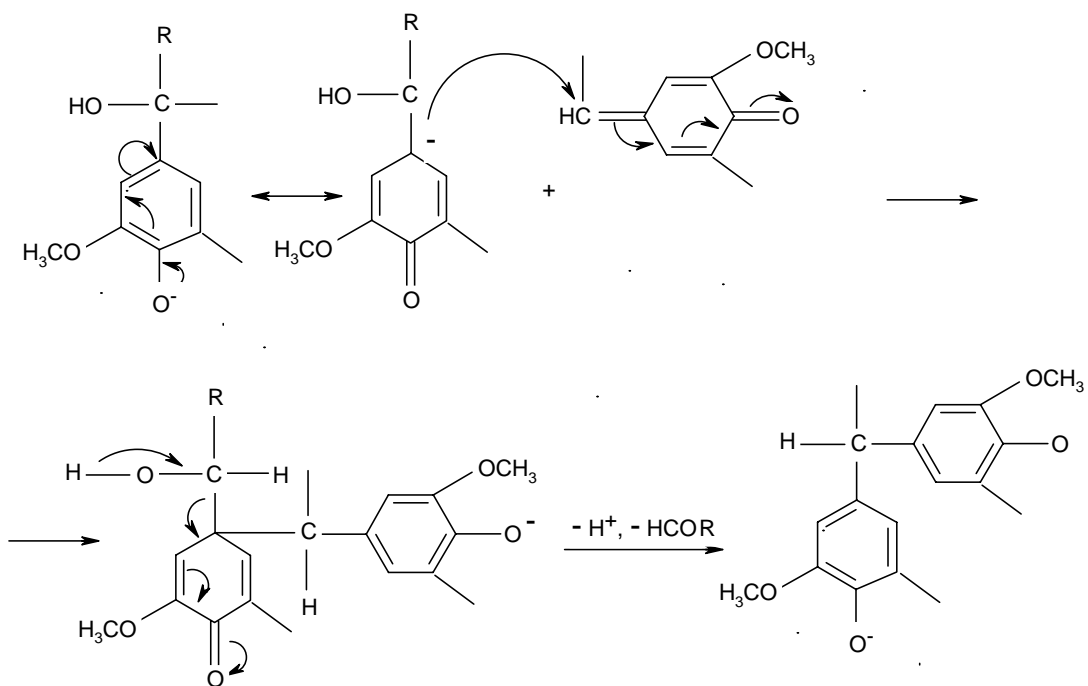


Figura I.31 – Reacção de condensação conducente à criação de uma ligação  $\alpha$ -1 (Sjöström, 1993).

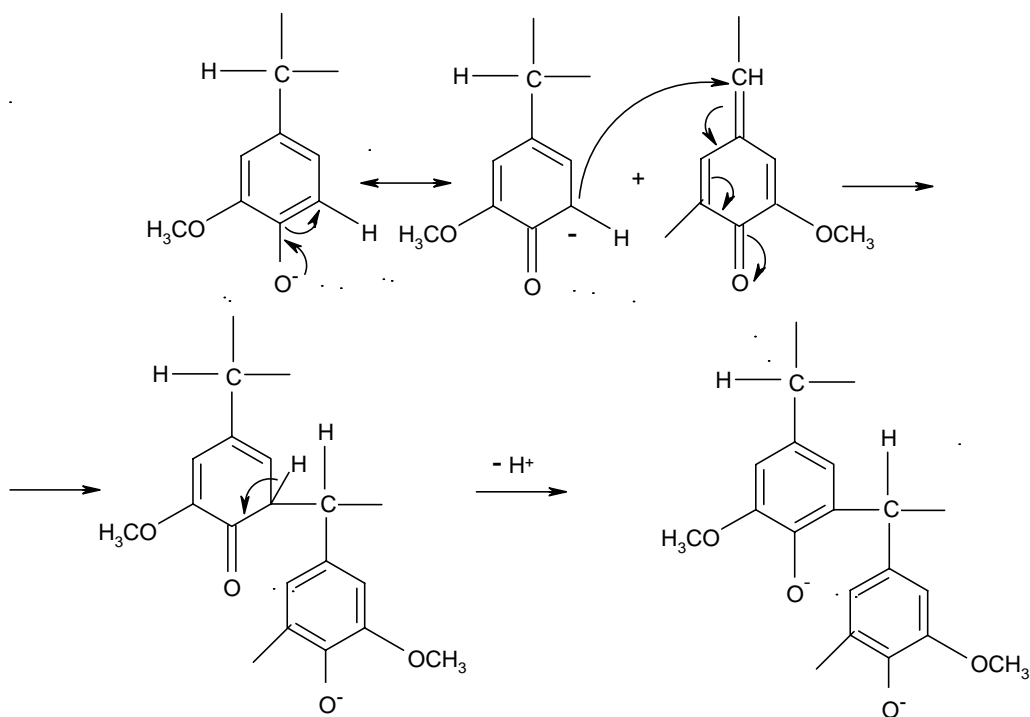


Figura I.32 – Reacção de condensação conducente à criação de uma ligação  $\alpha$ -5 (Sjöström, 1993).

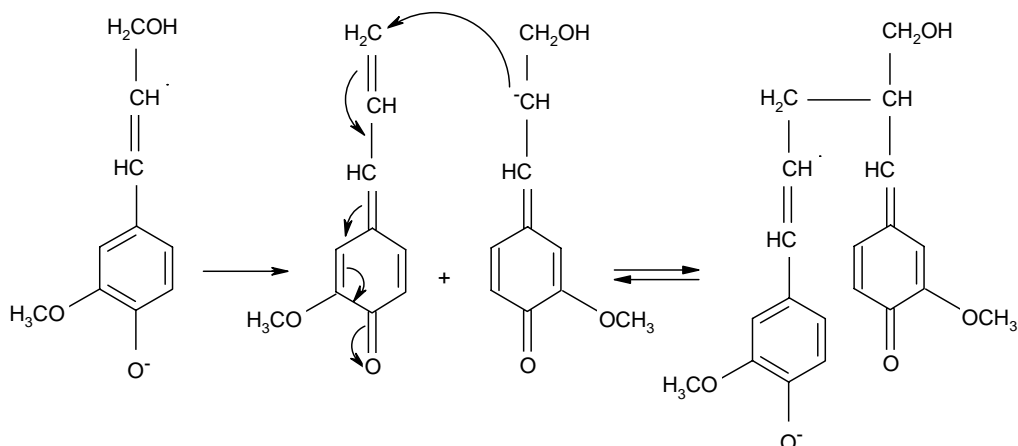


Figura I.33 – Reacção de condensação conducente à criação de uma ligação C $\gamma$ -C $\beta$  (Lai,1991).

Na fase de deslenhificação principal podem formar-se também estruturas diarilmetano por condensação de fragmentos da lenhina com o formaldeído libertado nas reacções de deslenhificação (figura I.34).

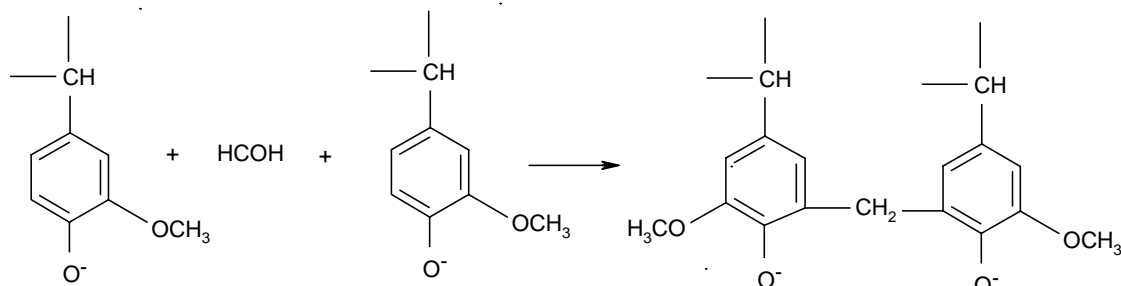


Figura I.34 - Formação de estruturas diarilmetano (Gierer, 1985).

Também é possível dar-se uma reacção de condensação aldólica entre produtos de degradação da lenhina e dos açúcares, como sejam a vanilina e o acetol, respectivamente (figura I.35).



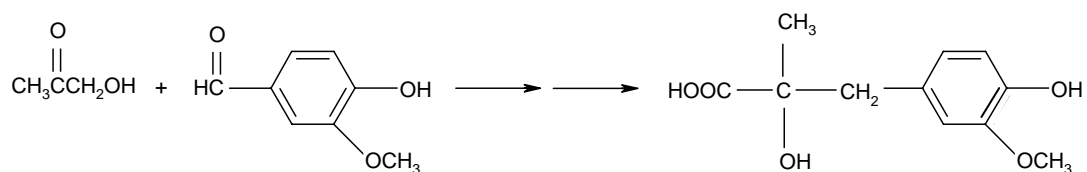


Figura I.35 – Reacção de condensação aldólica, formando ligação covalente entre derivados da lenhina e dos polissacáridos (Lai, 1991).

### 3.4.2 – Reacções dos polissacáridos

O cozimento kraft provoca perdas substanciais de polissacáridos sobretudo durante as etapas de deslenhificação inicial (perda de hemiceluloses) e de deslenhificação final (perda de celulose). Este facto é bem ilustrado na figura I.36.

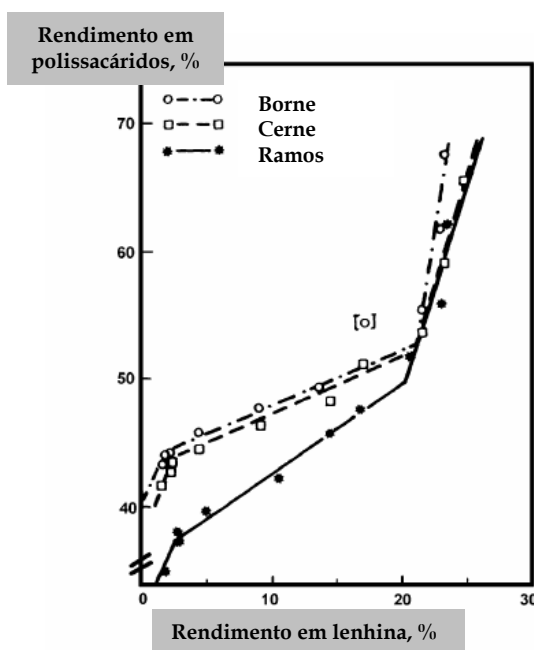


Figura I.36 – Rendimento em polissacáridos *versus* rendimento em lenhina para diferentes zonas da madeira de pinheiro (Adaptado de Gullichsen, 2000b).

As hemiceluloses são mais sensíveis a um ataque alcalino do que a celulose devido ao seu carácter amorfo e baixo grau de polimerização. Grande parte das hemiceluloses dissolve-se a temperaturas compreendidas entre 100 e 130°C. Excepção feita para as xilanas que se

dissolvem em temperaturas superiores a 140°C, embora a velocidade de hidrólise diminua durante a deslenhificação principal. A degradação das hemiceluloses gera grupos ácido que consomem hidróxido de sódio para a sua neutralização. A celulose, embora mais resistente, também sofre dissolução, numa extensão de 10-15% (Gullichsen, 2000b). Estas degradações reflectem-se na perda de rendimento processual e na redução do grau de polimerização que acarreta perda de qualidade da fibra.

As reacções mais importantes que ocorrem nas condições de cozimento kraft são a reacção de *peeling* dos grupos terminais redutores dos polissacáridos (*peeling* primário) e a hidrólise alcalina das ligações glicosídicas e dos grupos acetilo. A reacção de *peeling* sofre a competição da reacção de *stopping* que, ao dar-se, impede a continuação da degradação imposta pelo *peeling*. A reacção de *peeling*, esquematizada na figura I.37, dá-se através de uma reacção de  $\beta$ -eliminação.

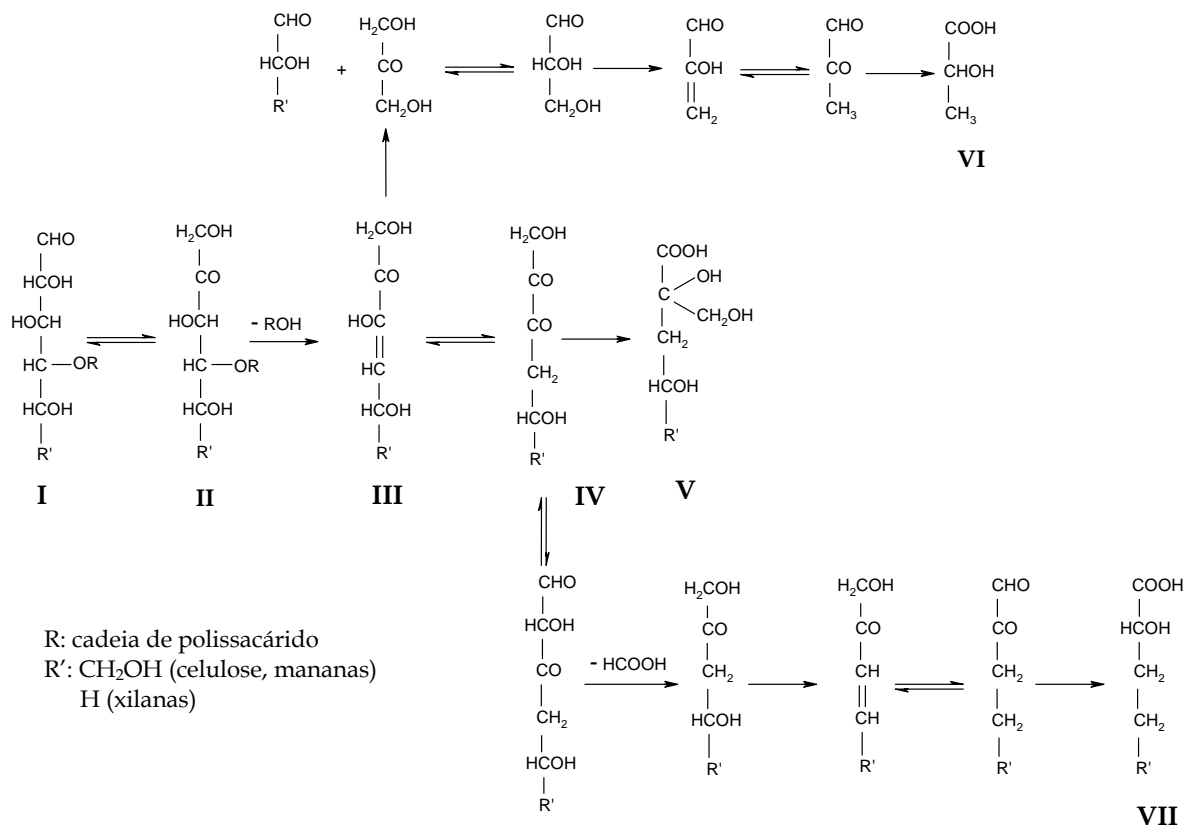


Figura I.37 – Reacção de *peeling* (Fengel e Wegener, 1989).

Esta reacção pode diminuir a cadeia de celulose em cerca de 50 a 60 unidades (Fengel e Wegener, 1989), o que não afecta grandemente o seu DP, enquanto que as hemiceluloses sofrem uma diminuição drástica do seu DP através desta reacção.

A reacção de *peeling* é interrompida devido à reacção de *stopping* (figura I.38) que se inicia com uma  $\beta$ -eliminação convertendo o grupo terminal redutor num grupo ácido carboxílico, estável em meio básico.

À temperatura de 170°C, dá-se a hidrólise alcalina (figura I.39) que também ocorre através de uma  $\beta$ -eliminação após ionização do grupo hidroxilo em C<sub>2</sub> e formação subsequente de um 1,2-epóxido, que se hidroliza rapidamente, conduzindo ao aparecimento de um novo grupo terminal redutor. Esta reacção cria ainda um 1,6-anidrido que facilmente se degrada em meio alcalino.

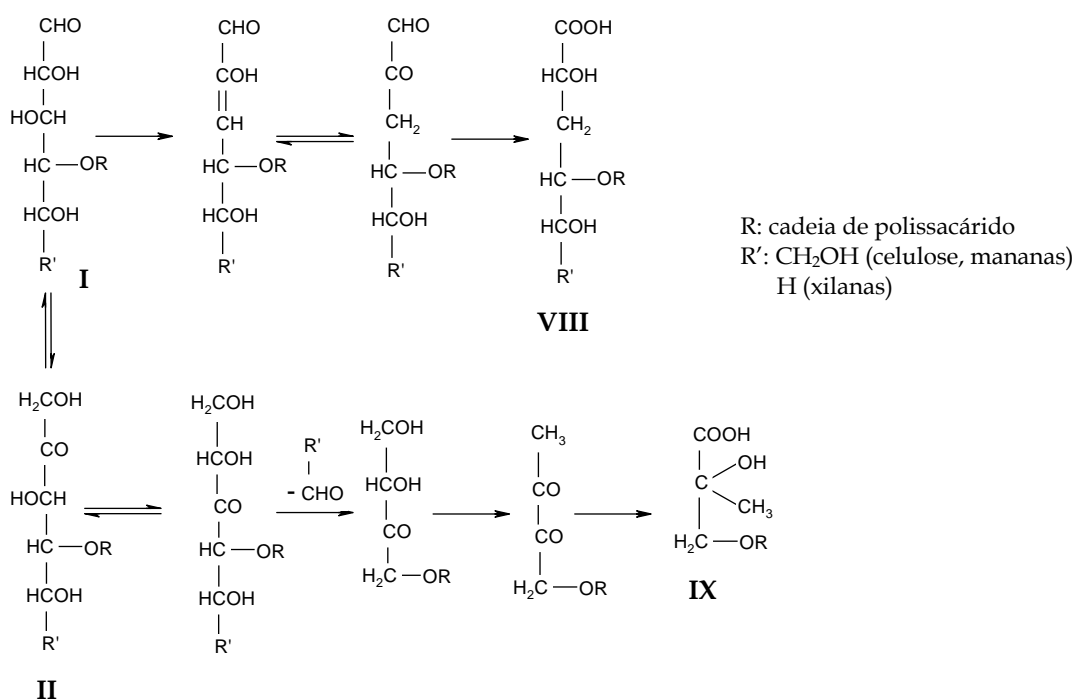


Figura I.38 – Principais reacções de *stopping* (Fengel e Wegener, 1989).

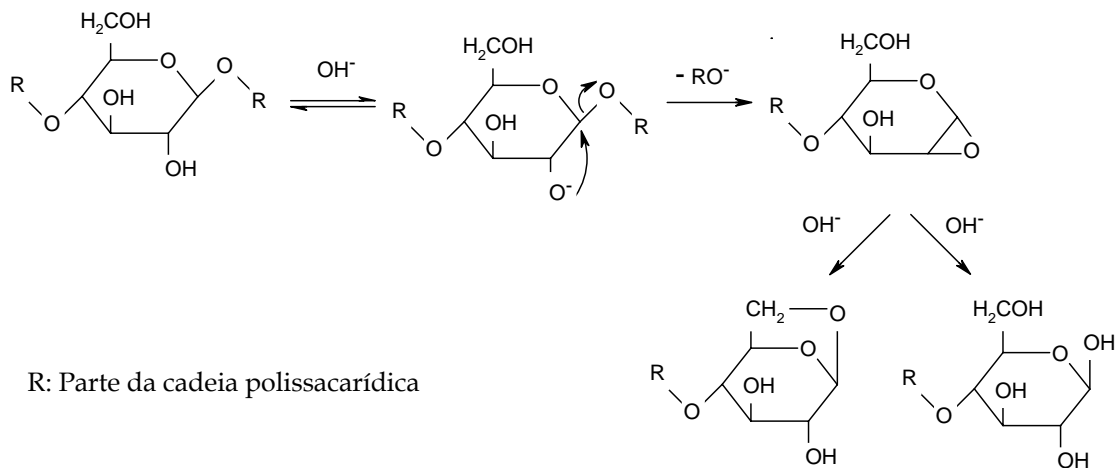


Figura I.39 – Hidrólise alcalina da ligação glicosídica (Fengel e Wegener, 1989).

Os novos grupos terminais redutores desencadeiam novas reacções de *peeling*, agora denominado *peeling* secundário, que acontecendo a 170°C ocasiona perdas de massa ainda mais intensas do que as ocorridas a temperaturas inferiores (Nevell, 1987).

### 3.4.3 – Formação de cromóforos

Durante o cozimento kraft as aparas de madeira escurecem gradualmente podendo alcançar um coeficiente de absorção da luz, medido a 457 nm, 4 a 8 vezes superior ao da madeira original. Este fenómeno também acontece com a lenhina residual, mas de uma forma ainda mais intensa, chegando esta a atingir, no final do cozimento, um valor 12,5 a 25 vezes superior ao da lenhina original da madeira (Sjöström, 1993).

A coloração das pastas cruas deve-se à presença de estruturas que absorvem a luz, vulgarmente designadas por cromóforos. Podem também existir na pasta outras estruturas que ao sofrerem oxidação pelo ar, se transformam em cromóforos, designando-se por leucocromóforos.

A origem destas estruturas tem sido objecto de vários estudos, mas não está ainda cabalmente esclarecida. Contudo, considera-se desde há muito tempo que a lenhina residual é o principal portador de grupos cromofóricos. Hartler e Norrström (1969) definiram as contribuições dos diferentes responsáveis pela coloração de uma pasta crua de resinosa, do seguinte modo: 90% - lenhina, 10% - polissacáridos e menos de 1% - extractáveis. Para alguns

autores, a cor escura deve-se à re-deposição da lenhina do licor negro sobre as fibras e ao escurecimento da lenhina da fibra durante o cozimento, no momento em que existem baixas concentrações de base (Pasco e Suckling, 2001).

Há estudos que apontam para a contribuição dos açúcares e respectivos produtos de degradação térmica (Mateo *et al.*, 2002a; Chirat *et al.*, 2000; Suckling e Pasco, 1999; Ziobro, 1990; Forsskahl *et al.*, 1976). As porções predominantes do material corado de origem polissacarídica têm estruturas furanósicas (Ziobro, 1990; Gellerstedt *et al.*, 1994). Também as hemiceluloses podem contribuir para a cor das pastas através dos ácidos hexenurónicos derivados das xilanas (Laine *et al.*, 1996).

Foi também sugerido que a lenhina contendo grupos carboxílicos após o cozimento, está sobretudo ligada aos LCCs, estando localizada nas regiões externas das paredes das fibras (Laine, 1997; Laine *et al.*, 1996; Buchert *et al.*, 1995).

Tem sido colocada a hipótese da coloração ser devida aos compostos extractáveis (Dai *et al.*, 2001; Al-Dajani e Gellerstedt, 2001; Forsskahl *et al.*, 1998). Uma parte deles é dissolvida no licor kraft, mas a maior parte dos extractáveis lipofílicos permanecem nas fibras e são degradados só durante o branqueamento, sobretudo no caso das resinosas (Speranza *et al.*, 2002; Peng *et al.*, 1999). Também foi verificado que os extractáveis, isolados da pasta através de alguns solventes orgânicos, contribuem para a cor daquela, estando localizados nas camadas superficiais das fibras (Laine e Stenius, 1995; Stenius e Laine, 1994).

Conhece-se, assim, qualitativamente, uma grande variedade de estruturas cromofóricas de onde se destacam as quinonas, os grupos carbonilo e os catecóis (Dyer e Ragauskas, 2004; Pasco e Suckling, 1998; Zhang e Gellerstedt, 1999 e 1998; Furman e Lonsky, 1988a e 1988b). Também se incluem neste grupo os complexos metálicos com base nos catecóis, alguns radicais estáveis (Glasser e Hon, 1979; Imsgard *et al.*, 1971) e os estilbenos (Pasco e Suckling, 1998).

A figura I.40 apresenta exemplos de algumas estruturas cromofóricas e leucocromofóricas.

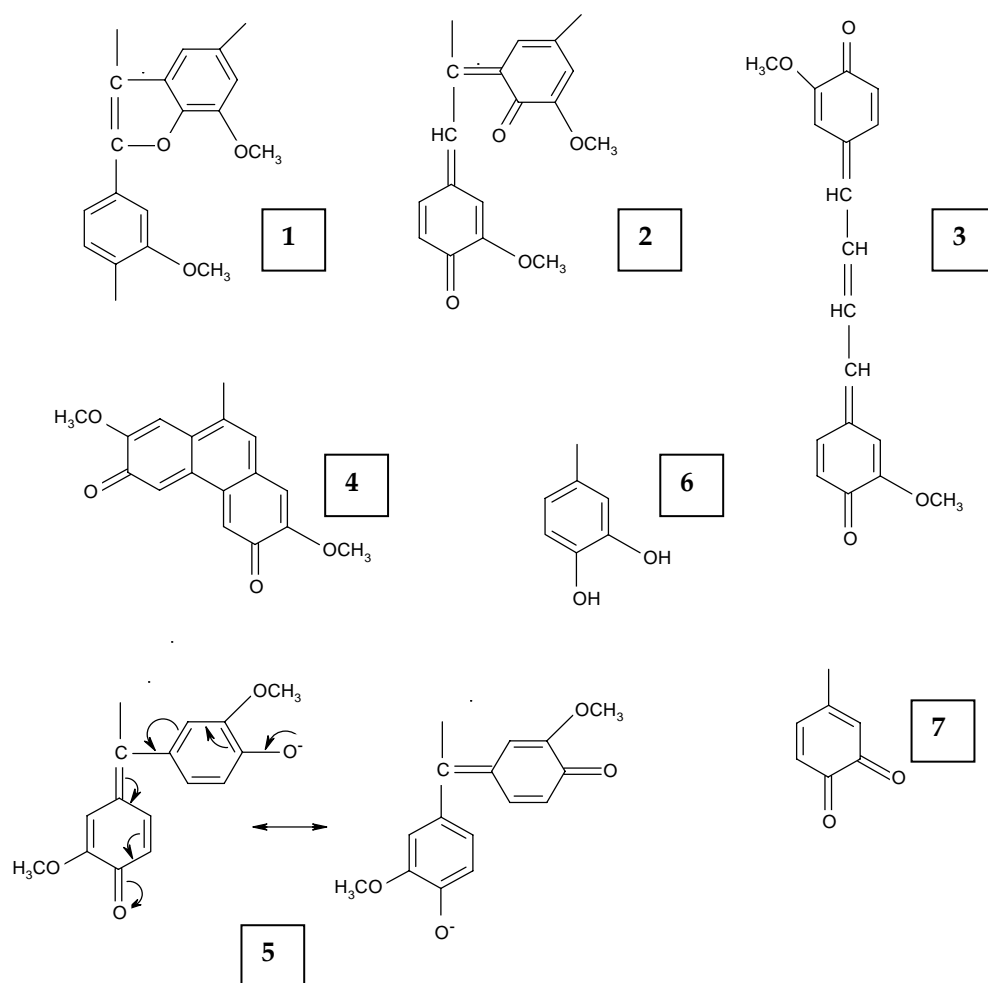


Figura I.40 – Exemplos de cromóforos e leucocromóforos (Sjöström, 1993).

As arilcumaronas e as estilbenoquinonas (1 e 2, respectivamente) formam-se a partir dos estilbenos após oxidação. As butadienoquinonas (3) podem ter origem nas estruturas pinoresinol e podem, por ciclização e posterior oxidação, resultar na formação de dionas cíclicas (4). Por outro lado, as reacções de condensação da lenhina podem criar estruturas com múltiplas ligações conjugadas (5), que se estabilizam por mesomeria e produzem coloração. Os catecóis (6) podem sofrer oxidação e originar estruturas coradas do tipo o-quinona (7) (Sjöström, 1993).

Sabe-se que algumas condições do cozimento kraft, como a sulfidez e a carga alcalina são factores determinantes na composição cromofórica dos componentes residuais e respectiva acessibilidade (Bikova *et al.*, 2001).

### 3.5 – Cinética da reacção

No controlo do processo de cozimento é fundamental seguir a cinética das reacções envolvidas, o que se torna uma tarefa complexa, em virtude dos múltiplos mecanismos de reacções químicas e dos mecanismos de transferência de massa e de energia ocorridos simultaneamente. No entanto, é comum assumir-se que, globalmente, o cozimento é um sistema reaccional homogéneo, uma vez que a velocidade da reacção é uma variável dependente da temperatura, seguindo a equação de Arrhenius. Assumindo esta simplificação, Vroom (1957) determinou a energia de activação do processo (134 kJ/mol) e por transformação matemática da equação de Arrhenius, introduziu o conceito de factor H, valor numérico que exprime tempo e temperatura numa só variável (Gullichsen, 2000b e 2000c; Sjöström, 1993; Bryce, 1980). Neste sistema simplificado, o gráfico da velocidade relativa da reacção *versus* tempo é uma curva, cujo integral é denominado factor H. O factor H unitário é definido como o efeito do cozimento durante uma hora a 100°C. As velocidades a todas as outras temperaturas são relacionadas com este padrão. Se as concentrações dos iões SH<sup>-</sup> e OH<sup>-</sup> variarem de modo reprodutível, este parâmetro indica com precisão suficiente o grau de deslenhificação e é uma ferramenta muito útil no controlo do processo. Num cozimento kraft completo é usual atingir-se um factor H com um valor de 1500–2000 (Sjöström, 1993).

### 3.6 – Cozimentos modificados

O processo kraft convencional, apesar das vantagens que apresenta, possui algumas desvantagens que devem ser minoradas, de onde se realçam o baixo rendimento, alguma falta de uniformidade e o baixo factor de reflectância das pastas, para além de elevados custos energéticos e de investimento. Estes problemas conduziram à pesquisa de alterações processuais que permitissem aumentar rendimentos e promover a qualidade final das pastas (Thomson e Gustafson, 2000; MacLeod e Pelletier, 1987).

A primeira das evoluções tecnológicas, o cozimento com polissulfuretos, baseou-se em modificações químicas e consistiu na introdução de enxofre elementar no processo, com o intuito de reduzir a perda de hemiceluloses. Outra das modificações químicas foi a adição de antraquinona que, para além de diminuir a velocidade das reacções de *peeling*, acelera simultaneamente a deslenhificação (Gullichsen, 2000b). Estes dois processos permitiram

produzir pastas de resinosas com I.K.≈22-25, com um rendimento 2% superior ao do processo convencional, de I.K.≈30, sem acarretar perdas nas propriedades de resistência (Minor, 1996).

Para melhorar a uniformidade do cozimento e da pasta, bem como para poupar energia, apareceu na década de 80 a tecnologia de deslocamento do licor. O princípio da alteração do perfil das concentrações das bases durante o cozimento conduziu ao aparecimento e implantação no mercado de novas tecnologias (tabela I.IV), capazes de prolongar a deslenhificação e produzir pastas com baixo teor de lenhina, mantendo-se a elevada resistência físico-mecânica das fibras (Tikka *et al.*, 1991; Johansson *et al.*, 1984). É possível que a maior uniformidade nos cozimentos modificados com deslocamento de licor, seja devida ao pré-tratamento com licor negro, que para além de remover imediatamente alguma lenhina e polissacáridos, torna a matriz da madeira mais acessível à elevada concentração de base que vai receber durante o período de cozimento (Siistonen *et al.*, 1999; Tikka *et al.*, 1996; Tikka *et al.*, 1993).

Estes processos modificados têm vindo a ser otimizados no sentido de obter diminuições efectivas nos ciclos de cozimento e melhorias consideráveis na branqueabilidade das pastas (Wizani *et al.*, 2000).

Tabela I.IV – Principais cozimentos kraft modificados, conhecidos pelas siglas que traduzem as denominações usadas internacionalmente (Gullichsen, 2000b; Uusitalo e Svedman, 2000).

| <b>Processos contínuos</b>                         | <b>Processos descontínuos</b>           |
|--|---|
| <b>MCC</b> (modified continuous cooking)           | <b>RDH</b> (rapid displacement heating) |
| <b>EMCC</b> (extended modified continuous cooking) | <b>SB</b> (SuperBatch cooking)          |
| <b>ITC</b> (isothermal cooking)                    | <b>WLI</b> (white liquor impregnation)  |
| <b>LSC</b> (Lo-solids cooking)                     | <b>EB</b> (EnerBatch cooking)           |

Os pré-tratamentos das estilhas com licor a elevada temperatura são alterações que devem manter-se no futuro (Hartler, 1997), para incrementar a eficácia do cozimento. Também a remoção do licor negro enriquecido em fragmentos de lenhina e a manutenção de uma concentração elevada de iões hidróxido durante o cozimento, são factores



indispensáveis para evitar a adsorção e posterior agregação da lenhina dissolvida à lenhina residual das fibras (Norgren *et al.*, 2001).

Na década de 80 também os processos biotecnológicos tiveram grande expansão na indústria de pasta e papel (Erickson, 1985), nomeadamente nos processos de bio-cozimento e bio-branqueamento. Têm sido enunciadas vantagens dos pré-tratamentos enzimáticos, sobretudo o incremento do rendimento e a diminuição do teor de incozidos, o que mostra que o tratamento prévio promove uma deslenhificação mais eficiente e uniforme (Villar e Alcaide, 2004; Abrantes *et al.*, 2000; Vaz *et al.*, 1999; Molina *et al.*, 1999a e 1999b; Kirk *et al.*, 1992; Dawson-Andoh *et al.*, 1991).

O uso de surfactantes como aditivos de cozimento tem sido descrito como outra hipótese tecnológica para a realização de cozimentos mais uniformes, com menor teor de incozidos e com níveis superiores de álcali residual, apresentando as respectivas pastas conteúdos em lenhina e extractáveis inferiores (Gomes da Silva Júnior *et al.*, 2004; Dugiralla, 1999a, Cole *et al.*, 1993). Estes aditivos parecem melhorar o rendimento em pasta como resultado de um aumento de selectividade (Guo *et al.*, 2002), que também se nota no incremento da viscosidade intrínseca (Borchardt *et al.*, 2001).

Os surfactantes são moléculas anfifílicas, cuja propriedade fundamental é a diminuição da tensão interfacial, pela fácil adsorção destas moléculas nas interfaces criadas entre as espécies hidrofóbicas e a água (Stenius, 2000; Gamboa e Filipe, 2000; Miguel, 2000; Hancock, 1984). Por esta razão, ao contrário da antraquinona, que actua como catalisador da deslenhificação, os surfactantes diminuem a tensão superficial ou energia livre de superfície (Adamson e Gast, 1997) entre o licor e as aparas, obtendo-se um efeito molhante da superfície das aparas e uma penetração facilitada do licor (Dugiralla, 2000), benéficos para a distribuição uniforme dos reagentes químicos na madeira (Minor e Springer, 1993; Gustafson *et al.*, 1989). Por outro lado, o uso de surfactantes pode ser vantajoso também na emulsificação e consequente remoção de extractáveis, o que se traduz em diversas melhorias do processo, como sejam a maior velocidade de desintegração das estilhas, a redução potencial do tempo de cozimento e a redução dos depósitos de *pitch* formados, facto de maior relevância para as essências folhosas (Borchardt *et al.*, 2002; Dugiralla, 1999b). Esta acção de desresinação pode existir também durante a deslenhificação com oxigénio (Bouchard *et al.*, 2002). Ainda estão descritas vantagens no que diz respeito ao impedimento da precipitação da lenhina dissolvida sobre as fibras (Yamaguchi e Meshitsuka, 1999), o que parece coadunar-se com o facto dos surfactantes poderem ser usados para promover a

agregação dos fragmentos de lenhina do licor negro de modo a potenciar a separação do polímero, para posteriores utilizações energéticas (Norgren *et al.*, 2004).

Apesar deste tipo de aditivação ter dado resultados experimentais benéficos e de haver algumas patentes nesta área desde a década de 90 (Chen, 1990; Blackstone e Ridgeland, 1996; Victor *et al.*, 1996), ainda não é uma tecnologia implementada industrialmente. Algumas experiências realizadas na indústria indicam que o uso de surfactantes é benéfico (Manji, 1996), enquanto outras se mostram inconclusivas. Assim, revela-se necessário fazer uma triagem laboratorial deste tipo de aditivos em condições padronizadas, no sentido de desenvolver o conhecimento científico acerca das respectivas eficácias específicas, dos seus mecanismos de actuação e viabilidade industrial (Dugiralla, 2000).

### 3.7 – Cozimentos em reactor de fluxo contínuo

Os reactores de fluxo contínuo (FTR) têm sido largamente utilizados na investigação durante as últimas décadas, sobretudo nos domínios da química da madeira e das tecnologias de produção de pastas (Islam *et al.*, 1996).

Este tipo de reactores laboratoriais caracteriza-se por possuir uma fase sólida imobilizada, constituída pela biomassa (geralmente aparas de madeira ou pasta) que é percorrida, continuamente, por uma fase fluida, que pode ser o licor de cozimento ou outra solução solvente, com fluxos de entrada e saída síncronos, mas ajustáveis. Esta particularidade possibilita o controlo eficaz do tempo de residência médio que, sendo pequeno, minimiza as reacções entre os componentes dissolvidos, ou entre estes e a fase sólida.

Estes reactores revelaram-se mais adequados do que os reactores *batch* para avaliar a cinética da deslenhificação (Labidi e Pla, 1992a e 1992b; Labidi, 1989), porque permitem um melhor conhecimento do tempo de reacção durante o qual actua uma concentração determinada de reagentes activos.

O comportamento do fluido num reactor FTR pode variar entre o escoamento pistão e o de uma mistura agitada. Num reactor pistão ideal, o fluido possui uma frente de líquido que se move unidireccionalmente, deslocando-se todos os elementos do fluido com igual velocidade, existindo um único tempo de residência, que é sempre constante (Levenspiel, 1999). No reactor FTR, o fluxo real é afectado pelo modo como o volume do reactor é

preenchido, já que as superfícies sólidas criam um atrito que provoca atraso no deslocamento do fluido nas zonas adjacentes. Criam-se, assim, locais de mistura efectiva, cuja intensidade depende do tamanho, forma e distribuição das partículas sólidas, podendo até formar-se canais de escoamento preferenciais (Islam *et al.*, 1996).

Este reactor foi usado por Yllner e colaboradores (1957) para reduzir ou eliminar as reacções secundárias entre os componentes da madeira dissolvidos, uma vez que o fluxo contínuo de licor, para além de conduzir à manutenção da concentração constante de reagentes, promove também a remoção contínua dos fragmentos dissolvidos.

Janson e Palenius (1972) usaram-no também para estudar a deslenhificação kraft sob condições que impedissem a reprecipitação da lenhina, o que parece ocorrer nos cozimentos descontínuos. No caso do reactor FTR não ocorre deposição da lenhina, excepto quando é provocada a recirculação do licor negro, facto que origina o escurecimento da pasta e o aumento do conteúdo em xilanas (Janson e Palenius, 1975). Estes autores verificaram ainda que as pastas produzidas possuíam maior grau de brancura e resistências físico-mecânicas superiores, embora com rendimentos processuais inferiores, relativamente às produzidas pelo processo *batch*.

Em 1983, Sjöblom e colaboradores usaram um reactor FTR para otimizar as condições de selectividade máxima da deslenhificação kraft, com uma concentração uniforme de álcali efectivo e uma concentração do ião SH<sup>-</sup> muito elevada no início da deslenhificação principal. O contínuo aporte destes iões pode ser responsável pela viscosidade superior destas pastas (200-250 dm<sup>3</sup>/kg) relativamente às obtidas num cozimento convencional. A presença da lenhina dissolvida afecta negativamente a selectividade, sobretudo no final do cozimento, sendo os efeitos dependentes da concentração e do tempo de permanência desta no reactor, pelo que a selectividade é incrementada nos cozimentos FTR em virtude da concentração mínima de lenhina dissolvida aí presente (Sjöblom *et al.*, 1988).

Estes reactores são também muito úteis para o estudo da estrutura química da lenhina (Gellerstedt *et al.*, 1992), porque facilitam o isolamento de fracções representativas da lenhina dissolvida nas diferentes etapas de cozimento, em vez de originarem uma fracção que contém toda a lenhina previamente dissolvida. Permitem, ainda, que a deslenhificação seja extremada, até obtenção de pastas com conteúdos muito baixos de lenhina, inferiores aos obtidos no cozimento descontínuo, sem ocorrência das possíveis reacções secundárias

(Labidi *et al.*, 1993) que é comum acontecerem quando a concentração em álcali efectivo decresce (Gellerstedt e Robert, 1987).

Ainda no âmbito da investigação da estrutura química dos constituintes da madeira, o uso dos reactores FTR permite efectuar o isolamento da lenhina residual de uma pasta por acidólise em meio orgânico (dioxano), que vulgarmente é efectuada de modo descontínuo. O processo tem a vantagem de se obterem rendimentos de hidrólise mais elevados, apresentando a lenhina uma estrutura idêntica à da lenhina obtida em balão sob refluxo, para as mesmas pastas (Jiang e Argyropoulos, 1999).

À escala industrial, não estão disponíveis quaisquer resultados, porque nestes reactores a relação licor/madeira é muitíssimo alta, sendo os custos originais e de recuperação de químicos extremamente elevados, tornando o processo economicamente inviável (Islam *et al.*, 1996).

### 3.8 - Características ópticas das pastas: brancura e cor

A capacidade de absorção manifestada pelos vários materiais ao longo do espectro visível é uma das suas características intrínsecas e condiciona a cor com que os podemos visualizar, de acordo com o descrito na tabela I.V.

Tabela I.V – Relação entre os comprimentos de onda das radiações absorvidas e a cor observada para diferentes materiais com capacidades de absorção em bandas próximas (Thompson, 1998).

| Comprimento de onda | Cor Absorvida | Cor visualizada |
|---------------------|---------------|-----------------|
| 400-435             | Violeta       | Amarelo-verde   |
| 435-480             | Azul          | Amarelo         |
| 480-490             | Verde-azul    | Laranja         |
| 490-500             | Azul-verde    | Vermelho        |
| 500-560             | Verde         | Magenta         |
| 560-580             | Amarelo-verde | Violeta         |
| 580-595             | Amarelo       | Azul            |
| 595-605             | Laranja       | Verde-azul      |
| 605-750             | Vermelho      | Cian            |

Esta absorção, no domínio do visível, está patente nas curvas de reflectância apresentadas na figura I.41.

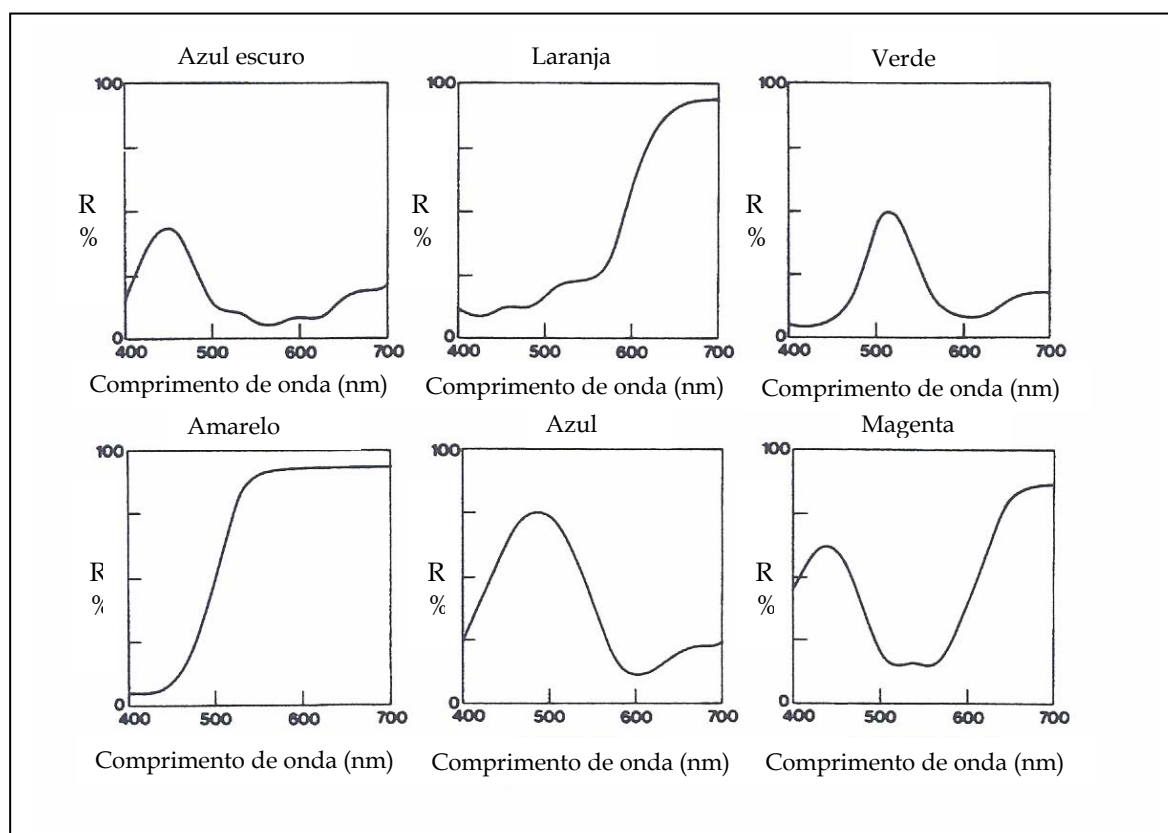


Figura I.41 – Curvas de reflectância típicas para materiais de diferentes cores. (Adaptado do manual de instruções do Color Touch 2 Model ISO, 1994).

Assim, é possível usar as curvas espectrométricas para caracterizar a cor da luz reflectida por um objecto ou material, incluindo as pastas kraft cruas.

Na figura I.42 podem observar-se curvas de reflectância espectral típicas de vários papéis.

No entanto, para definir completamente uma sensação de cor é necessário considerar o produto do valor da reflectância pela quantidade de luz emitida pela fonte de iluminação e pela resposta relativa (sensibilidade) dos receptores de cor na retina, para cada comprimento de onda da cor do espectro visível. Como existem 3 tipos de receptores de cor na nossa retina, sensíveis a elevados comprimentos de onda (vermelho), comprimentos de onda médios (verde) e pequenos comprimentos de onda do espectro visível (azul), obtêm-se 3 produtos para cada ponto medido.

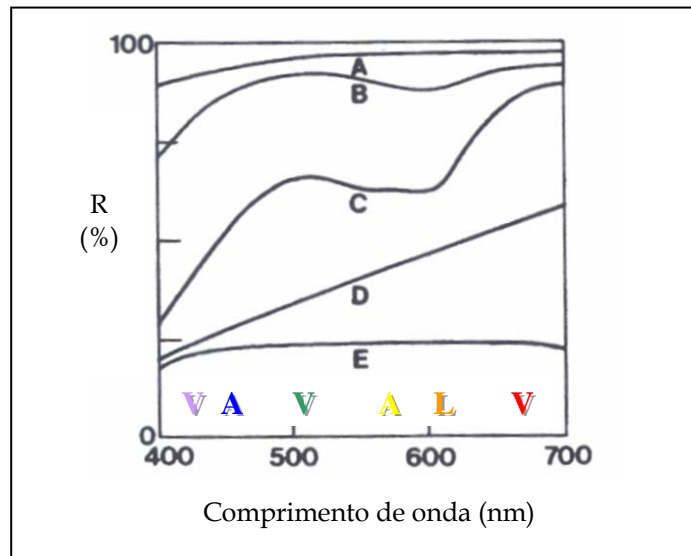


Figura I.42 – Curvas de reflectância espectral para vários papéis: A – Papel de filtro branco; B – Papel bond branco; C – Papel de jornal; D – Papel kraft; E – Papel cinzento. (Adaptado do manual de instruções do Color Touch 2 Model ISO, 1994).

A soma de cada um destes produtos para todos os comprimentos de onda denomina-se valor *tristimulus* ( $X$ ,  $Y$  e  $Z$ ) e representa a grandeza ou magnitude da sensação de cor (estímulo) para cada um dos tipos de cone da retina (Thompson, 1998).

Podem calcular-se, a partir da curva espectral de reflectância os conjuntos das 3 coordenadas descritivas da cor, que especificam, nomeadamente a cor, a intensidade da cor e a vivacidade da cor. A Comissão Internationale de l’Eclairage (CIE) propôs em 1931 um sistema de cor usando os valores *tristimulus* primários:  $X$ ,  $Y$  e  $Z$ .

O sistema inicial sofreu já várias transformações matemáticas e, a partir dele, foram sendo criadas novas hipóteses alternativas de descrição da cor, actualmente designados por sistemas de coordenadas de cor oponentes. O conceito básico que fundamenta o uso destes sistemas de tipo oponente é o de que entre o olho humano e o cérebro, todos os sinais obtidos nos receptores de retina (cones) são codificados em 3 sinais distintos que representam claro-escuro, vermelho-verde e amarelo-azul (Hering, 1964). O argumento principal para o desenvolvimento destes sistemas reside na impossibilidade de uma cor ser simultaneamente verde e vermelha ou amarela e azul, podendo ser vermelha e amarela (objectos laranja) ou ser vermelha e azul (objectos roxos). Deste modo, o “estado” de vermelho ou verde pode ser expresso por um número singular, usualmente designado por  $a$ , que é positivo se a cor for vermelha e negativo se a cor for verde. De modo idêntico, os

“estados” de amarelo ou azul podem ser expressos por uma coordenada **b**, que é positiva para amarelo e negativa para azul. A terceira coordenada de cor descreve a intensidade da cor (claro-escuro) e geralmente designa-se por **L**. Representa a aproximação matemática da resposta do olho humano ao branco e ao negro. Assim, 100 representa um branco perfeito e 0 representa, por oposição, o negro perfeito. (Berns, 2000; Scott e Abbott, 1995). A cor é então definida pelos seus valores **L**, **a** e **b** e o sistema é designado como sistema *CIELab*. Foi desenvolvido por Hunter em 1942 por transformação não linear do sistema CIE de 1931. A representação deste sistema mostra-se na figura I.43.

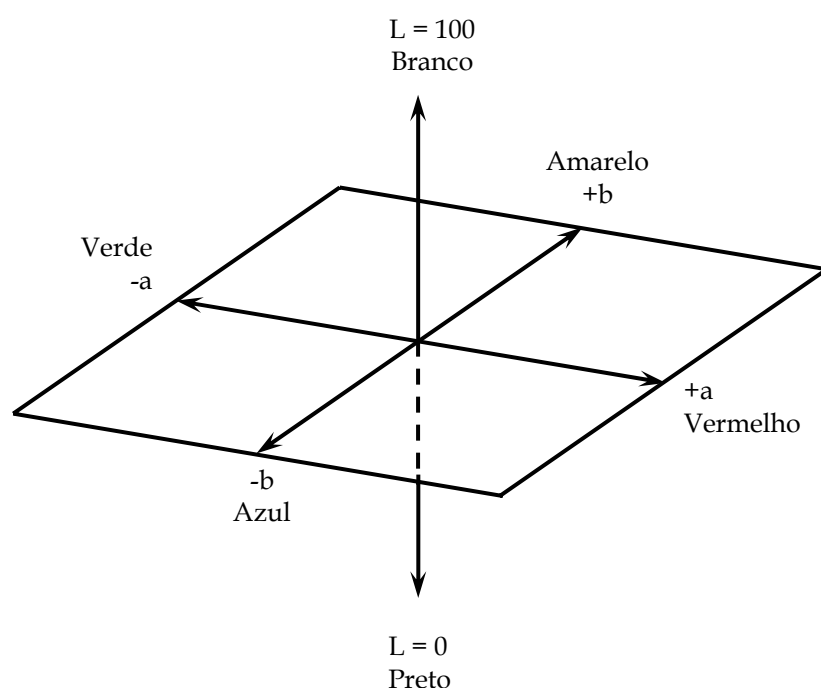


Figura I.43 – Espaço de cor ou escala **L, a, b**.

Em 1976 foram aprovadas e recomendadas modificações de simplificação de cálculos, ficando o sistema conhecido como espaço CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , com a abreviatura oficial CIELAB (CIE, 1978). O sistema CIELAB ainda utiliza os valores *tristimulus*, medidos de modo habitual, mas aplicados a um conjunto de equações diferentes na tentativa de melhorar a uniformidade perceptual da diferença de cor (Berns, 2000).

As equações que se apresentam seguidamente são relativas ao espaço CIELAB e são transformações do sistema de valores *tristimulus*  $X, Y, Z$ :

$$L^* = 116(Y / Y_n)^{1/3} - 16 \quad (\text{Eq. I.I})$$

$$a^* = 500[(X / X_n)^{1/3} - (Y / Y_n)^{1/3}] \quad (\text{Eq. I.II})$$

$$b^* = 200[(Y / Y_n)^{1/3} - (Z / Z_n)^{1/3}] \quad (\text{Eq. I.III})$$

onde  $X_n$ ,  $Y_n$  e  $Z_n$  são os valores *tristimulus* X, Y e Z correspondentes à referência branco.

Este espaço de cor é ainda o mais frequentemente usado para medição da cor.

Para além do uso destas coordenadas de cor é possível usar outros modos de descrição sistemática da cor. Muitas vezes os objectos a comparar diferem apenas numa propriedade, por exemplo, a quantidade de um componente corado ou impureza e a sua cor varia em função dessa quantidade. Nestes casos, a cor pode ser descrita por uma única variável, sendo mais fácil a interpretação de uma escala monodimensional e um número singular como descritor. Enquadram-se neste tipo duas das escalas muito utilizadas na indústria papelreira – a escala de amarelo (yellowness) e o grau de brancura (brightness). No primeiro caso a escala de amarelo é baseada nas coordenadas de cor do sistema CIE e correlaciona-se com a percepção visual de cores vistas apenas como amarelo ou azul. No caso do grau de brancura, a medição prende-se com uma combinação da intensidade e da vivacidade ou saturação da cor, já que corresponde ao atributo da sensação visual de acordo com o qual uma área de amostra parece emitir, transmitir ou reflectir mais ou menos luz (Berns, 2000). A medição do grau de brancura só considera a zona azul do espectro visível, ignorando as restantes zonas, representando, por isso, o modo como uma pessoa aprecia o papel se estiver a usar óculos de sol com lentes azuis.

Esta medição, no caso das pastas kraft cruas, designa-se por factor de reflectância, uma vez que não se trata de um material verdadeiramente branco, mas com uma reflectância espectral do tipo indicado na figura I.42 – D.





## 4 - O BRANQUEAMENTO DAS PASTAS

### 4.1 - Introdução

A falta de selectividade típica do final do cozimento kraft impõe um limite efectivo no prolongamento da deslenhificação e obriga a que outros métodos mais selectivos sejam utilizados para continuar a remoção da lenhina. Deste modo, o principal objectivo do branqueamento das pastas químicas é terminar a deslenhificação permitindo a obtenção de pastas de elevado grau de brancura, capazes de possibilitar um bom contraste de leitura, no caso da utilização em papéis de impressão e escrita (I/E). É desejável que a brancura atingida seja estável e que as propriedades de resistência das pastas sejam mantidas num nível adequado a utilizações nobres e longas. Adicionalmente, o branqueamento pode servir para a remoção de extractáveis e outros contaminantes, o que é importante obter em determinadas aplicações específicas do papel. É o caso dos papéis *tissue*, nos quais se deve evitar a presença de compostos potenciais causadores de alergias. Também nos papéis I/E pode haver necessidade de evitar interferências de partículas coradas do papel suporte com as letras impressas, sobretudo em países que utilizam alfabetos desenhados.

Os reagentes de branqueamento são, contudo, mais dispendiosos do que os usados no cozimento e alguns deles acarretam problemas de ordem ambiental não negligenciáveis. Assim, os reagentes e a metodologia deste processo têm estado em permanente evolução, na procura de minimizar o impacte ambiental imposto.

No séc. XIX o branqueamento era efectuado de modo descontínuo, tendo passado a realizar-se de modo contínuo desde 1930, altura em que foi introduzido o conceito de sequência de branqueamento. A acção de deslenhificação que ocorre no branqueamento é levada a efeito em fases ou estágios sequenciais, usualmente com uma lavagem intermédia. Tal facto deve-se à impossibilidade de aplicar os químicos numa só operação em condições que possibilitem a obtenção de brancura elevada, sem conduzir a uma exagerada degradação dos polissacáridos. O pH das diferentes fases consecutivas é alternado, de modo a facilitar o processo.

No tocante aos reagentes, verificou-se que o cloro elementar é um agente de deslenhificação muito selectivo, pelo que se utilizou durante muitas décadas sob a forma de cloro gasoso ou hipoclorito de sódio nos estágios ácidos de oxidação da lenhina. Não obstante, a sua reacção com a lenhina gera elevado teor de compostos organoclorados,

determinados como AOX (Adsorbable Organic Halides) e dioxinas, cuja libertação para o ambiente importou combater. As pressões ambientais e de mercado obrigaram à substituição total destes químicos, usando-se hoje apenas um composto de cloro, o dióxido de cloro, aplicado no branqueamento pela primeira vez em 1946 e gerador de um teor muito mais reduzido de organoclorados (Lorås, 1980). Os outros compostos que se utilizam actualmente no branqueamento são o oxigénio, o peróxido de hidrogénio, o ozono e os peroxiácidos. As sequências de branqueamento designam-se, de forma breve, pela utilização das abreviaturas de cada reagente, indicadas pela ordem de actuação sobre a pasta.

#### **4.2 – Branqueabilidade das pastas**

Pode definir-se a branqueabilidade das pastas como a facilidade com que as pastas cruas obtidas por diferentes processos podem ser branqueadas para atingir um dado nível de brancura. Esta aptidão pode ser traduzida pelo grau de brancura obtido após a aplicação de uma sequência de branqueamento, ou através da quantidade de químicos requerida para se alcançar um grau de brancura pré-definido (Minor, 1996).

Como o branqueamento é essencialmente a remoção da lenhina residual da pasta e como existe uma relação entre o conteúdo de lenhina e as necessidades em reagentes de branqueamento, a determinação do teor de lenhina é um bom modo de estimar a quantidade de reagentes necessários. Devido à morosidade dos métodos directos de doseamento da lenhina, usam-se por rotina métodos indirectos. Um destes métodos padronizados é a determinação do índice kappa (I.K.). Usa-se desde 1957 e define-se como o volume de solução de permanganato de potássio 0,02 M consumido por 1 g de pasta em 10 minutos, a 25°C, sendo os resultados corrigidos para um consumo de 50% do soluto adicionado. Este teste não é em absoluto um teste de branqueabilidade, mas serve como índice de deslenhificação para medir a extensão do cozimento. Permite calcular o conteúdo em lenhina de uma pasta crua através da seguinte relação, que tem sido amplamente usada para pastas kraft (Lorås, 1980):

$$LR (\%) = 0,15 \times I.K. \quad (\text{Eq. I.IV})$$

Hoje sabe-se que, para além da lenhina, outros compostos podem ser oxidados pelo permanganato de potássio e comprometer a fiabilidade do resultado deste teste, no tocante ao conteúdo de lenhina. Esses compostos são os ácidos hexenurónicos, formados durante o cozimento kraft e que, por possuírem ligações duplas, reagem com diversos agentes oxidantes, como o permanganato de potássio e também com alguns reagentes de branqueamento como o cloro, o dióxido de cloro, o ozono e os perácidos. A formação destes compostos é mais intensa no caso das folhosas por possuírem maior quantidade de xilanas, em comparação com as resinosas. Conhecendo o duplo problema causado pela presença destas substâncias, foi necessário, por um lado, introduzir correcções na determinação do I.K. (Chai e Zhu, 1999) e, por outro lado, procurar soluções para minimizar o teor destes compostos antes do branqueamento, de modo a obter economias no consumo de reagentes e a melhorar a branqueabilidade das pastas (Shackford *et al.*, 2000). Uma das soluções propostas é a introdução de um estágio ácido antes do branqueamento, que simultaneamente também retire iões metálicos das pastas (Furtado *et al.*, 2001; Chakar *et al.*, 2000).

Foi demonstrado que diferentes tipos de pastas alcalinas têm diferenças na sua branqueabilidade, tendo sido já realizadas várias tentativas para relacionar a estrutura química da lenhina residual da fibra com a branqueabilidade das pastas (Gustavsson *et al.*, 1999; McDonough *et al.*, 1999; Colodette *et al.*, 1998; Moe *et al.*, 1998). No entanto, não há ainda uma correlação inequívoca entre estes dois parâmetros. Os resultados obtidos apontam para a existência de factores condicionantes, como sejam a espécie vegetal, as condições de cozimento, o teor de lenhina residual e a sequência de branqueamento utilizada (Daniel *et al.*, 2002; Gellerstedt e Al-Dajani, 2000). As condições de cozimento afectam não só a branqueabilidade e as propriedades ópticas das pastas cruas, mas também a estabilidade da brancura das pastas totalmente branqueadas (Liitiä *et al.*, 2005).

A branqueabilidade é incrementada por condições de cozimento que propiciam uma melhor taxa de deslenhificação como é caso do aumento da carga alcalina. O licor negro adicionado durante o cozimento kraft aumenta a deslenhificação, mas contribui para a diminuição do grau de brancura e para a diminuição da branqueabilidade (Sjödahl *et al.*, 2002).

Por outro lado, as condições de cozimento que minimizam a ocorrência de reacções de condensação aumentam a branqueabilidade das pastas (Lachenal *et al.*, 1999; Mlynár e

Kosiková, 1992). A lenhina provavelmente recondensada sobre os polissacáridos pode estar na origem dos problemas de branqueabilidade (Voiron *et al.*, 2005; Mateo *et al.*, 2002a).

A lenhina residual das pastas cruas contém quinonas, que prejudicam a branqueabilidade das pastas quando se usam sequências baseadas em dióxido de cloro, que não as degrada eficazmente e até concorre para a sua criação. Nestes casos é necessário proceder a alterações na sequência de branqueamento ou promover a degradação das quinonas antecipadamente, de modo a obter graus de brancura elevados (Lachenal *et al.*, 2005; Mateo *et al.*, 2002b).

Comparando a branqueabilidade das pastas kraft obtidas por vários processos verificou-se que, as pastas produzidas pelos processos kraft modificados do tipo contínuo ou descontínuo, são as mais fáceis de branquear seguindo-se-lhes as pastas dos processos kraft aditivados e, por último, as pastas obtidas pelo processo kraft convencional (Colodette *et al.*, 1999).

Alguns estudos revelam a existência de uma relação entre a branqueabilidade e o conteúdo em unidades fenólicas condensadas em C<sub>5</sub> e unidades p-hidroxifenólicas. Quando estas estruturas estão presentes em elevadas quantidades tornam a lenhina resistente a degradações futuras e contribuem para a redução da branqueabilidade, sobretudo com oxigénio (Pu *et al.*, 2002).

Outros trabalhos realçam alguns detalhes químicos da lenhina desejáveis para obter uma fácil oxidação. Por exemplo, é desejável que uma pasta crua destinada ao branqueamento com oxigénio e peróxido de hidrogénio possua elevado teor de estruturas β-O-4 (Gellerstedt e Al-Dajani, 2000).

A branqueabilidade pode também ser influenciada por outros componentes químicos da pasta para além da lenhina. É o caso dos compostos extractáveis que, se forem removidos antes do cozimento ou do branqueamento por extracção da madeira ou da pasta crua permitem obter pastas mais brancas e reduzir o consumo de reagentes (Gellerstedt e Al-Dajani, 2001). A remoção de compostos orgânicos extractáveis durante o cozimento também propicia o aumento da branqueabilidade (Axelsson *et al.*, 2001).

### **4.3 – Reagentes e sequências de branqueamento**

No processo de branqueamento utilizam-se vários reagentes com funções distintas. A maior parte dos químicos usados são oxidantes, com acção dirigida para a lenhina residual,

enquanto outros são auxiliares e destinam-se a funções complementares à oxidação. A tabela I.VI sintetiza os reagentes químicos usados actualmente no branqueamento de pastas químicas, as suas funções específicas, a forma de emprego, bem como as vantagens e as desvantagens da sua utilização.

Tabela I.VI - Descrição dos principais reagentes de branqueamento usados actualmente (Adaptado de Alén, 2000 e Reeve, 1996).

| Químicos               | Fórmula e desig. <sup>a</sup>      | Forma e Função  | Vantagens  | Desvantagens  |
|------------------------|------------------------------------|---|--|---|
| Dióxido de cloro       | ClO <sub>2</sub><br>D              | Sol. Aq. (7-10 g/L)<br><b>Oxida, descolora e solubiliza a lenhina</b>   | Propicia elevada brancura sem perda de resistência da pasta                      | Produção <i>in situ</i> ; elevado custo; poder corrosivo; geração de organoclorados |
| Oxigénio               | O <sub>2</sub><br>O                | Gás pressurizado<br><b>Oxida e solubiliza a lenhina</b>   | Baixo custo químico; gera efluentes sem organoclorados que podem ser recuperados | Elevado custo de investimento; pode causar perda de resistência da pasta            |
| Peróxido de hidrogénio | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>P | Sol. Aq. (2-5 %)<br><b>Oxida e descolora a lenhina</b>  | Uso simples; baixos custos de investimento                                       | Elevado custo químico; pode causar perda de resistência da pasta                    |
| Ozono                  | O <sub>3</sub><br>Z                | Mistura gás pressurizado (10-12% O <sub>3</sub> em O <sub>2</sub> )<br><b>Oxida, descolora e solubiliza a lenhina</b> | Eficácia; gera efluentes sem organoclorados que podem ser recuperados            | Produção <i>in situ</i> ; elevado custo; diminui resistência da pasta               |
| Hidróxido de sódio     | NaOH<br>E                          | Sol. Aq. (5-10 %)<br><b>Hidrolisa e solubiliza a lenhina</b>  | Eficácia e baixo custo   | Escurecimento da pasta  |
| Quelantes EDTA ou DTPA | Q                                  | Compostos sólidos<br><b>Removem iões metálicos</b>  | Melhora selectividade e eficiência do estágio P                                  | Elevado custo   |

<sup>a</sup> a designação corresponde à abreviatura usada na descrição sucinta da sequência de branqueamento.

Os reagentes podem agrupar-se de vários modos, como por exemplo pelo seu objectivo de actuação. Assim, alguns químicos usados no início da sequência de branqueamento podem deslenhificar sem causar grande incremento na brancura das pastas. É o caso do O<sub>2</sub> e do ClO<sub>2</sub> (e antigamente o Cl<sub>2</sub>) que se consideraram típicos agentes de

deslenhificação. Inversamente, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio alcalino, é considerado como branqueador, já que não promove substancial deslenhificação, mas antes reduz o conteúdo em grupos cromofóricos da lenhina, uma vez que reage com grupos funcionais como o grupo carbonilo. O dióxido de cloro é capaz de realizar as duas funções, deslenhificar e branquear, sendo por isso um reagente muito versátil (Gullichsen, 2000b).

As sequências de branqueamento tiveram uma evolução muito grande desde a segunda metade do século passado. A substituição parcial e posteriormente total do cloro elementar, levou a alterações significativas do tamanho e do tipo de sequências, para responder às questões ambientais colocadas. Foram criados os conceitos de branqueamento ECF (Elemental Chlorine Free) e TCF (Totally Chlorine Free). ECF traduz uma sequência onde o cloro gasoso e o hipoclorito não são utilizados, podendo apenas usar-se o dióxido de cloro. Por seu lado, os branqueamentos TCF são realizados na ausência completa de compostos de cloro. Na década de 70 era clássica a sequência CEHED que, com a intensificação do uso de dióxido de cloro evoluiu para uma sequência ECF do tipo DEDED. A partir da década de 80, a deslenhificação com  $\text{O}_2$ , em ciclo fechado, antes do branqueamento foi introduzida com o intuito de reduzir o teor da lenhina da pasta a branquear e, deste modo, reduzir a necessidade de reagentes de branqueamento e as descargas poluentes. Apareceram então as sequências do tipo ODEDED. O peróxido de hidrogénio, já usado nesta indústria para melhorar a eficácia das fases de extracção em sequências do tipo CED(EP)D ou (C+D)(EP)D(EP)D, passou a ser usado em fase isolada nas sequências TCF do tipo O(EOP)PP. Quando usado isoladamente não permitia obter uma brancura total e os agentes quelantes (Virtapohja e Alén, 1999) bem como o ozono passaram a ser usados também para suprir este facto. A primeira instalação industrial com ozono surgiu na década de 90 e as sequências passaram a integrar estes químicos, transformando-se em sequências do tipo QPZP ou ZEP.

Especialmente com a introdução destas sequências TCF, a noção de selectividade tornou-se mais relevante, já que os químicos que nelas se utilizam são menos selectivos que os compostos de cloro. Este parâmetro é habitualmente determinado pela relação existente entre a despolimerização imposta aos polissacáridos e a deslenhificação conseguida pelo processo. Assim, a selectividade representa a queda de viscosidade por unidade de remoção do I.K.

A tecnologia ECF, em comparação com a tecnologia TCF, quando aplicadas a pastas kraft ou obtidas por outro processo produz pastas com melhores resistências físico-

mecânicas (Vázquez *et al.*, 2002; Gullichsen, 2000b; Fuhrmann *et al.*, 1996). Têm sido desenvolvidos esforços no sentido de melhorar a selectividade das sequências TCF, nomeadamente usando catalisadores no estágio peróxido (Collins *et al.*, 1998), alterando condições processuais (Nyangiro *et al.*, 2002), reforçando a ozonólise com peróxido de hidrogénio (Leporini *et al.*, 2004) ou criando novas sequências ECF com inclusão de ozono (Retzlaff e Ragauskas, 2002).

Nos últimos anos foi introduzido o conceito de sequência ECF-*light* que consiste numa sequência onde é aplicada apenas uma pequena carga de compostos clorados (Costa *et al.*, 2004; Pessotti *et al.*, 2000; Colodette *et al.*, 1999). Pode tratar-se de uma sequência TCF à qual se acrescenta um último estágio com dióxido de cloro, que irá possibilitar a elevação do grau de brancura, sem contudo, acarretar uma degradação exagerada dos polissacáridos. Como este estágio final utiliza uma quantidade muito reduzida de dióxido de cloro, estas sequências não são lesivas do meio ambiente, gerando apenas quantidades diminutas de compostos clorados.

#### 4.4 - Deslenhificação com oxigénio

A deslenhificação com oxigénio é um processo que utiliza oxigénio sob pressão e uma solução de NaOH para remover uma quantidade substancial da lenhina residual das pastas cruas. Nas últimas décadas este processo teve uma grande expansão, devida às vantagens económicas e ambientais reveladas. A diminuição do teor de lenhina na pasta antes do branqueamento conduz a menores necessidades de reagentes, habitualmente caros, pelo que os custos do branqueamento são minorados. A carga poluente apresenta menores teores de AOX e menores carências química e bioquímica de oxigénio (COD e BOD, respectivamente). Os reagentes usados e os materiais removidos nesta etapa de oxigénio são compatíveis com o sistema de recuperação de químicos do processo kraft, podendo ser enviados para o sistema de evaporadores e caldeira de recuperação. Estes factos concorrem para uma redução do impacte ambiental dos efluentes gerados no branqueamento superior a 50% (Ceccarini *et al.*, 1978).

A deslenhificação com oxigénio melhora ainda o patamar máximo de brancura das pastas, em cerca de 3% ISO (McDonough *et al.*, 1999).

A compatibilidade deste processo com o cozimento kraft é notável, até pela possibilidade de substituição da solução alcalina por licor branco oxidado. No entanto,



apesar de ser um processo mais selectivo na remoção da lenhina do que o cozimento, sabe-se que esta selectividade não se mantém se o grau de deslenhificação for muito superior a 50%, pelo que alguns autores não consideram este processo como ferramenta poderosa de deslenhificação (Leroy *et al.*, 2002). As outras desvantagens passam pelo aumento da complexidade global do processo, pelos custos elevados de capital de investimento e manutenção e pelas alterações que provoca o aumento da carga nos evaporadores, na caldeira e no forno da cal (Gullichsen, 2000b; McDonough, 1996).

O fluxograma simplificado deste processo pode ser observado na figura I.44.

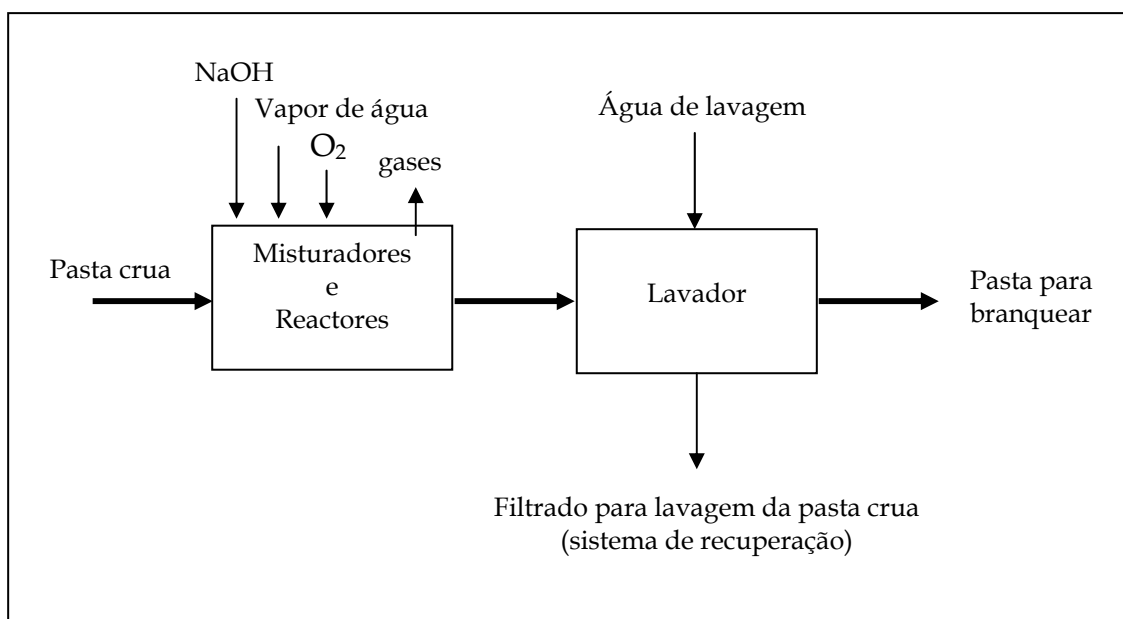


Figura I.44 - Fluxograma simplificado do processo de deslenhificação com oxigênio (Adaptado de McDonough, 1996).

Neste processo as variáveis são a carga alcalina, a temperatura, o tempo de reacção e a pressão de oxigênio, interagindo todas no processo de deslenhificação. Alguns autores defendem que para preservar a viscosidade das pastas e o rendimento processual é vantajoso aumentar a temperatura e não exagerar na carga alcalina (Pettersson e Ragnar, 2002). A natureza da base usada influencia bastante a selectividade do processo (Belgacem *et al.*, 2002). É possível trabalhar a alta ou a média consistência (mais apta aos processos industriais de branqueamento existentes), embora tal facto não introduza diferenças nas pastas após a sequência de branqueamento completa (Liebergott *et al.*, 1985).

Durante o processo, o oxigénio é reduzido a água através de 4 reacções sequenciais, como se mostra no esquema da figura I.45.

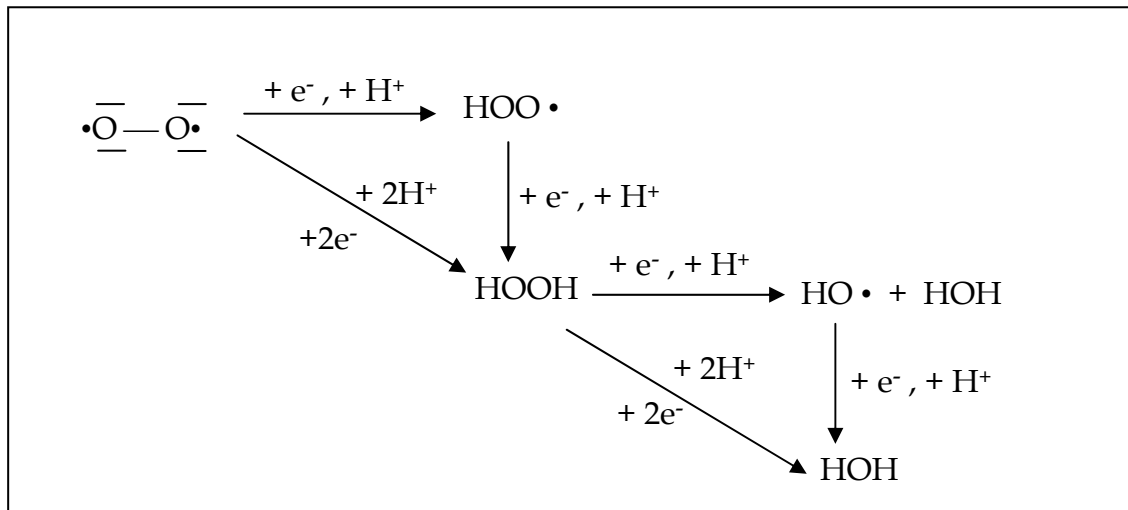


Figura I.45 - Sequência de reacções de redução do oxigénio e criação de espécies activas (Asgari e Argyropoulos, 1997).

O processo de oxidação é complexo e envolve a participação de várias espécies reactivas num conjunto de reacções radiculares em cadeia (esquemas químicos da figura I.46), cujo substrato é a lenhina (Tong *et al.*, 1999), embora como reacção adversa se possam oxidar também os polissacáridos.

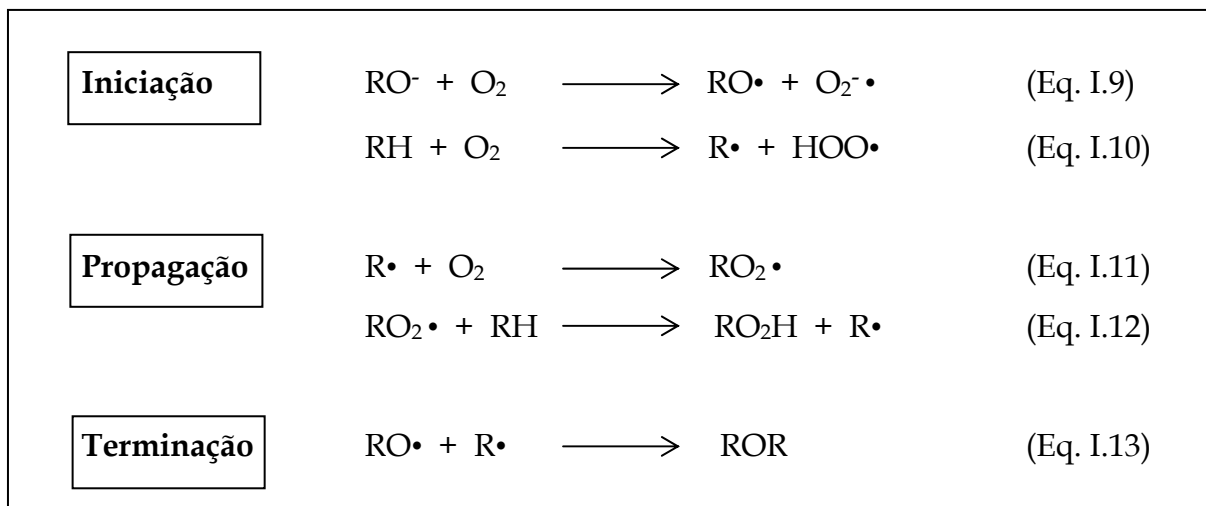


Figura I.46 - Reacções em cadeia ocorridas na deslenhificação com oxigénio (McDonough, 1996).

O oxigénio no seu estado fundamental é um agente oxidante fraco, apresentando, contudo, tendência para reagir com substratos de elevada densidade electrónica. Por esta razão, é necessário provocar a reacção por elevação de temperatura ou por uma activação do substrato, o que se consegue através das condições alcalinas, que ionizam os grupos hidroxilo fenólicos da lenhina residual. Os grupos aniónicos resultantes são ricos em electrões e, por isso, os únicos vulneráveis ao ataque pelo oxigénio. Desta reacção (Eq. I.9), o oxigénio ganha um electrão e forma o anião radical superóxido e um radical fenóxido. Também é possível iniciar-se o processo pela fixação de um átomo de hidrogénio pelo oxigénio, com formação de um radical orgânico e do radical hidroperóxido (Eq. I.10). As reacções de propagação evoluem consumindo e criando novos radicais orgânicos, por acção do oxigénio e do radical orgânico peróxido, respectivamente (Eq. I.11 e I.12). O processo termina pela combinação de radicais e criação de ligações covalentes do tipo éter (Eq. I.13).

A lenhina sofre, pois, durante a deslenhificação pelo oxigénio, reacções de vários tipos, como sejam a quebra das ligações éter  $\beta$ -alquil-arílicas, a eliminação das cadeias laterais com formação de ácidos voláteis, a quebra das ligações covalentes  $\alpha$ - $\beta$  e  $\beta$ - $\gamma$  das cadeias laterais, conduzindo à formação de fenóis, e a degradação dos núcleos aromáticos gerando ácidos de baixa massa molecular (Krutov *et al.*, 1999).

Todas estas reacções possibilitam a fragmentação e o aumento da hidrofília do polímero, concorrendo para a sua dissolução em condições alcalinas (Pu e Lucia, 2004). Uma fracção da lenhina residual está facilmente acessível ao oxigénio e à base, sendo rapidamente oxidada e facilmente deslenhificada. No entanto, existe outra fracção mais difícil de oxidar, em virtude da sua localização na fibra e falta de acessibilidade aos reagentes, bem como de alguns aspectos químicos que a tornam recalcitrante à degradação (Ceccarini *et al.*, 1978). Algumas estruturas responsáveis pela resistência à deslenhificação são as ligações covalentes, as estruturas diméricas arilpropano com cadeias laterais saturadas, as unidades difenilmetano, as estruturas fenólicas condensadas e as estruturas 5,5'-bifenilo (Argyropoulos e Rojas, 2004; Argyropoulos *et al.*, 2002a; Akim *et al.*, 2001; Lucia *et al.*, 2001; Liu e Argyropoulos, 2000; Xu e Lai, 1998; Meguro *et al.*, 1998; Ahvazi *et al.*, 1998). A acumulação destas estruturas relativamente inertes para a oxidação, a criação de ligações entre a lenhina e os polissacáridos e a formação de quinonas e derivados são alguns dos factores que impedem a eficácia total do processo (Akim *et al.*, 2001; Pasco e Suckling, 1998). Também há evidências da ocorrência de reacções de condensação, como é o caso da união entre dois radicais fenóxido, entre outras (Asgari e Argyropoulos, 1998; Gierer, 1997).

Algumas destas reacções podem evitar-se se a deslenhificação se efectuar na presença de sistemas protectores, como por exemplo o fenol/MgSO<sub>4</sub> (Fu *et al.*, 2005).

As reacções de degradação da celulose podem dividir-se em duas categorias, que são o corte aleatório das ligações glicosídicas e a reacção de *peeling*, sendo a primeira delas a mais significativa. Os açúcares são atacados durante este processo em elevada extensão, sobretudo se se pretender alcançar grandes níveis de deslenhificação pelo que, normalmente, o processo fica confinado à remoção de apenas 50% da lenhina residual.

Para tentar rentabilizar os custos de operação, foram propostos métodos que permitissem estender a deslenhificação baseados em estágios múltiplos, duplo (OO) e triplo (OOO). O uso de duplo estágio permite obter uma redução considerável no índice kappa da pasta e no teor de cromóforos, atingindo-se níveis de deslenhificação da ordem dos 65-70%. (Flater *et al.*, 2002; Röst *et al.*, 1999; Chirat *et al.*, 1999). Após o segundo estágio, a deslenhificação diminui abruptamente tornando-se demasiado lenta a partir do terceiro estágio (Chirat *et al.*, 1999). Pode ser incluída, ou não, uma lavagem entre os estágios. A lavagem proporciona uma menor deslenhificação embora preserve mais a viscosidade da pasta. Sem a lavagem, a base residual do primeiro estágio é arrastada e aumenta a concentração de álcali total no estágio seguinte, incrementando a deslenhificação, mas também a degradação dos polissacáridos. Com a lavagem, o peróxido gerado no primeiro estágio é eliminado o que, de igual modo, afecta negativamente a deslenhificação e o branqueamento.

A deslenhificação com oxigénio pode ser prejudicada pela presença de quantidades vestigiárias de metais de transição, sobretudo o ferro, o manganês e o cobre, que actuam como catalizadores da decomposição dos peróxidos, provocando o aparecimento de radicais hidroxilo extraordinários (esquemas químicos da figura I.47) que reagem indiscriminadamente com a lenhina ou com os polissacáridos.

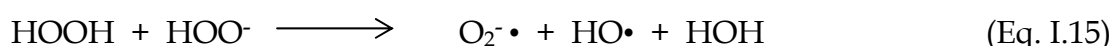
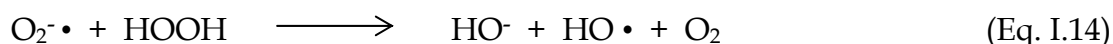


Figura I.47 - Reacções de formação de radicais hidroxilo por catálise de iões metálicos (Asgari e Argyropoulos, 1997).

Por este motivo, é importante obviar a presença dos iões metálicos, o que se pode conseguir através da sua remoção com uma lavagem ácida antes da oxidação com oxigénio, ou através da adição de compostos que protejam os polissacáridos da degradação (Lapierre, 2003). O protector de uso mais alargado é o ião  $Mg^{2+}$ , adicionado à pasta em baixa concentração sob a forma de sulfato. O hidróxido de magnésio que se forma e precipita, adsorve ou complexa os iões metálicos, impedindo-os de catalizar a decomposição do peróxido de hidrogénio. Mesmo usando estes protectores a selectividade permanece baixa e, por isso, foram propostas algumas alterações processuais para combater este facto. Uma lavagem eficaz da pasta crua a montante da deslenhificação é fundamental para diminuir o efeito negativo do *carryover* do licor negro sobre a selectividade. O uso de dióxido de azoto melhora este parâmetro por acelerar a fragmentação da lenhina, devido à nitração das unidades monoméricas, que se separam mais facilmente da sua vizinhança por quebra das ligações éter arílico (McDonough, 1996). A realização de outros pré-tratamentos activadores da lenhina usando dióxido de cloro, peróxido de hidrogénio e peroxiácidos também é eficaz no incremento da eficiência da deslenhificação e da selectividade (Flater *et al.*, 2002). Estes tratamentos podem realizar-se antes de um estágio simples de oxigénio ou como tratamento intermediário em estágio duplo, resultando um processo do tipo OxO (Zawadzki e Ragauskas, 1999; Li *et al.*, 1996; Lachenal *et al.*, 1990).

Em termos de propriedades físico-mecânicas das pastas, a deslenhificação com oxigénio não prejudica aquelas que dependem da flexibilidade e do potencial de ligação das fibras, embora tenda a debilitar as propriedades que dependem da rigidez (Yang *et al.*, 2003; Salvador *et al.*, 2000).

#### **4.5 – Alterações das propriedades ópticas das pastas**

Quando um raio luminoso atinge qualquer objecto, existem quatro hipóteses de resposta ao raio incidente que são a absorção, a transmissão, a reflexão e a dispersão da luz, como se mostra na figura I.48. O fenómeno da dispersão resulta da combinação da reflexão e refracção múltiplas (Thompson, 1998; Johnson, 1996; Billmeyer Jr. e Saltzman, 1981).

A teoria de Kubelka-Munk combina estes parâmetros em termos da reflectância da luz que depende da capacidade do material para absorver e dispersar a luz (Eq. I.V):

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (\text{Eq. I.V})$$

onde  $R_{\infty}$  é o factor de reflectância máxima (determinado numa pilha de folhas),  $k$  é o coeficiente de absorção da luz ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) e  $s$  é o coeficiente de dispersão da luz ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

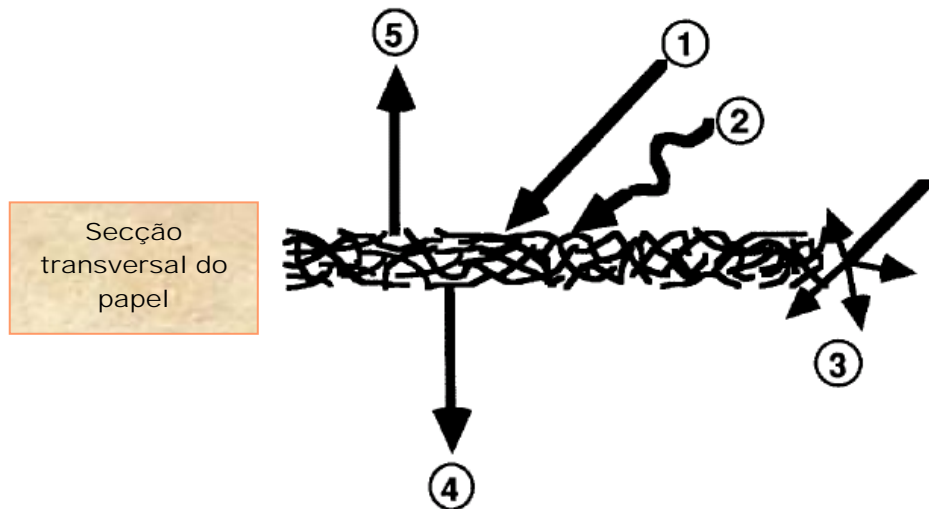


Figura I.48 - Efeitos de um raio luminoso sobre uma folha de papel: 1 - Luz incidente; 2 - luz absorvida; 3 - luz dispersada; 4 - luz transmitida; 5 - luz reflectida (Adaptado de Gullichsen, 2000b).

A cor da pasta crua é amarelada ou castanha, possuindo esta uma absorção superior na zona do espectro visível cuja cor é complementar ao castanho, ou seja a parte azul do espectro. Para além deste ser o modo mais conhecido de referir a reflectância do papel em termos de uma só variável, se observarmos as alterações da reflectância de uma amostra ao longo de todo o espectro visível quando sujeita a um processo de branqueamento (figura I.49) verifica-se que as maiores alterações ocorrem na zona de baixos comprimentos de onda, sendo por isso eleita a zona do azul como área do espectro privilegiada para a medição da reflectância.

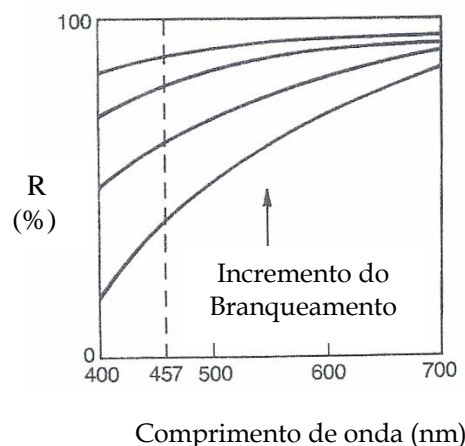


Figura I.49 – Alterações da curva espectrométrica ao longo do ciclo de branqueamento do papel. (Adaptado do manual de instruções do Color Touch™ Model ISO, 1994).

Como o propósito do branqueamento é a remoção da cor, é lógico medir o seu efeito na zona do espectro onde as alterações são mais pronunciadas. Foi criado, assim, o conceito de grau de brancura que se define como sendo a reflectância medida a 457 nm, na zona do azul. Esta propriedade (Bristow, 1999) tem sido sobremaneira utilizada para avaliar o evoluir dos processos de branqueamento. No entanto, alguns autores advogam que, devido a alguma insensibilidade deste método para a detecção de alguns cromóforos, seria preferível utilizar técnicas de espectroscopia de absorção na região UV-Vis (Schmidt e Heitner, 1993).

Esta propriedade pode ser alterada, por modificação do coeficiente de dispersão da luz ou do coeficiente de absorção. Não se criando novas superfícies de dispersão, como acontece no branqueamento das pastas, mantém-se inalterado o coeficiente de dispersão, mas reduz-se o coeficiente de absorção. Sendo  $k/s$  proporcional à concentração de grupos cromofóricos na pasta (Heitner, 1996) não se alterando o coeficiente de dispersão, ao diminuir o teor de grupos cromofóricos aumenta-se o grau de brancura.

As condições de medida afectam o grau de brancura, pelo que foram propostas diferentes condições normalizadas, bem como diferentes padrões de reflectância igual a 100% e relações matemáticas entre as várias medições possíveis (Lorås, 1980).

O resultado do branqueamento é usualmente medido pelo grau de brancura alcançada ou pelo ganho de brancura em dado estágio, sendo aceitável uma pasta branqueada com um grau de brancura igual ou superior a 88% ISO (Alén, 2000).

A brancura da pasta não é estável e diminui com o envelhecimento, sendo este facto ainda mais notório na pasta crua do que na pasta branqueada. Este fenómeno é designado

como reversão da brancura e depende da composição química da pasta (lenhina, extractáveis, metais, hemiceluloses), e também da temperatura, luz, radiação, químicos e humidade a que foi exposta (Forsskahl, 2000; Heitner, 1996). A tendência para a reversão da brancura pode ser avaliada através de um índice conhecido como *Post Color Number* (PC) que se calcula através da Eq. I.VI, após medições do grau de brancura antes e depois de um teste padronizado de envelhecimento.

$$PC = \left[ \frac{(1 - R_2)^2}{2R_2} - \frac{(1 - R_1)^2}{2R_1} \right] \times 100 \quad (\text{Eq I.VI})$$

onde  $R_1$  e  $R_2$  representam, respectivamente, os graus de brancura antes e depois do envelhecimento induzido.

Os ácidos hexenurónicos parecem ter um papel determinante nos fenómenos de envelhecimento e reversão da brancura, em pastas branqueadas com tecnologia ECF ou TCF (Sevastyanova *et al.*, 2004; Tenkanen *et al.*, 2002).





## 5 - ANÁLISE ESTRUTURAL DA LENHINA

### 5.1 - Introdução

A análise da lenhina residual da pasta é imprescindível para caracterizar a estrutura da porção de lenhina que não foi removida durante a etapa de deslenhificação e para alargar o conhecimento acerca dos agentes de deslenhificação adequados aos diferentes tipos de lenhina.

A lenhina residual apresenta uma estrutura química e uma massa molecular diferente das lenhinas dissolvidas nos licores de cozimento (Isogai *et al.*, 1987), nomeadamente no tocante ao carácter hidrofílico, razão pela qual ela ficou remanescente na pasta. Apresenta ainda uma estrutura diferente da lenhina nativa, por ter sido sujeita a várias reacções químicas durante o processo de deslenhificação.

A análise da lenhina residual é uma tarefa difícil de realizar por diversos motivos, entre os quais se pode citar o isolamento da pasta, a natureza heterogénea da lenhina e a heterogeneidade da matriz que é a fibra, que, por sua vez, pode ter origem em diferentes tipos de lenho e cuja parede apresenta diferentes tipos de lenhina, consoante a zona considerada.

### 5.2 - Isolamento

O primeiro passo para a análise da lenhina residual é o seu isolamento, o que se torna difícil, uma vez que o teor de lenhina na pasta é relativamente baixo e que este polímero se encontra ligado aos polissacáridos. O isolamento deveria ser efectuado de modo a não introduzir na macromolécula alterações estruturais significativas. Tal procedimento ideal ainda não foi encontrado, existindo dois métodos principais para realizar a extracção da lenhina residual da pasta (Mortha *et al.*, 2001; Tamminen e Hortling, 1999).

O método da hidrólise ácida foi proposto originalmente em 1959 por Pepper e colaboradores, como método de isolamento da lenhina a partir de vegetais (Lundquist, 1992a) e foi descrito detalhadamente por Gellerstedt e colaboradores (1994) para o caso da pasta kraft da madeira de folhosas. O processo efectua-se após remoção dos extractáveis da pasta e baseia-se num ataque ácido em meio orgânico, sob refluxo e em atmosfera inerte. Utiliza-se habitualmente uma solução de dioxano:água com uma fraca concentração de HCl.

As lenhinas residuais obtidas deste modo apresentam-se com elevada pureza (Gellerstedt e Lindfors, 1991) e isentas de polissacáridos, pelo facto das ligações entre a lenhina e os açúcares serem facilmente hidrolisadas em meio ácido. No entanto, impõe-se o facto da estrutura desta lenhina poder estar alterada, nomeadamente por corte das ligações éter em meio ácido, o que acarreta, inevitavelmente, despolimerização (Duarte *et al.*, 1996) e aumento do teor de grupos —OH fenólicos livres. Por outro lado, parece não ser provável a ocorrência de reacções de condensação da lenhina durante este processo hidrolítico (Solar e Kacik, 1995; Gellerstedt *et al.*, 1994).

O outro método é o da hidrólise enzimática proposto por Yamasaki e colaboradores (1981), utilizando celulasas comerciais para dissolução dos polissacáridos da pasta. Este método é mais adaptado para pastas químicas do que para pastas de alto rendimento (Chang, 1992). A lenhina isolada por este processo fica contaminada com açúcares e proteínas, provenientes das enzimas utilizadas, o que complica o processo de análise estrutural e implica, necessariamente, uma etapa de purificação que recorre a métodos químicos de extracção alcalina ou precipitação ácida, extracção múltipla com solventes orgânicos, sós ou em mistura. Este método tem vindo a ser optimizado por vários investigadores, no tocante ao intumescimento da pasta, tempos de incubação, misturas enzimáticas e multiplicidade de extracções, entre outras alterações (Tamminen e Hortling, 1999). Capanema e colaboradores (2004), usando uma preparação de celulasas de elevada actividade, verificaram que o uso de uma menor carga enzimática minimiza a interacção da enzima com a lenhina o que propicia o isolamento da lenhina residual com menor contaminação proteica, tal como sugerido previamente por outros autores (Balakshin *et al.*, 2003; Argyropoulos *et al.*, 2002b).

Comparando as duas técnicas, verifica-se que a hidrólise enzimática é um processo que origina lenhinas sem modificações químicas, com rendimentos bons no caso de resinosas, com a desvantagem de contaminação glucídica e proteica. É uma técnica mais apropriada para estudos de distribuição de massas moleculares, determinação de alguns grupos funcionais como sejam os grupos —OH fenólicos livres (Lachenal *et al.*, 1999) e para obtenção de amostras adequadas ao estudo de ligações lenhina-polissacárido (Tamminen e Hortling, 1999). Devido ao facto de originar lenhinas com maior conteúdo de estruturas eterificadas (Duarte *et al.*, 2000), este método pode considerar-se mais adequado para o isolamento de lenhinas bem representativas da lenhina *in situ*.

A acidólise é uma técnica mais fácil de executar, que origina lenhinas mais puras sendo, por isso, mais apropriada para determinações espectroscópicas, nomeadamente de grupos funcionais que não sejam afectados pela hidrólise ácida, como é o caso dos carbonos quaternários, grupos metoxilo, grupos hidroxilo primários e grupos carboxilo entre outros. Duarte e colaboradores (2000) propõem o uso de um processo misto de extracção, que se adequa melhor à obtenção de uma lenhina residual mais inalterada e menos contaminada. Tal propósito foi também o objectivo de outros investigadores (Jääskeläinen *et al.*, 2003; Wu e Argyropoulos, 2003; Argyropoulos *et al.*, 2002b).

### 5.3 – Análise estrutural

Apesar de não existir o procedimento perfeito para o isolamento da lenhina residual, a informação que se pode obter é sempre importante para incrementar o conhecimento sobre este polímero. Mesmo que fosse encontrado esse método de separação ideal, o produto isolado representaria, possivelmente, apenas a estrutura média dos componentes da lenhina residual (Tamminen e Hortling, 1999). No tocante aos métodos analíticos de caracterização estrutural podemos distinguir vários grupos, existindo fundamentalmente os métodos químicos e os espectroscópicos, para além de outros de aplicação genérica, como é o caso da análise elementar. Os primeiros são métodos com grande manipulação laboratorial, sendo, por isso, morosos e, por vezes, pouco reprodutíveis. Neste grupo, está incluída a acidólise já referida, e inicialmente introduzida como procedimento de isolamento da lenhina, mas que possibilita a determinação de diferentes sub-unidades do polímero, pela análise dos produtos resultantes de carácter monomérico ou dimérico (Mortha *et al.*, 2002; Gellerstedt e Lindfors, 1987; Gellerstedt *et al.*, 1984). Também se incluem neste grupo os vários métodos oxidativos, que utilizam, quer o permanganato de potássio, quer o nitrobenzeno ou o óxido cúprico (Lai *et al.*, 2001; Lai *et al.*, 1999; Chen, 1992a) Estes métodos começaram por revelar o carácter aromático da lenhina e hoje em dia são considerados como técnicas importantes para a caracterização dos teores relativos das unidades condensadas e não condensadas presentes na macromolécula. A ozonação, contrariamente a estes últimos processos, promove a oxidação das estruturas aromáticas deixando intactas as cadeias laterais, que se identificam sob a forma de ácidos mono e dicarboxílicos (Matsumoto *et al.*, 2002; Sarkanen *et al.*, 1992; Matsumoto *et al.*, 1986). A tioacidólise é outro destes métodos químicos, sendo usada para estimar o teor e a natureza das estruturas éter alquil-arílicas não condensadas,

(com excepção dos grupos metoxilo); serve também para determinar os vários tipos de estruturas minoritárias existentes nas lenhinas isoladas ou *in situ* (Rolando *et al.*, 1992). Em 1997 foi proposta uma modificação à tioacidólise, conhecida por DFRC (Derivatization Followed by Reductive Cleavage), que facilita o processo analítico, permitindo obter informações estruturais similares às obtidas por tioacidólise (Tamminen e Hortling, 1999; Lu e Ralph, 1998; Lu e Ralph, 1997). A hidrogenólise catalítica, também integrada neste grupo, caracteriza os mono, di, tri e oligolenhóis constitutivos da lenhina e o seu modo de ligação na molécula original, sem provocar a ocorrência de reacções secundárias de condensação ou polimerização (Sakakibara, 1992). Muitos métodos químicos, aplicados directamente ou em combinação com métodos espectroscópicos, são utilizados na análise de grupos funcionais da lenhina. Podem citar-se, a título exemplificativo, a aminólise e a oxidação pelo periodato, como sendo dois dos métodos químicos mais utilizados para a quantificação dos grupos hidroxilo fenólicos (Lai, 1992). A precisão nalgumas determinações de grupos funcionais pode ser afectada pela presença de polissacáridos, que devem ser removidos da amostra, tanto quanto possível, mas que devem ser determinados, através de técnicas como por exemplo a hidrólise com ácido trifluoroacético (Fengel e Wegener, 1980), seguida da separação e quantificação dos açúcares contaminantes por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC). Esta análise é útil para avaliar a contaminação da lenhina e permite efectuar quantificações numa base isenta de polissacáridos (Chen, 1992b).

Os métodos espectroscópicos são mais rápidos e fiáveis, sendo, por isso, muitas vezes preferidos aos químicos, executando-se de modo isolado ou em conjugação com eles. A espectrofotometria do ultravioleta é um método clássico para a análise da lenhina em solução ou para a determinação da pureza de uma amostra isolada (Tamminen e Hortling, 1999). Baseados nesta técnica foram desenvolvidos métodos para a determinação de grupos funcionais específicos, como sejam os grupos hidroxilo fenólicos e os grupos  $\alpha$ -carbonilo (Zakis, 1994; Lai, 1992; Chen, 1992b). A espectroscopia do infravermelho, no estado sólido ou em solução, e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear são exemplos dos métodos espectroscópicos mais usados na análise da lenhina. A espectroscopia Raman é uma técnica que também pode ser usada, muitas vezes como complemento da espectroscopia do infravermelho, tendo sobre esta algumas vantagens, como por exemplo, o facto de poder aplicar-se a amostras heterogéneas (Atalla *et al.*, 1992). Utiliza-se ainda a espectroscopia de ressonância Raman com excitação por ultravioleta (UVRR), por se incrementarem deste modo os sinais Raman das estruturas aromáticas e conjugadas da lenhina (Saariaho *et al.*,

2002; Halttunen *et al.*, 2001). A espectroscopia de ressonância de spin electrónica (ESR) ou ressonância paramagnética electrónica (EPR), tem-se revelado como ferramenta sensível para a detecção e quantificação de radicais livres na lenhina e em compostos modelo (Cardona-Barrau *et al.*, 2002; Hon, 1992).

À lenhina, enquanto polímero natural, também é usual aplicar técnicas de análise térmica de polímeros (Stevens, 1999), como sejam a termogravimetria (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria diferencial de varrimento (DSC) (Hatakeyama *et al.*, 1999; Hatakeyama, 1992). Também as técnicas clássicas de determinação de distribuição de massas moleculares se aplicam à lenhina, nomeadamente, a cromatografia de permeação em gel (GPC), também designada por cromatografia de exclusão molecular (SEC). Nestas técnicas têm-se notado melhoramentos significativos ao nível da constituição das fases estacionárias, do limite de exclusão do gel e da possibilidade de operação em sistemas de alta pressão, com colunas de elevada eficiência (HPSEC) (Daniel, 2003; Bikova e Treimanis, 2002; Pinto *et al.*, 2002b; Gellerstedt, 1992). A distribuição das massas moleculares pode ainda ser estudada através de métodos termomecânicos (Mikhailov *et al.*, 2004), utilizando a espectroscopia termomecânica (TMS).

Por limitação de tempo e de espaço, destacamos neste capítulo apenas os métodos que foram utilizados neste trabalho, sem preocupação de descrever outros ou até de os comparar entre si, como por vezes se apresenta na literatura (Zhang *et al.*, 2002). Assim, abordamos duas caracterizações no estado sólido, nomeadamente a espectroscopia do infravermelho (e respectivo tratamento estatístico de resultados por análise de componentes principais PCA) e a pirólise analítica. No que respeita à caracterização em solução abordamos a espectroscopia de ressonância magnética nuclear do  $^{13}\text{C}$  e o método químico degradativo da oxidação pelo permanganato.

### 5.3.1 – Métodos de caracterização no estado sólido

#### 5.3.1.1 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier utiliza-se desde há bastante tempo na caracterização dos materiais lenhocelulósicos. De forma generalizada as determinações são efectuadas na zona do infravermelho médio, entre 4000 e 500  $\text{cm}^{-1}$  e emprega-se a técnica de transmissão utilizando a lenhina no estado sólido em pastilhas de

KBr (Faix, 1992a). É possível efectuar deste modo diferentes análises, entre elas a classificação de lenhina nas classes H, G, e S (Ibarra *et al.*, 2002), bem como a determinação do conteúdo em lenhina através de uma regressão linear simples de medições FTIR (Rodrigues *et al.*, 1998). Este método também pode utilizar técnicas de reflectância difusa (espectro DRIFT) realizadas directamente sobre uma amostra de madeira podendo, desse modo, determinar-se o rácio holocelulose/lenhina daquela amostra (Pandey, 1999). No entanto, a espectroscopia pode também ser utilizada para a caracterização da lenhina no estado líquido, sendo um método adequado para o controlo do processo de cozimento, por permitir detectar rapidamente, e sem isolamento, a lenhina do licor negro (Faix, 1992b).

O facto deste método requerer uma pequeníssima quantidade de amostra e de não ser moroso, tem contribuído para a sua vasta utilização na análise, quer da lenhina nativa, quer da lenhina residual. Contudo, neste último caso, a análise é um pouco mais complexa devido às alterações estruturais ocorridas durante a deslenhificação.

O interesse deste método reside no facto de muitos grupos funcionais apresentarem bandas de absorção em números de onda característicos e, também, no facto do espectro total de um dado composto ser único e passível de ser distinguido de outro, pertencente a uma outra qualquer substância (Vollhardt e Schore, 2003; Silverstein *et al.*, 1991).

Hergert publicou, em 1971, resultados que permitem a atribuição de bandas e a interpretação de espectros FTIR de lenhinas desconhecidas (Tamminen e Hortling, 1999). De qualquer modo, num espectro do IV, algumas bandas aparecem parcialmente sobrepostas e, por esta razão, não é possível fazer-lhes uma atribuição inequívoca. Contudo, apesar desta limitação, é possível distinguir claramente e sem sobreposição algumas bandas e, assim, detectar alguns grupos e/ou ligações, com o que é o caso da ligação O—H, da ligação C—H e do grupo C=O, cujas distensões se dão acima de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , bem como a vibração do esqueleto aromático a  $1510\text{ cm}^{-1}$ , que por isso se consideram bandas “puras” (Faix, 1992a). Os grupos carbonilo com diferentes localizações na molécula podem ser identificados separadamente, sendo possível determinar semi-quantitativamente o teor de ácidos carboxílicos e outras estruturas carbonilo (Hortling *et al.*, 1997; Faix *et al.*, 1998).

A tabela I.VII mostra algumas das principais bandas detectadas em IV e as respectivas atribuições para uma lenhina MWL de resinosa.

Tabela I.VII – Atribuição das bandas de absorção no IV para MWL de resinosa (Adaptado de Daniel, 2003; Abreu e Oertel, 1999; Faix, 1992a).

| <b>Banda de absorção</b><br>Números de onda<br>(cm <sup>-1</sup> ) | <b>Atribuição</b><br>Grupo responsável (tipo de deformação); variação de<br>intensidade da banda                              |
|--|---|
| 3460 - 3412  | O—H (distensão)   |
| 3000 - 2842  | C—H (distensão em grupos —CH <sub>2</sub> — e —CH <sub>3</sub> )  |
| 1738 - 1709  | C=O (distensão em cetonas não conjugadas, grupos carbonilo em grupos éster frequentemente de origem polissacarídica)          |
| 1675 - 1655  | C=O (distensão em arilcetonas p-substituídas conjugadas)  |
| 1650 - 1640  | Vibração das ligações —C=C— conjugadas  |
| 1605 - 1593  | Esqueleto aromático (vibrações) + C=O (distensão); S > G e G condensado > G eterificado                                       |
| 1515 - 1505  | Esqueleto aromático (vibrações); G > S  |
| 1470 - 1460  | C—H (deformações assimétricas em grupos —CH <sub>3</sub> e —CH <sub>2</sub> —)  |
| 1430 - 1422  | Esqueleto aromático (vibrações) + C—H (deformações no plano)  |
| 1370 - 1365  | C—H (distensão, em grupos —CH <sub>3</sub> , mas não em grupos —OCH <sub>3</sub> )  |
| 1330 - 1325  | Anel S e anel G condensados substituído em posição 5  |
| 1270 - 1266  | Anel G + C=O (distensão)  |
| 1230 - 1221  | C—C + C—O + C=O (distensão); G condensado > G eterificado   |
| 1140   | C—H aromático (deformação no plano); típico para grupos G, pelo qual G condensado < G eterificado                             |
| 1086   | C—O (deformação) em álcoois secundários e éteres alifáticos   |
| 1035 - 1030  | C—H aromático (deformação no plano); G > S + C—O (deformação em álcoois primários) + C=O (distensão em grupos não conjugados) |
| 990 - 966  | —HC=CH— deformação fora do plano (isómeros trans)   |
| 925 - 915  | C—H aromático (deformação fora do plano)  |
| 858 - 853 e 832 - 817  | C—H aromático, em posição 2, 5 e 6 das unidades G (deformação fora de plano)  |

A banda a 1510 cm<sup>-1</sup>, correspondente às vibrações do anel aromático, considera-se uma banda pura, que prova a existência de lenhina em amostras desconhecidas, ao passo que a banda a 1600 cm<sup>-1</sup>, também correspondente à vibração do anel aromático, está sobreposta com a banda correspondente à distensão da ligação C=O, não sendo por isso considerada pura (Faix, 1992a). A relação entre as intensidades destas duas bandas (1510 e 1600 cm<sup>-1</sup>) serve para distinguir entre folhosas e resinosas, sendo esta relação superior no caso das resinosas (Pandey, 1999). As bandas mais intensas provocadas pela presença dos grupos carbonilo aparecem na região entre 1655 e 1738 cm<sup>-1</sup> e a sua posição exacta deve-se à



conjugação do grupo carbonilo com o anel aromático (a banda aparece abaixo de  $1700\text{ cm}^{-1}$ ) ou à não conjugação destes dois grupos (a banda aparece acima de  $1700\text{ cm}^{-1}$ ) (Fengel e Wegener, 1989).

A banda muito larga na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  não deve ser usada para elucidação estrutural da lenhina devido a inúmeras contaminações com grupos —OH, nomeadamente provenientes de açúcares e até da água das pastilhas, cujo aparecimento se pode registar entre  $1625$  e  $3700\text{ cm}^{-1}$  (Faix, 1992a). A contaminação pelos açúcares pode verificar-se pela largura e intensidade das bandas entre  $1000$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  (Fengel e Wegener, 1989) e entre  $1700$ - $1760\text{ cm}^{-1}$ , devido às hemiceluloses (Faix, 1992a).

Apesar de todas as atribuições já conhecidas, nem sempre é simples estabelecer a diferenciação das amostras da lenhina, até pelo aspecto complicado dos espectros. O advento dos espectrómetros FTIR veio ajudar bastante esta análise, na medida em que os programas de rotina permitem uma série de operações como sejam, entre outras, a correcção da linha de base e a normalização dos espectros (pré-requisitos para as comparações intra e inter-laboratoriais e também para o uso de livrarias de espectros), subtracção de absorvâncias interferentes e aplicação de técnicas de resolução matemática e análise estatística, por vezes já incluídas no *software* de origem e cada vez mais úteis em análises quantitativas ou semi-quantitativas.

Para tratar os dados obtidos nas análises de espectrometria FTIR, utiliza-se, enquanto passo intermédio da investigação, uma análise multivariada que serve habitualmente para redução de dados ou simplificação estrutural, criação de grupos e classificação de objectos, investigação da dependência entre variáveis, predição de valores e, ainda, construção e teste de hipóteses (Johnson e Wichern, 1998; Reis, 1997).

Pode usar-se a análise factorial de componentes principais, que consiste num conjunto de técnicas estatísticas que procura explicar a correlação entre as variáveis, simplificando os dados a analisar através da redução do número de variáveis necessárias à sua descrição. Esta análise pressupõe a existência de um número menor de variáveis, não observáveis, subjacentes aos dados e que se designam por factores. Estes factores, abstractos, mostram o que de comum existe nas variáveis originais. Na análise factorial usam-se, geralmente dois métodos para a extracção dos factores, que são o método das componentes principais (PCA) e o método da máxima verosimilhança (Pestana e Gageiro, 2003). A análise das componentes principais tem vindo a ser utilizada como método de projecção para classificar produtos lenhocelulósicos, ao representar similaridades e diferenças entre

amostras, na avaliação de resultados obtidos por diferentes métodos analíticos, como por exemplo a pirólise analítica-GC-MS (Sjöberg *et al.*, 1999; Zier *et al.*, 1997) ou a espectrometria FTIR de pastas ou lenhinas (Gonçalves *et al.*, 2002; Ruzene e Gonçalves, 2002). Foi demonstrado que o PCA é um método eficaz para a classificação de lenhinas em classes, de acordo com o processo de cozimento e outros tratamentos que induzem modificação estrutural (Cotrim *et al.*, 1999) e para a avaliação de modificações ocorridas em vários polímeros vegetais por via biológica, tendo sido verificado que, usando o PCA em conjunção com a medição da actividade fúngica, se podem prever as propriedades finais de pastas produzidas após tratamento microbiano (Gonçalves *et al.*, 1998).

#### 5.3.1.2 – Pirólise Analítica

A palavra pirólise significa a decomposição de uma substância por aquecimento a temperatura elevada, derivando dos vocábulos gregos *pýr* + *lýsis* (fogo + dissolução). Assim, as técnicas de pirólise baseiam-se na aplicação rápida de calor (500–800°C) para provocar a quebra de ligações de baixa energia numa molécula original, não volátil, transformando-a numa mistura de produtos de degradação térmica, em atmosfera inerte, na ausência de oxigénio ou no vácuo.

Estes produtos de degradação são separados *a posteriori*, habitualmente por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (Py/GC/FID) ou por espectrometria de massa (Py/GC/MS). Estas técnicas analíticas possibilitam realizar uma fácil identificação dos produtos e a consequente obtenção de informações importantes acerca da estrutura das moléculas originais.

A pirólise analítica é uma técnica degradativa usada na análise e caracterização de vários polímeros naturais e sintéticos. Quando aplicada aos materiais lenhocelulósicos, permite a classificação dos tipos de lenhina (H, G ou S), a análise da lenhina residual nas pastas, a identificação e comparação pormenorizada das lenhinas resultantes de diferentes processos de obtenção de pastas, entre outras caracterizações qualitativas e quantitativas (Choi *et al.*, 2001; Marques *et al.*, 1996; Meier e Faix, 1992).

As vantagens desta técnica residem na fácil preparação da amostra, apenas composta por secagem e moagem, no reduzido tempo de análise, que pode variar entre alguns minutos e uma hora e meia e na diminuta quantidade de amostra necessária, que varia entre 1 e 100 µg. Utiliza-se cada vez mais uma abordagem *on-line*, onde o sistema de pirólise está

directamente ligado ao sistema de separação e análise (responsável pela maior parte do tempo dispendido). Os produtos da pirólise dos materiais lenhocelulósicos, provenientes da celulose e da lenhina, são separados e identificados pelos respectivos tempos de retenção e espectros de massa, caracteristicamente diferentes. A lenhina origina um conjunto de fenóis monoméricos com uma cadeia lateral encurtada para um ou dois átomos de carbono, ou completamente ausente, derivados dos grupos 4-hidroxifenilpropano, guaiacilo e siringilo. Os picos da lenhina no pirograma são facilmente detectados devido à abundância dos iões moleculares. Deste modo, é possível analisar a lenhina sem realizar obrigatoriamente a etapa difícil do seu isolamento (Meier e Faix, 1992), o que é uma vantagem acrescida deste método.

Alguns dos requisitos da técnica são a realização de um aquecimento rápido da amostra (alguns milissegundos) até que se atinja a temperatura máxima, de modo a propiciar uma fragmentação térmica óptima, minimizando as reacções secundárias e, por outro lado, a remoção rápida dos produtos da fragmentação da zona quente do pirolisador de forma a prevenir as reacções de recombinação, o que se consegue através do gás de arraste do GC/MS, geralmente o hélio.

A distinção entre os vários tipos de pirólise faz-se através dos equipamentos utilizados (Moldoveanu, 1998), que podem ser um pirolisador de forno, um pirolisador de ponto Curie ou um pirolisador de filamento aquecido. Este último tipo é, hoje em dia, muito utilizado e nele a amostra é colocada num tubo ou barqueta de quartzo que contacta com um filamento aquecido por uma resistência eléctrica. O aquecimento dá-se em milésimos de segundo e é mantido na temperatura máxima, por alguns segundos, até à pirólise completa do material.

As bibliotecas específicas de espectros de massa ajudam na identificação dos produtos de pirólise, bem como as compilações publicadas na década de 90 sobre os produtos derivados dos materiais lenhocelulósicos que foram separados em colunas devidamente identificadas (Alves, 2004). A facilidade de execução, os avanços na instrumentação e os novos processos de identificação conferem a esta técnica elevado potencial para determinação da composição da lenhina em amostragens de larga escala (Rodrigues, 1998), sendo considerada, por alguns autores, como sendo o método degradativo mais promissor (Tamminen *et al.*, 2004).

A principal utilização no domínio dos materiais lenhocelulósicos foi a análise qualitativa da lenhina e dos polissacáridos (Rio *et al.*, 2001; Ikeda *et al.*, 1999; Kleen e Gellerstedt, 1991). Também foi utilizada para a determinação de contaminantes poliméricos

sintéticos das pastas (Bertaud *et al.*, 2000). O método tem vindo a ser desenvolvido e permitiu a realização de análises semi-quantitativas da lenhina ao nível do seu grau de oxidação, já que o método se realiza em anaerobiose e os produtos oxidados se devem à estrutura inicial da macromolécula (Gonçalves, 1999).

Kleen e Gellerstedt (1991) mostraram alguns resultados para a quantificação dos açúcares, baseados na comparação directa das áreas dos picos. Posteriormente, Kleen e colaboradores (1993) ampliaram a técnica com a introdução da análise multivariada, embora se apoiassem em resultados de referência, obtidos por um método químico convencional. Mais tarde apareceram métodos que quantificaram os açúcares directamente do pirograma (Syverud *et al.*, 2002). Outros autores, como por exemplo Zier e colaboradores (1997), utilizaram também a análise de componentes principais para avaliar os resultados da pirólise de lenhinas organosolv.

Mais recentemente, têm sido desenvolvidos métodos de pirólise que permitem separar e detectar melhor alguns compostos oligoméricos derivados da lenhina, usando uma etapa de metilação dos grupos ácidos com hidróxido de tetrametilamónio (TMAH), no sentido de diminuir a polaridade destes fragmentos (Nakagawa-izumi *et al.*, 2004; Kuroda *et al.*, 2002). A pirólise também possibilita a detecção e análise de leucocromóforos directamente de amostras de papel, sem isolamento do analito da matriz da amostra (Seino *et al.*, 2003).

### 5.3.2 – Métodos de caracterização em solução

#### 5.3.2.1 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do $^{13}\text{C}$

A espectroscopia de RMN do  $^{13}\text{C}$  é um método poderoso e reconhecido, desde há muito tempo, para a caracterização da lenhina, apesar desta macromolécula apresentar uma natureza estrutural complexa (Duarte *et al.*, 2001 e 2000; Pascoal Neto *et al.*, 1996; Landucci, 1985; Nimz *et al.*, 1981). Este método pode determinar com precisão as estruturas das suas sub-unidades monoméricas, os grupos funcionais e o tipo de ligações químicas presentes. É um método não destrutivo que se pode usar para análise qualitativa e quantitativa (Robert, 1992; Robert e Brunow, 1984). Nos estudos estruturais da lenhina também se usam outros métodos de RMN, nomeadamente o RMN do  $^1\text{H}$ , que sofreu várias evoluções desde o início do seu uso na década de 60 do século XX até ao seu uso actual (Vasile *et al.*, 2004; Pinto *et al.*,

2002; Tiainen *et al.*, 1999; Katahira *et al.*, 1999; Hase *et al.*, 1999; Li e Lundquist, 1994; Lundquist, 1992a). O RMN do  $^{31}\text{P}$  é um método mais recente com aplicações quantitativas em diferentes estudos de lenhinas, em processos de cozimento, branqueamento e na reversão fotoquímica da brancura das pastas (Argyropoulos, 1999; Chan *et al.*, 1994; Argyropoulos, 1995a e 1995b; Jiang *et al.*, 1995; Argyropoulos, 1994).

Nas experiências de RMN usando a técnica de impulsos, simples ou múltiplos, é possível ultrapassar o problema da baixa sensibilidade e da fraca abundância natural dos núcleos de  $^{13}\text{C}$ .

Os instrumentos de impulsos tornam possível a manipulação dos *spins* através de sequências de impulsos mais elaboradas, o que permite a obtenção de mais informações sobre a molécula, para além dos desvios químicos e acoplamentos, como sejam alguns detalhes da sua estrutura. No âmbito das técnicas de múltiplos impulsos, enquadra-se a técnica DEPT - “Distortionless Enhancement by Polarization Transfer” - pela qual se retira a polarização natural do  $^{13}\text{C}$ , resultando os espectros da polarização que os prótons transmitem aos carbonos que lhe estão directamente ligados, obtendo-se espectros individuais para os grupos  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$  ou  $-\text{CH}$  e não se obtendo sinais dos carbonos quaternários nestas condições de polarização (Vollhardt e Schore, 2003; Gonsalves e Melo, 2000; Günther, 1995).

Foram feitos avanços ao serem desenvolvidas sequências de impulsos dependentes do tempo, incluindo a aplicação de RMN bidimensional. Com estes métodos é possível estabelecer acoplamentos que reflectem as ligações entre hidrogénios vizinhos (correlação homonuclear) ou entre átomos de carbono e hidrogénio (correlação heteronuclear). As técnicas bidimensionais consistem em quatro períodos de tempo ou blocos básicos: preparação, evolução, mistura e detecção. Na etapa de mistura redistribui-se a magnetização nuclear entre os *spins*, usando impulsos ou períodos de tempo para permitir a comunicação dos *spins* durante um período fixo. Dimensões superiores podem ser obtidas inserindo-se períodos adicionais de evolução e mistura. Há vários métodos bi e tridimensionais aplicados ao estudo estrutural de lenhinas (Capanema *et al.*, 2001; Ämmälähti *et al.*, 1999; Sipilä *et al.*, 1999; Brunow *et al.*, 1998; Galkin *et al.*, 1997; Crestini e Argyropoulos, 1996; Kilpeläinen *et al.*, 1996; Kilpeläinen *et al.*, 1994), como sejam o método TOCSY - “Total Correlation Spectroscopy” (RMN 2D que dá as conectividades entre prótons ligados), o método HMQC - “Heteronuclear Multiple Quantum Correlation Spectroscopy, (RMN 2D que dá as conectividades entre prótons e carbonos directamente ligados entre si) e o método HMQC-TOCSY, técnica de RMN 3D, combinação dos dois métodos precedentes, no qual a

informação de conectividade acerca dos prótons acoplados entre si é combinada com a informação acerca dos desvios químicos dos carbonos aos quais eles estão ligados. As técnicas multidimensionais permitem aumentar a resolução e interpretar correctamente as sobreposições de sinais de difícil atribuição em RMN 1D. No entanto, a sua interpretação não é sempre directa, visto que a ausência de correlação num espectro bidimensional não constitui prova de que uma dada unidade estrutural não existe na amostra; ela pode não estar visível, apenas por escolha inadequada dos parâmetros de RMN ou de outras interacções presentes na amostra (Ämmälähti, 1999). Também se tem observado serem técnicas eficientes na identificação de novas estruturas na lenhina (Zhang e Gellerstedt, 2004).

Pode usar-se o RMN do estado sólido quando não for possível ou desejável dissolver os componentes antes de uma análise de RMN. Este método usa-se para análise da lenhina, proveniente da madeira ou da pasta, bem como para estudos de compostos modelo e de biodegradação. Aplica-se à caracterização estrutural da lenhina residual e da interacção desta com outros componentes da pasta (Liitiä *et al.*, 2002, 2001 e 1999). É um método com uma resolução mais baixa relativamente à do RMN em solução, mas pode dar informações válidas acerca das propriedades físico-químicas da madeira (Ämmälähti, 1999) e pode ter a sua resolução aumentada se forem aplicadas técnicas como CP/MAS - “Cross Polarization/Magic Angle Spinning” (Tamminen e Hortling, 1999; Leary e Newman, 1992).

#### 5.3.2.2 - Oxidação pelo permanganato de potássio

O método da oxidação pelo permanganato de potássio tem sido muito usado para estudar a estrutura da lenhina da madeira e da pasta por revelar a natureza das suas unidades fenólicas. Esta característica deve-se à degradação selectiva das cadeias laterais alifáticas ligadas aos anéis aromáticos imposta por este processo oxidativo (Gellerstedt, 1992; Chen, 1991). Assim, os produtos de degradação obtidos são ácidos mono e dicarboxílicos que, por identificação e quantificação, permitem obter informações acerca das unidades fundamentais da lenhina e do seu modo de ligação. Pode ainda permitir a detecção de polifenóis ligados à lenhina (Lange e Faix, 1999). Esta determinação foi desenvolvida por Freudenberg e sofreu várias alterações na sua metodologia, incluindo a adaptação ao uso de métodos instrumentais de análise. O processo envolve quatro passos sequenciais (figura I.50), iniciando-se com uma alquilação (metilação ou etilação) dos grupos —OH fenólicos

livres, que protege as unidades fenólicas da quebra por oxidação e que, por isso, melhora o rendimento dos ácidos detectados.

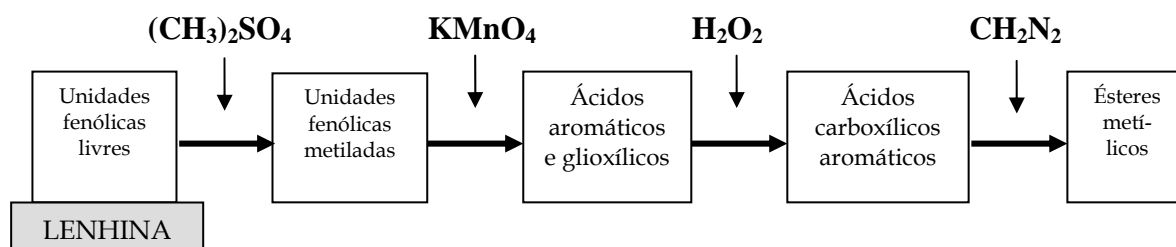


Figura I.50 – Sequência completa de reacções no processo de oxidação pelo permanganato (Adaptado de Gellerstedt, 1992).

O segundo passo é a oxidação com permanganato de potássio, onde são oxidadas as cadeias laterais das unidades da lenhina, com a criação de uma função aldeído (ácidos fenilglicoxílicos) ou da função ácido (ácidos carboxílicos aromáticos). O terceiro passo é uma oxidação suave com peróxido de hidrogénio que complementa a etapa precedente, convertendo os ácidos fenilglicoxílicos em ácidos carboxílicos aromáticos. O último passo consiste na metilação com diazometano, de modo a obter ésteres dos ácidos aromáticos, com volatilidade apropriada para separação por cromatografia gasosa (Gellerstedt, 1992; Gellerstedt e Gustafsson, 1987).

Este método é bastante complexo, laborioso e moroso, mas pode aplicar-se à madeira, à pasta, à lenhina isolada e a compostos modelo (Meguro *et al.*, 1998; Lindner e Wegener, 1990; Gellerstedt *et al.*, 1988). Determina apenas as estruturas que possuem grupos hidroxilo fenólicos livres, já que as restantes estruturas sofrem uma quebra do anel aromático durante a oxidação, o que pode ser encarado como uma desvantagem, visto que a informação que permite obter representa apenas uma fracção da estrutura global da lenhina. No entanto, a informação recolhida pode ser suficiente para tirar algumas conclusões acerca da estrutura de uma dada lenhina (Gellerstedt, 1992).

No caso da lenhina de resinosas, os produtos de degradação que mais se obtêm constam da figura I.51 e constituem mais de 92% da quantidade total de ésteres numa base molar (Gellerstedt e Lindfors, 1984). Os ésteres metílicos 1 e 2 (éster metílico do ácido verátrico) derivam de grupos terminais do tipo HPP ou G, respectivamente, sendo que os produtos 3 (éster metílico do ácido isohemipínico) e 4 (éster metílico do ácido

metahemipínico), são formados a partir de estruturas que, para além da cadeia lateral normal, possuem uma ligação covalente entre C<sub>5</sub> ou C<sub>6</sub> do anel aromático e outra sub-unidade adjacente. Os compostos 5 e 6 revelam a existência de ligações diaril-éter ou diarilo entre sub-unidades da lenhina.

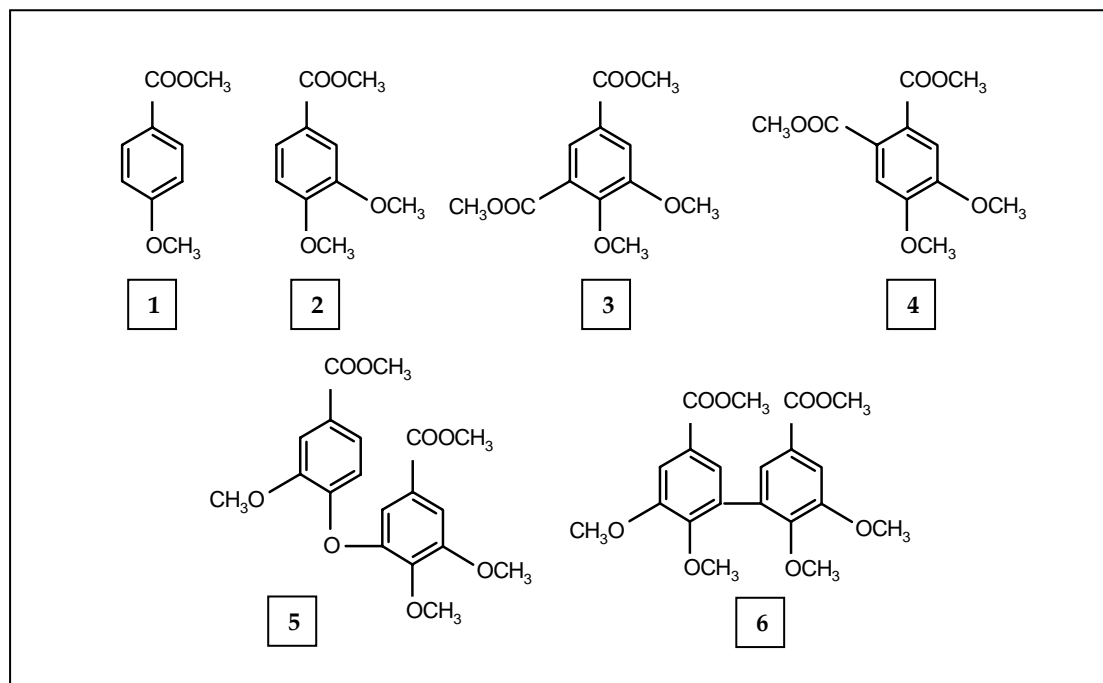


Figura I.51 – Ésteres metílicos mais abundantes identificados após a oxidação de uma lenhina de resinosa com permanganato de potássio.

De todos estes compostos o éster 1 é o mais difícil de detectar. A relação entre estes compostos reflecte a proporção relativa de unidades HPP e G (resinosas) ou HPP, G e S (folhosas) que apresentam um grupo hidroxilo fenólico livre na lenhina analisada.

Este método é um dos usados para determinar a distribuição de unidades não condensadas e condensadas na lenhina residual (Gellerstedt, 1992; Hortling *et al.*, 1992; Lindner e Wegener, 1990; Gellerstedt e Lindfors, 1984).

Considerando que uma unidade condensada se define como aquela que contém uma ligação C—C em qualquer posição do anel, excepto em C<sub>1</sub> ou aquela que está ligada a outra unidade C<sub>9</sub> por uma ligação diaril-éter (Bose *et al.*, 1999), o produto 2 é muitas vezes usado para indicar o conteúdo em unidades não condensadas, enquanto que os produtos 3-6 reflectem a existência de unidades condensadas, nomeadamente os produtos 3 e 4, que representam as unidades condensadas em C<sub>5</sub> e C<sub>6</sub>, respectivamente. No entanto, a contribuição quantitativa das sub-estruturas da lenhina para a formação destes ésteres do



ácido verátrico, isohemipínico e metahemipínico, ainda não está totalmente esclarecida. Estudos de compostos modelo indicaram que o primeiro, apesar de ser largamente derivado dos grupos guaiacilo, também pode ser gerado pela oxidação de unidades diguaiacilmetano, bem como a fonte do ácido isohemipínico pode incluir, para além das estruturas  $\beta$ -5, um bifenilo monofenólico ou uma alquilação incompleta das unidades bifenilo fenólicas (Lai *et al.*, 1999; Meguro *et al.*, 1998).

Alguns autores referem que, tal como outras técnicas analíticas, esta análise é menos precisa para determinar a concentração dos componentes minoritários (estruturas condensadas), apesar dos resultados estarem de acordo com outros dados, obtidos por diferentes técnicas, como a acidólise combinada com a hidrogenólise catalítica (Bose *et al.*, 1998). Outros autores afirmam que este método pode ser usado para determinar, indirectamente, o grau de condensação da lenhina (Xu e Lai, 1998). As limitações desta técnica, no tocante às estruturas condensadas assentam no facto do método só poder detectar estruturas difenilmetano fenólicas na lenhina residual. Daí que não revele a presença de todos os tipos de unidades condensadas, continuando a ser um desafio o encontrar de uma técnica viável para determinar a natureza e conteúdo de todas as diferentes unidades condensadas da lenhina residual *in situ* (Lai *et al.*, 2001).

## **PARTE II - MATERIAIS E MÉTODOS**

### **1 - MATÉRIA-PRIMA**

#### **1.1 - Espécies, formas e dimensões**

A matéria-prima principal usada neste trabalho foi a madeira de *Pinus pinaster* de origem nacional, quer sob a forma de aparas industriais, quer sob a forma de rodela de tronco, com 2-3 cm de espessura. Esta madeira foi cedida pela empresa Portucel Tejo, actualmente denominada Celtejo.

As estilhas industriais foram sujeitas a dois procedimentos distintos, em função da finalidade a cumprir. Assim, grande parte foi seleccionada em classificador laboratorial de aparas, para posterior utilização no digestor de maior capacidade (10 L). As outras aparas foram classificadas manualmente de modo a poder utilizar-se somente uma fracção de pequenas dimensões, tão homogénea quanto possível, mais apropriada para os cozimentos em mini-digestores.

As rodela do tronco foram cortadas manualmente, com bisturi, para produção das pequenas aparas em forma de fósforo, adequadas ao cozimento em reactor de fluxo contínuo.

Também foram usadas estilhas de *Pinus sylvestris* provenientes da Finlândia, adquiridas ao KCL - Finnish Pulp & Paper Research Institute.

#### **1.2 - Caracterização analítica**

##### **1.2.1 - Caracterização da cor original**

No estudo da cor da madeira utilizaram-se troncos de *Pinus pinaster* e de *Pinus sylvestris* originários de povoamentos adjacentes da região de Valhelhas - Vale de Amoreira, cedidos pela Direcção de Serviços das Florestas - Delegação de Manteigas. Com vista a minimizar as variáveis externas de que dependerá a cor, usaram-se árvores com um historial tão parecido, quanto possível, no que diz respeito à idade, à data de colheita e ao modo de armazenamento, como se descreve na tabela II.I.

Os dois troncos escolhidos foram cortados longitudinalmente em “fatias” (provetes) de 5 mm de espessura, numa serra de fita, tendo estas sido posteriormente sujeitas a um aplainamento das faces, em plaina mecânica, contrariando as rugosidades originadas pelo corte.

Tabela II.I – Historial das árvores analisadas

| <b>Amostras</b>          | <i>Pinus pinaster</i>     | <i>Pinus sylvestris</i>   |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Localização da amostra   | Tronco principal          | Tronco principal          |
| Diâmetro da amostra (cm) | 10,5                      | 10                        |
| Idade (nº de anéis)      | 21                        | 22                        |
| Data de colheita         | Setembro 99               | Setembro 99               |
| Armazenamento inicial    | Pilha de toros descoberta | Pilha de toros descoberta |
| Condicionamento mínimo   | 4 dias - 23°C/50% H.R.    | 4 dias - 23°C/50% H.R.    |

A caracterização espectral dos provetes foi realizada no espectrómetro Color Touch 2 Model ISO, da Technidyne Corporation. De modo idêntico ao seguido para a caracterização do grau de brancura das pastas (como se descreve em II.2.4.5), mediu-se o factor de reflectância da madeira a 457 nm. As leituras foram efectuadas utilizando apenas um provete de cada vez, por se ter considerado que este era suficientemente espesso para evitar as perdas de luz por transmissão. Foram efectuadas 5 medições, por face, dos quatro provetes de cada tipo de madeira. Desta forma, foram utilizados, em cada ensaio, os valores médios de 40 medições.

## 1.2.2 – Caracterização química

A caracterização química foi efectuada segundo o esquema da figura II.1, que mostra todos os passos desde a preparação da madeira até à determinação de cada um dos constituintes químicos, tanto quanto possível isentos de contaminações.

### 1.2.2.1 – Obtenção da serradura

As aparas secas ao ar foram moídas em moinho de lâminas Retsch, SM1. A serradura resultante foi classificada num crivo vibratório Retsch 3D, tendo sido aproveitada a fracção que passou o crivo de 40 mesh e que ficou retida no crivo de 60 mesh, segundo o

procedimento indicado na Norma TAPPI T 257 cm-85. (Sampling and preparing wood for analysis).

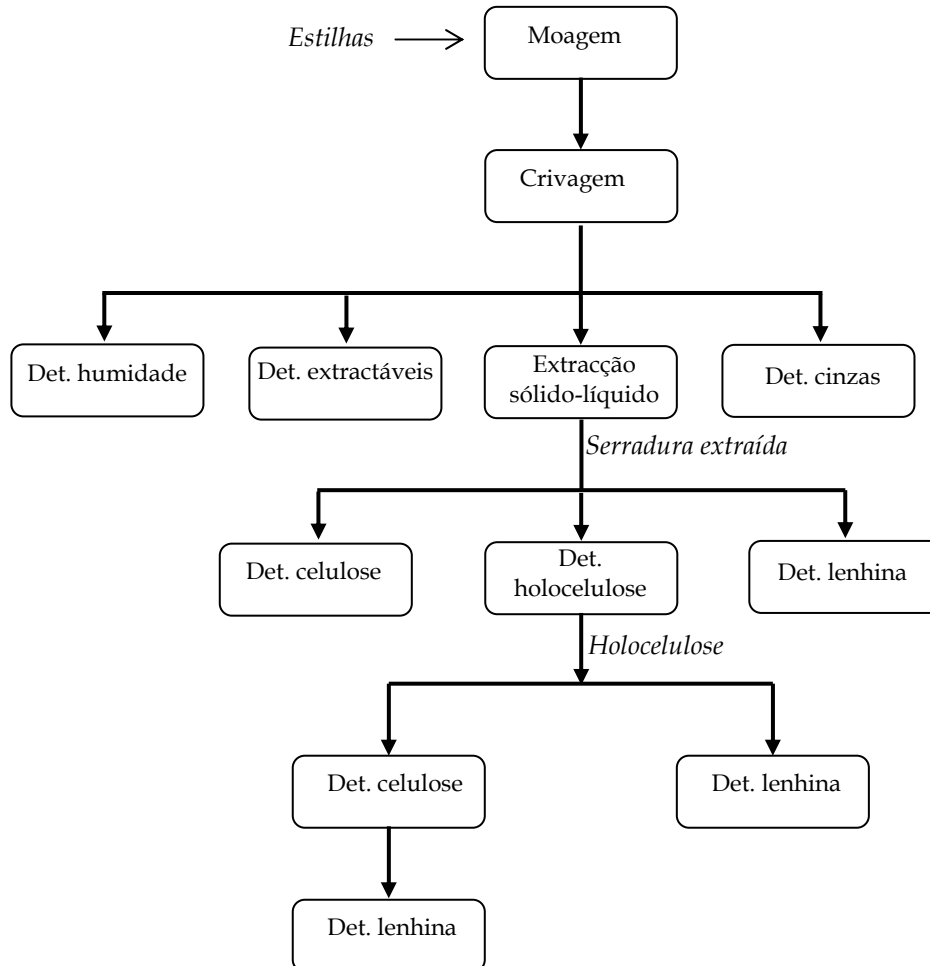


Figura II.1 - Metodologia experimental utilizada na caracterização química da madeira de *Pinus pinaster*.

#### 1.2.2.2 - Extracção da serradura

Para obter a madeira isenta de compostos extractáveis, o que é indispensável para a maioria das análises químicas (Browning, 1967a), a serradura foi sujeita a um processo de extracção sólido-líquido em extractor do tipo Soxhlet, de acordo com a Norma TAPPI T 264 cm-97 (Preparation of wood for chemical analysis), utilizando uma mistura etanol/tolueno 1:2.

### 1.2.2.3 - Determinação do teor de humidade

De modo a permitir os cálculos inerentes às análises químicas, numa base de matéria seca, determinou-se o teor de humidade, também segundo o descrito na Norma TAPPI T 264 cm-97 (Preparation of wood for chemical analysis), pelo método de secagem na estufa a  $105 \pm 3^\circ\text{C}$ , até obtenção de massa constante.

A percentagem de humidade foi calculada pela seguinte expressão:

$$H (\%) = [ (A-B)/A ] \times 100 \quad (\text{Eq. II.I})$$

Onde

H = teor de humidade (%)

A = massa húmida (g)

B = massa seca (g)

### 1.2.2.4 - Determinação do teor de extractáveis

A quantificação do teor de extractáveis foi realizada de acordo com a Norma TAPPI T 204 cm-97 (Solvent extractives of wood and pulp). Utilizou-se uma mistura etanol/tolueno 1:2, por ser considerada a de maior capacidade de remoção de compostos extractáveis. Assim, foram extraídas ceras, gorduras, resinas, esteróis, hidrocarbonetos não voláteis, alguns açúcares de baixa massa molecular, sais e ainda outras substâncias de carácter polar.

O processo consiste numa extracção sólido-líquido similar à utilizada na remoção de compostos extractáveis descrita em II.1.2.2.2. Colocaram-se 150 mL da mistura de solventes no balão do extractor e montou-se o aparelho Soxhlet, colocando-se no extractor um cartucho de papel contendo uma amostra equivalente a  $2 \pm 0,1$  g de madeira seca. Ajustou-se o sistema de aquecimento de modo a que cada ciclo de extracção demorasse 10 minutos. Esta velocidade de extracção permitiu realizar pelo menos 24 ciclos num período de 4-5 h.

No final da extracção o solvente foi parcialmente evaporado num evaporador rotativo Büchi RE111 e o resíduo extraído foi seco numa estufa a  $115 \pm 5^\circ\text{C}$  durante 1 h. Após o arrefecimento em excicador, o resíduo foi pesado para quantificação global do material extractável.

Foi efectuado um ensaio em branco da mistura de solventes utilizados na extracção, para correcção dos resultados.

O conteúdo de extractáveis foi calculado como segue:

$$E (\%) = [ (W_e - W_b)/W_a ] \times 100 \quad (\text{Eq. II.II})$$

Onde

E = teor de extractáveis (%)

We = massa de resíduo extraído seco (g)

Wb = massa do resíduo seco do branco (g)

Wa = massa da amostra, expressa em matéria seca (g)

#### 1.2.2.5 - Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas reflecte o conteúdo de matérias inorgânicas presentes na madeira que resistem a uma combustão em forno a  $525 \pm 25^\circ\text{C}$ , de acordo com a Norma TAPPI T 211 om-93 (Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at  $525^\circ\text{C}$ ). Após combustão completa, verificada pela ausência de partículas negras, o cadinho contendo o resíduo é arrefecido em excicador e pesado, repetindo-se o ciclo de combustão, arrefecimento e pesagem, até obtenção de massa constante.

A percentagem deste resíduo da incineração é calculada pela seguinte fórmula:

$$C (\%) = A/B \times 100 \quad (\text{Eq. II.III})$$

Onde

C = teor de cinzas (%)

A = massa de cinzas (g)

B = massa da amostra, expressa em matéria seca (g)

#### 1.2.2.6 - Determinação do teor de lenhina

##### 1.2.2.6.1 - Lenhina insolúvel

O ensaio de determinação do teor de lenhina baseia-se no isolamento da lenhina sob a forma de resíduo insolúvel, após solubilização dos polissacáridos do material lenhoso com ácido sulfúrico concentrado. O método foi introduzido há cerca de 100 anos por Klason, tendo posteriormente sofrido algumas modificações.

O método utilizado neste trabalho baseou-se na Norma Tappi T 222 om-02 (Acid-insoluble lignin in wood and pulp). Pesou-se uma amostra de 1 g de serradura extraída que se hidrolisou com 15 mL de uma solução de ácido sulfúrico a 72%, colocando o copo num banho de gelo e água para manter a temperatura entre 10 e  $15^\circ\text{C}$ . Cobriu-se o copo com um vidro de relógio e manteve-se num banho termostaticado a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , durante um período de 2 h 30 min de maceração agitando-se frequentemente com vareta de vidro. Transferiu-se em seguida o material para um balão com esmerilado e diluiu-se com água destilada perfazendo

um volume de 300 mL. Refluxou-se durante 4 h. Decantou-se e filtrou-se em cadinho com placa filtrante de porosidade 4 previamente tarado, sem aplicação de vácuo. Lavou-se o resíduo com água destilada fervente até pH neutro. Secou-se em estufa a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  até massa constante.

Durante o processo de filtração foi recolhida a fracção líquida para posterior determinação da lenhina solúvel.

O teor de lenhina insolúvel foi calculado do seguinte modo:

$$Li (\%) = R/A \times 100 \quad (\text{Eq. II.IV})$$

Onde:

Li = teor de lenhina insolúvel (%)

R = massa do resíduo insolúvel seco (g)

A = massa da amostra extraída, expressa em matéria seca (g).

#### 1.2.2.6.2 - Lenhina solúvel

Uma pequena percentagem da lenhina existente na madeira é solubilizada pelo processo de Klason (Swan, 1965), pelo que é indispensável a respectiva quantificação no filtrado líquido. Esta quantificação efectuou-se por espectroscopia de ultravioleta. Realizou-se de acordo com o método descrito por Lin (1992a) e no Useful Method TAPPI UM-250 de 1985 (Acid-soluble lignin in wood and pulp), utilizando um espectrofotómetro Shimadzu UV - 160A.

Mediu-se o volume total de filtrado ácido. As leituras foram realizadas num comprimento de onda de 205 nm, em duplicado, com concentrações que permitissem obter absorvâncias compreendidas entre 0,2 e 0,7, geralmente sem diluição do filtrado ácido. Usou-se como referência uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 3% (absorvância nula).

Para valores de absorvância inferiores a 0,6 o valor de absorvância da lenhina é  $110 \text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (Schöning e Johansson, 1965).

O cálculo da concentração da lenhina solúvel fez-se de acordo com a expressão:

$$LS (\text{g/L}) = A/b \times a \quad (\text{Eq. II.V})$$

Onde:

LS = concentração da lenhina (g/L)

A = absorvância média determinada

b = percurso óptico (cm)

a = absorvância da lenhina ( $\text{Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

No caso de diluição do filtrado, há que atender ao factor de diluição:

$$D = V_d/V_0 \quad (\text{Eq. II.VI})$$

Onde:

D = factor de diluição

$V_d$  = volume total do filtrado diluído (mL)

$V_0$  = volume do filtrado ácido usado (mL)

resultando, então a seguinte expressão final

$$LS \text{ (g/L)} = (A/b \times a) \times D \quad (\text{Eq. II.VII})$$

O teor de lenhina solúvel presente na amostra, calcula-se pela expressão:

$$Ls \text{ (\%)} = (LS \times V/1000 \times W) \times 100 \quad (\text{Eq. II.VIII})$$

Onde:

Ls = teor de lenhina solúvel (%)

LS = concentração da lenhina no filtrado ácido (g/L)

V = volume total do filtrado ácido (mL)

W = massa da amostra, expressa em matéria seca (g)

#### 1.2.2.6.3 - Lenhina total

O conteúdo total de lenhina foi obtido pelo somatório dos conteúdos de lenhina solúvel determinado espectrofotometricamente e de lenhina insolúvel determinado por gravimetria.

#### 1.2.2.7 - Determinação do teor de holocelulose

O isolamento da celulose existente nos materiais vegetais geralmente implica a separação dos compostos extractáveis, da lenhina e de outros componentes de natureza não celulósica, por processos de extracção e solubilização conducentes a um resíduo maioritariamente celulósico. Na sua essência estes métodos realizam uma deslenhificação que remove em simultâneo a fracção de hemiceluloses menos resistentes. A dissolução das hemiceluloses pode dar-se em diferentes escalas consoante o processo de deslenhificação utilizado. A determinação da holocelulose pode ser realizada por diferentes métodos, como sejam clorações alternadas com extracções, métodos do dióxido de cloro e do clorito ácido ou pelo método do ácido peracético. Neste trabalho seguiu-se a técnica descrita por Browning



(1967b) referente ao método sugerido por Poljak e modificado por Haas e colaboradores, no qual se utiliza o ácido peracético como agente deslenhificante. Este método permite obter um produto com uma composição correspondente à holocelulose obtida pelo processo do clorito ácido, sendo menos moroso e menos poluente. Verificam-se, contudo, perdas de hemiceluloses, de modo similar ao que acontece nos outros métodos de isolamento referidos. Foram feitas adaptações à técnica descrita em virtude de prévias optimizações efectuadas no laboratório do DCTP-UBI (Gaiolas *et al.*, 2004; Gaiolas, 2000).

Inicialmente preparou-se e doseou-se o ácido peracético, segundo o proposto por Haas e colaboradores e descrito por Browning (1967b). Mediu-se um volume fixo de peróxido de hidrogénio a 30% (por exemplo 250 mL) para um balão de fundo plano e colocou-se num banho de gelo a 0-2°C. Juntou-se igual volume de anidrido acético e deixou-se a mistura em repouso durante 48 horas, num banho a 6°C. Decorrido este tempo, a solução preparada tem uma concentração de ácido acético que se situa entre 20 e 26%, sendo necessário aferi-la. O doseamento fez-se de forma indirecta. Num balão volumétrico de 100 mL, colocou-se 1 mL da solução anteriormente preparada e diluiu-se com água destilada. Retiraram-se 15 mL dessa solução para um erlenmeyer e adicionaram-se 10 mL de ácido sulfúrico a 1%. Adicionou-se permanganato de potássio 0,1 M até viragem de incolor para rosa, segundo a reacção:



Adicionaram-se ao conteúdo do erlenmeyer 15 mL de iodeto de potássio a 2% para possibilitar a formação de iodo, posteriormente titulado com tiosulfato de sódio 0,1 M. Quando a solução se apresentou com a cor amarelo palha, juntou-se o cozimento de amido e adicionou-se titulante até desaparecimento da cor azul.

A concentração do ácido peracético calculou-se da seguinte forma:

$$\text{AP}(\%) = (\text{V1} \times 0,038 \times 100/15) \times 100 \quad (\text{Eq. II.IX})$$

Onde

AP = concentração do ácido peracético (%)

V1 = volume de tiosulfato de sódio gasto (mL)

0,038 = massa de ácido peracético (g) que corresponde a 1 mL de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1 M.

Sabendo-se a concentração exacta do ácido peracético preparado ajustou-se a concentração a 10% e titulou-se, de novo, para verificar a concentração final alcançada.

Para a determinação da holocelulose da madeira pesou-se uma amostra de 10 g de serradura extraída à qual se juntaram 500 mL de ácido peracético a 10% e 25 g de acetato de sódio, como tampão. A mistura foi aquecida a 70°C em banho de água e foi mantida nessas condições durante 70 min. Após este tempo de reacção, o conteúdo do balão foi diluído com 500 mL de água destilada a 50°C e o material sólido remanescente foi filtrado em cadinho filtrante de porosidade 2, previamente tarado, foi lavado abundantemente com água destilada quente e depois com uma mistura de acetona/etanol 1:1 até pH neutro, foi seco em estufa a  $45 \pm 2^\circ\text{C}$  e foi pesado até massa constante. A quantificação foi efectuada pela seguinte fórmula:

$$\text{HCel (\%)} = M \times K_e / A \times 100 \quad (\text{Eq. II.X})$$

Onde

HCel = teor de holocelulose (%)

M = massa do resíduo de holocelulose (g)

$K_e$  = coeficiente de extractáveis (0,9812)

A = massa da toma de ensaio, expressa em matéria seca (g)

#### 1.2.2.8 - Determinação do teor de celulose

A celulose foi quantificada através do método de Kürschner e Hoffer, descrito por Browning (1967b). Este método baseia-se no tratamento do material vegetal com ácido nítrico em solução etanólica, que resulta numa hidrólise e dissolução rápida da lenhina, de  $\frac{3}{4}$  das hemiceluloses e de pequena fracção da celulose. A fracção insolúvel é constituída maioritariamente por celulose e uma pequena fracção de hemiceluloses.

Pesou-se uma amostra de 5 g de serradura num balão de fundo redondo e adicionaram-se 125 mL de uma mistura recentemente preparada de ácido nítrico a 65% e de etanol a 96%, na proporção de 1:4. Levou-se o conjunto à ebulição sob refluxo durante 1 hora. Decorrido este tempo, substituiu-se o sobrenadante por nova porção de mistura etanólica e iniciou-se novo refluxo. Esta substituição de solvente foi realizada por 3 vezes, donde resultou um tempo total de reacção de 4 horas. Após este tempo, o resíduo insolúvel foi filtrado em cadinho filtrante de porosidade 2, previamente seco e tarado, foi lavado com água destilada quente até pH neutro e foi seco em estufa a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ , até massa constante.

O teor de celulose foi calculado pela fórmula:

$$\text{Cel (\%)} = M_c/M_a \times 100 \quad (\text{Eq. II.XI})$$

Onde

Cel = teor de celulose (%)

$M_c$  = massa da celulose seca (g)

$M_a$  = massa da toma de ensaio o.d. (g)

## 2 - OBTENÇÃO DAS PASTAS CRUAS

### 2.1 - Preparação dos licores de cozimento

Os licores de cozimento foram preparados imediatamente antes dos cozimentos, tendo sido utilizado NaOH e Na<sub>2</sub>S, 8H<sub>2</sub>O de qualidade analítica. Os licores foram caracterizados de acordo com o método descrito na norma SCAN - N2: 88 (White and green liquors - total, active and effective alkali). As titulações potenciométricas ácido forte/base forte foram realizadas num titulador automático Methrom, Dosimat 665, acoplado a um processador Titroprocessor 682.

### 2.2 - Cozimentos kraft convencionais em reactor descontínuo

As aparas foram seleccionadas em crivo Lorentzen & Wettre (L&W), Noram CA 300, que possui um primeiro crivo perfurado, dois crivos seguintes ranhurados e, por fim, mais dois crivos perfurados, o que possibilita a classificação das fracções de acordo com o seu tamanho e espessura. São consideradas aceites as aparas que passam os dois primeiros crivos e ficam retidas no terceiro. A fracção das estilhas utilizadas possui espessura inferior a 3 mm.

Os cozimentos foram efectuados num digestor laboratorial L&W, HAATO - Trote oy L.P.W. code F 214. Trata-se de um digestor descontínuo ou *batch*, rotativo, com uma capacidade de 10 L. O perfil de temperatura foi programado num sistema de controlo remoto do tipo Psion-Organizer.

As condições utilizadas nos cozimentos estão descritas na tabela II.II.

Tabela II.II - Condições de operação no digestor rotativo descontínuo.

| Parâmetro                              | Valor                 |
|--|-----------------------|
| Carga alcalina (expresso em NaOH)      | 21%                   |
| Sulfidez                               | 30%                   |
| Hidromódulo                            | 4:1                   |
| Temperatura máxima                     | 170°C                 |
| Tempo até atingir a temperatura máxima | 1.30 h                |
| Tempo de patamar à temperatura máxima  | Variável <sup>a</sup> |

<sup>a</sup> em função do factor H pretendido. Ao cozimento de referência corresponde um factor H de 1800 e um tempo de patamar de 95 min.

## 2.3 – Cozimentos kraft modificados

### 2.3.1 – Cozimentos kraft com adição de surfactantes

Estes cozimentos foram efectuados em mini-digestores laboratoriais descontínuos rotativos, com a capacidade de 125 mL.

O desenho e sistema de controlo do reactor são da autoria do DCTP - UBI, tendo sido concebido para o projecto PRAXIS XXI nº 3/3.2/PAP/2325/95. O reactor é constituído por um vaso externo com tampa, que funciona como banho termostaticado, onde mergulham 8 mini-digestores fixos sobre um braço que possui movimento de rotação para homogeneização do material a processar. Este equipamento possui um controlador ES 100P, possibilitando a manutenção da temperatura adequada a cada etapa do processo. Os cozimentos foram realizados num banho exterior de polietilenoglicol de baixa massa molecular ( $MM \approx 100$ ), nas condições descritas na tabela II.III. De todos os cozimentos foram efectuadas, no mínimo, duas réplicas.

Utilizaram-se estilhas de dimensão aproximada de 20x12x2 mm. Usou-se uma relação licor : madeira superior à utilizada no digestor laboratorial de 10 L para permitir uma melhor impregnação das estilhas dado o reduzido volume dos reactores. Foi ainda esta a razão que condicionou a escolha de um maior tempo de subida de temperatura até se atingir a temperatura máxima de 170°C. O tempo de patamar à temperatura máxima foi definido por cálculo, de forma a se obter um factor H de 1800, igual ao praticado no cozimento de referência efectuado no digestor de 10 L.

Tabela II.III – Condições de operação nos mini-digestores.

| Parâmetro  | Valor                    |
|--|--------------------------|
| Carga alcalina (expresso em NaOH)                              | 21%                      |
| Sulfidez   | 30%                      |
| Hidromódulo  | 5:1                      |
| Carga de surfactante<br>(massa surfactante/massa madeira seca) | Variável<br>(1%, 4%, 6%) |
| Temperatura máxima   | 170°C                    |
| Tempo até atingir a temperatura máxima                         | 2 h                      |
| Tempo de patamar na temperatura máxima                         | 1 h 47 min               |

Utilizaram-se surfactantes de quatro famílias diferentes, nomeadamente catiónicos, aniónicos, anfotéricos e não iónicos, num número total de 17 surfactantes distintos, como consta da tabela II.IV. Nesta tabela indicam-se ainda as diferentes concentrações de surfactante utilizadas, definidas em função da massa de madeira seca.

Tabela II.IV - Surfactantes utilizados como aditivos de cozimento e respectivas concentrações.

| <b>Tipo de surfactante</b> | <b>Nome do surfactante</b>   | <b>Concentração ensaiada (%)<sup>a</sup></b> |
|----------------------------|--|--|
| Catiónico                  | Cloreto de 1,3-didecil-2-metilimidazolo, 97%                         | 1, 4   |
|                            | Brometo de hexadeciltrimetilamónio                                   | 1, 4, 6                                      |
| Aniónico                   | Dodecilsulfato de sódio, 98%   | 1, 4, 6                                      |
|                            | Sal potássico de poli(etilenoglicol)-4-nonilfenil -3-sulfopropiléter | 1, 4, 6                                      |
|                            | Estearato de cálcio  | 1, 4   |
| Anfotérico                 | Hidróxido de N,N-dimetil-N-[3-(sulfooxi)-propil]-1-decanamínio       | 1, 4   |
| Não iónico                 | Poli(etilenoglicol) 400  | 1, 4   |
|                            | Poli(etilenoglicol) 1000   | 1, 4, 6                                      |
|                            | Poli(etilenoglicol) 1500   | 1  |
|                            | Poli(etilenoglicol) 4000   | 1  |
|                            | Poli(etilenoglicol) 10 000   | 4, 6   |
|                            | Poli(propilenoglicol) 11 000   | 1  |
|                            | Copolímero de blocos (PEG-PPG) 1100                                  | 1, 4, 6                                      |
|                            | Poli(oxietileno) 100 000   | 1  |
|                            | Poli(oxietileno) 8 000 000   | 1  |
|                            | Poli(oxietileno 10 esteariléter)                                     | 1  |
|                            | Poli(oxietileno 100 esteariléter)                                    | 1, 4   |

<sup>a</sup> massa de surfactante em função da massa da madeira o.d.

### 2.3.2 – Cozimentos kraft com estilhas pré-extraídas.

Estes cozimentos foram realizados com o mesmo equipamento e exactamente nas mesmas condições descritas no *item* anterior, sem adição de surfactante e utilizando-se estilhas previamente extraídas com solventes de diferentes tipos (*swelling* e não *swelling*) e de diferentes polaridades. Os solventes utilizados estão listados na tabela II.V. Fizeram-se também cozimentos com estilhas pré-extraídas com várias sequências de solventes, numa ordem crescente de polaridade. As sequências de solventes utilizadas resumem-se no esquema da figura II.2.

Tabela II.V – Solventes utilizados na extracção das estilhas.

| Tipo                | Nome                 |
|---------------------|----------------------|
| Não <i>Swelling</i> | Acetona              |
|                     | Diclorometano        |
|                     | Etanol/Tolueno (1:2) |
|                     | Éter dietílico       |
|                     | Nitrometano          |
| <i>Swelling</i>     | Dimetilacetamida     |
|                     | Dimetilformamida     |
|                     | Piridina             |

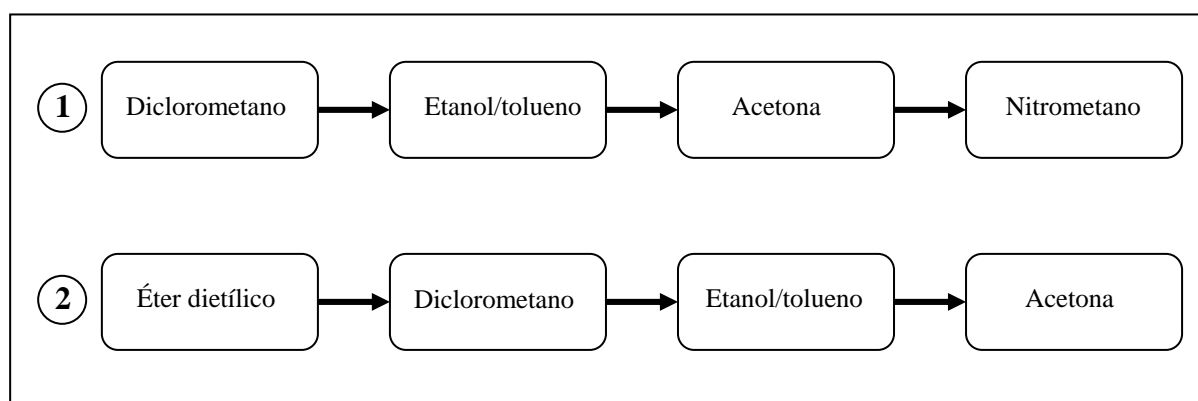


Figura II.2 – Sequências de solventes testadas.

As extracções foram realizadas num extractor Soxhlet. O tempo de lixiviação foi de 36 h para cada solvente e para a mistura etanol/tolueno. Nas extracções com as sequências de solventes, a lixiviação foi de 12 h para cada um deles, resultando num tempo total de 48 h.

Foram ainda realizados cozimentos com estilhas submetidas a outros pré-tratamentos, nomeadamente de carácter ácido e básico, em diferentes condições de temperatura e tempo, como se sintetiza na tabela II.VI. O tampão bórax foi preparado misturando 50 mL de uma solução de bórax 0,025 M e 4,6 mL de uma solução de HCl 0,1 M. O pH final foi de 9,34, determinado com potenciómetro Methrom, 654 pH-Meter. As aparas, em porções de 25g o.d., foram maceradas em copo tapado com *parafilm*, em banho de temperatura controlada, com agitação do tabuleiro. No final, foram filtradas e lavadas com 3 L de água desmineralizada. Os extractos foram evaporados e secos para cálculo da perda de massa.

Tabela II.VI - Condições dos pré-tratamentos ácidos e básicos.

| Pré-tratamento | Substância utilizada | Condições   |
|----------------|----------------------|-------------|
| Ácido          | (HCl) pH=5           | 25°C - 24 h |
| Básico         | (NaOH) pH=9          | 25°C - 24 h |
|                | Tampão bórax<br>pH=9 | 25°C - 24 h |
|                |                      | 25°C - 60 h |
|                |                      | 50°C - 24 h |
| 50°C - 60 h    |                      |             |

### 2.3.3 - Cozimento em reactor de fluxo contínuo

Os cozimentos em reactor de fluxo contínuo (FTR) foram levados a efeito num reactor de 250 mL de capacidade, cujo esquema se mostra na figura III.3.

Devido ao reduzido tamanho deste reactor utilizaram-se aparas com uma forma particular, tipo fósforo, e com um tamanho muito reduzido de 25x3x3 mm.

Os primeiros cozimentos deste tipo foram levados a efeito nos laboratórios da École Française de Papeterie de Grenoble (EFPG), no reactor FTR adaptado por Labidi (1989), com as condições processuais descritas na tabela II.VII.



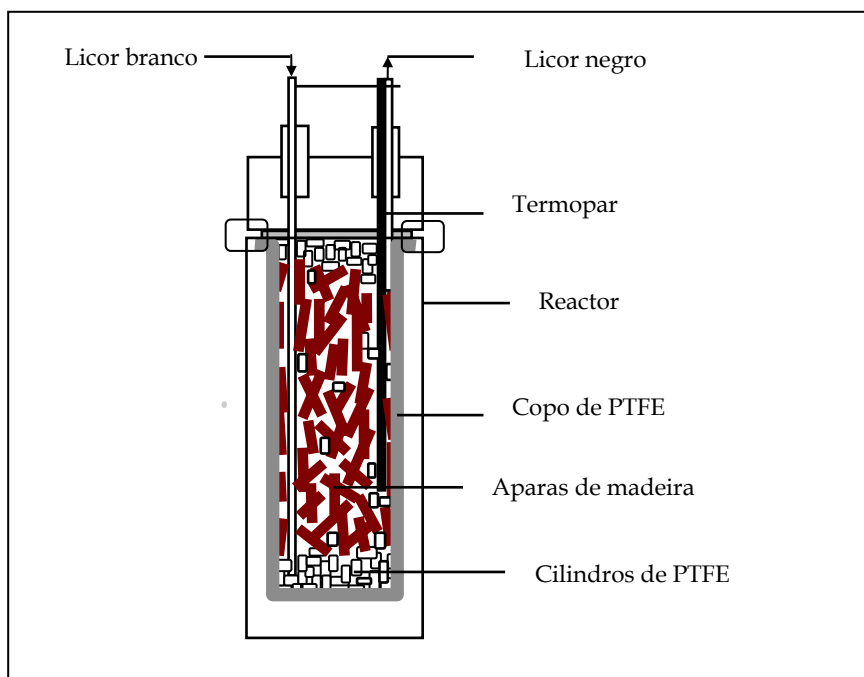


Figura II.3 – Esquema do reactor de fluxo contínuo.

Tabela II.VII – Condições de operação no reactor FTR.

| Parâmetro               | Valor                 |
|-------------------------|-----------------------|
| A.E. (expresso em NaOH) | 17,5 g/L <sup>a</sup> |
| Sulfidez                | 30%                   |
| Temperatura máxima      | 170°C                 |
| Factor H final          | 1800                  |

<sup>a</sup> Fluxo otimizado por Mermoud, 1994.

Numa fase posterior do trabalho foram ainda realizados alguns cozimentos FTR no Departamento de Ciência e Tecnologia do Papel (DCTP – UBI), em virtude da escassez de matéria-prima para os estudos de deslenhificação com oxigénio, não previstos no plano inicial. O reactor utilizado foi desenhado com base no reactor já descrito, sendo, por isso, muito similar ao da EFPG. Foram usadas as mesmas condições processuais conducentes a um factor H final de 1800, tal como fora feito anteriormente. A similitude destas duas pastas foi, posteriormente, verificada por pirólise analítica.

### **2.3.4 - Lavagem das pastas**

De modo geral, após o cozimento as aparas foram descarregadas e lavadas num crivo lavador L&W - laboratory strainer, de modo a individualizar as fibras e retirar eficazmente os vestígios de licor negro.

As aparas dos cozimentos de factor H igual a 400 e 600 foram submetidas a um processo de desintegração de 30 minutos em desintegrador laboratorial Büchel - Van der Korput, BK 03-30, de 30 L de capacidade, com vista a possibilitar uma separação das fibras anterior à lavagem, uma vez que o cozimento foi demasiado curto para se atingir o ponto de libertação das mesmas.

As aparas dos cozimentos FTR realizados na EFPG foram lavadas em funil de placa porosa nº 2, utilizando-se uma lavagem com filtração a pressão reduzida até pH neutro.

Posteriormente à lavagem, todas as pastas foram comprimidas manualmente com o objectivo de lhes extrair a maior quantidade de água possível. As pastas lavadas foram finalmente secas ao ar.

### **2.3.5 - Caracterização dos licores negros**

Os licores negros foram caracterizados em termos de pH e álcali residual, utilizando-se o titulador automático descrito em II.2.1. Usou-se o método descrito por Milanova e Dorris (1994), segundo o qual se adiciona a 10 mL de licor negro, 20 mL de cloreto de bário a 20% e 30 mL de água destilada. A mistura, onde o carbonato de sódio e o fenolato de sódio foram precipitados, é titulada com HCl 1N até ao ponto de equivalência a pH = 10,5. Determinou-se, a partir do volume de titulante gasto, o álcali residual do licor negro.

## **2.4 - Caracterização das pastas**

### **2.4.1 - Determinação do teor de matéria seca**

O teor de matérias secas foi determinado numa balança de Infravermelhos Mettler - LJ 16 Moisture Analyser, a uma temperatura de 105°C, com um tempo de permanência de 20 minutos, tendo-se verificado que o seu resultado é idêntico ao obtido através do processo descrito na norma NP EN 20638 de 1994 (Determinação do teor de matéria seca), cujo ensaio

se baseia na quantificação da massa remanescente após evaporação da água por secagem na estufa a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ , até massa constante.

#### **2.4.2 - Determinação do índice Kappa**

O teor de lenhina foi avaliado através da determinação do índice Kappa. Trata-se de um ensaio volumétrico de oxidação-redução, em que a lenhina é oxidada pelo permanganato de potássio, sendo o respectivo remanescente levado a reagir com iodeto de potássio e sendo quantificado, por fim, o iodo formado através de titulação com tiosulfato de sódio. O resultado é corrigido para um consumo de 50% (m/m) de permanganato de potássio. As concentrações exactas do permanganato de potássio e do tiosulfato de sódio foram aferidas com oxalato de sódio e dicromato de potássio, respectivamente.

No ensaio seguiu-se o método proposto na Norma Portuguesa NP 3186 - 1995 (Determinação do índice Kappa), com as variantes propostas nos pontos A.2.2. e A.2.3., que concernem respectivamente à desintegração no copo da reacção e às correcções da temperatura da reacção. Em determinadas situações (baixo teor de lenhina, escassez de pasta a analisar) foi necessário recorrer à determinação do índice micro-kappa, para o que se seguiu o descrito no ponto A.2.1. daquela norma, respeitante ao uso de quantidades menores de reagentes.

#### **2.4.3 - Determinação da viscosidade da pasta e cálculo do grau de polimerização médio da celulose**

O índice da viscosidade limite da celulose (IVL ou  $[\eta]$ ), vulgarmente designado por viscosidade da pasta, foi determinado segundo a Norma Internacional ISO 5351/1: 1981 (Cellulose en solutions diluées - Détermination de l'indice de viscosité limite - Partie 1: Méthode utilisant une solution de cupri-éthylène-diamine - CED), tendo-se utilizado a alternativa A, correspondente à determinação do índice de viscosidade limite a uma baixa concentração de celulose.

O grau de polimerização médio da celulose foi calculado através da fórmula  $DP^{0,905} = 0,75 \times [\eta]$ . Esta fórmula foi proposta por Immergut, Mark e Schurz e indicada na Norma SCAN - C 15:62 (Viscosity of cellulose in cupriethylenediamine solution - CED).

#### 2.4.4 - Obtenção de folhas

Na desintegração das pastas utilizou-se um desintegrador laboratorial Franck, seguindo-se a Norma Internacional ISO 5263: 2004 (Pulps - laboratory wet disintegration - part 1: disintegration of chemical pulps).

Após desintegração da pasta determinou-se a consistência da suspensão através da Norma Portuguesa NP EN ISO 4119 - 1997 (Determinação da consistência) para possibilitar a obtenção de folhas com uma gramagem de 60 g/m<sup>2</sup>.

Utilizou-se um formador laboratorial estático L&W, modelo SCA e seguiram-se duas metodologias de secagem diferentes. Uma delas, que se denominou convencional, seguiu a Norma TAPPI T 205 sp-02 (Forming handsheets for physical tests of pulp) e as folhas foram colocadas em discos de aço inox e anéis de secagem perfurados, sendo a secagem realizada em sala de atmosfera condicionada: 23°C de temperatura e 50% de humidade relativa. O outro processo de secagem, denominado por secagem rápida, foi realizado num secador rápido laboratorial L&W, imediatamente após a prensagem em prensa L&W.

#### 2.4.5 - Determinação de algumas características ópticas das pastas: brancura e cor

Para caracterizar espectralmente as pastas utilizou-se um sistema de medição da cor estritamente instrumental, baseado no uso de luz monocromática possibilitado por um espectrofotómetro. Este método é o único que origina resultados objectivos e completos por gerar a curva de reflectância espectral da amostra que contém toda a informação necessária para calcular a cor das amostras, quaisquer que sejam as fontes de iluminação e os observadores (Scott e Abbott, 1995; Berns, 2000).

Os componentes principais dos espectrofotómetros são a fonte de radiação, o dispositivo para isolar os diferentes comprimentos de onda daquela luz ou monocromador e um detector fotoeléctrico. Na generalidade dos espectrofotómetros há uma fonte de luz branca que é dispersada num prisma. Existe uma fenda para seleccionar a pequena porção do espectro para iluminar a amostra que pode possuir uma largura máxima de 10 nm. A luz vai sendo varrida através da fenda de modo a cobrir todos os comprimentos de onda do espectro (que no caso de luz visível se situa entre os 380 e os 750 nm). A radiação monocromática ilumina a amostra e a luz reflectida por ela é coligida pelo detector.

No presente caso usou-se um tipo particular de espectrofotometria que se pode considerar "resumida". Estes instrumentos analíticos (abridged spectrophotometers)

utilizam uma série de 16–19 filtros de interferência para transmitir bandas de luz de regiões pré-seleccionadas do espectro (geralmente com 20 nm de largura), ao contrário do varrimento contínuo de bandas de comprimentos de onda adjacentes. Possuem 16 – 19 detectores separados que medem, simultaneamente, a reflectância de todos os comprimentos de onda.

O espectrofotómetro usado – Color Touch 2 Model ISO, fornecido pela Technidyne Corporation, tem uma precisão de  $\pm 0,3\%$ . Possui como modo de iluminação padrão, um sistema óptico constituído por uma lâmpada de xénon e uma esfera de integração. Esta consiste numa esfera de alumínio de 150 mm de diâmetro, côncava, revestida de um material branco de alto poder de reflexão. A luz que entra na esfera sofre múltiplas reflectâncias produzindo uma iluminação difusa da amostra colocada abaixo da esfera. Existe um foco óptico com um diâmetro de 30 mm que recebe a luz reflectida por esta porção da amostra e a transporta para o espectrómetro. Do mesmo modo a luz reflectida pela parede da esfera é direccionada para o espectrómetro que a utiliza como feixe de referência. Estes 2 feixes, amostra e referência, são dispersos entre 400 e 700 nm e transformados na informação espectral visível através de um sistema de díodos (Manual de Instruções do Color Touch 2 Model ISO, 1994). Os dados de reflectância podem ser integrados de forma a produzir valores colorimétricos que se relacionam com a percepção visual da cor. O processo está esquematizado na figura II.4.

Na caracterização da cor das pastas produzidas seguiu-se a Norma Internacional ISO 5631: 2000 (Paper and board – Determination of colour (C/2°) – Diffuse reflectance method) que permite a apreciação da cor através do triplete de coordenadas do espaço de cor CIELAB. A medição foi efectuada com o iluminante C, usado na definição de observador padrão do sistema CIE para simulação da luz do dia e com uma inclinação padronizada de 2°, por ser o ângulo que melhor condiz com a observação humana.

Durante o trabalho experimental mediu-se também o grau de brancura ISO das mesmas folhas de pasta crua. Por se tratar deste tipo de amostras e não de pasta branqueada, designou-se esta análise como medição do factor de reflectância das pastas. Utilizou-se a Norma Internacional ISO 2470: 1999 (Paper, board and pulps – Measurement of diffuse blue reflectance factor (ISO brightness), que permite a quantificação do factor de reflectância intrínseco do papel usando uma luz com um comprimento de onda efectivo de 457 nm, mas distribuído através de uma amplitude espectral entre 400 e 500 nm, como se apresenta na figura II.5.

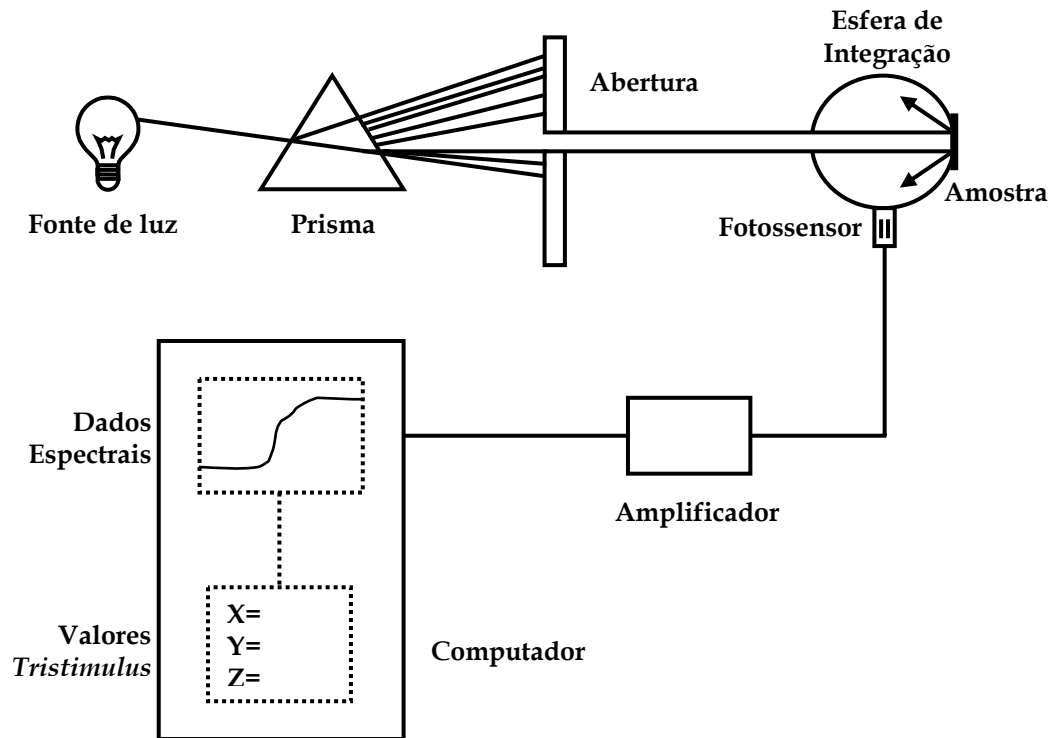


Figura II.4 - Esquema simplificado de um espectrofotômetro com esfera de integração. (Adaptado de Scott e Abbott, 1995).

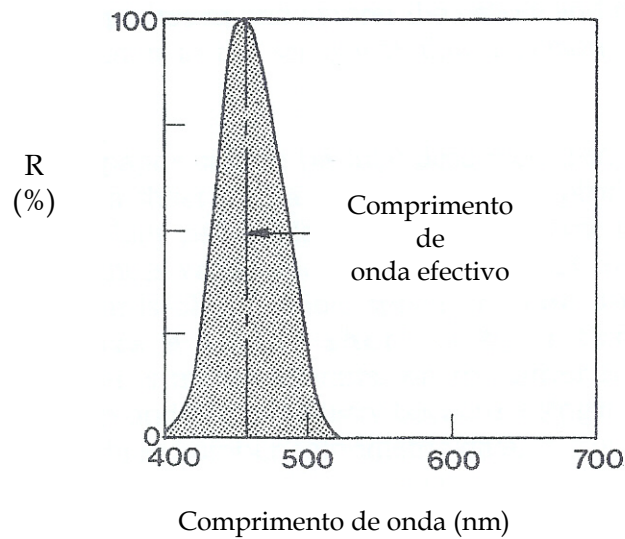


Figura II.5 - Distribuição espectral da luz utilizada para medição do grau de brancura ISO. (Adaptado do manual de instruções do Color Touch 2 Model ISO, 1994).



### 3 – MÉTODOS DE ANÁLISE ESTRUTURAL DA LENHINA

#### 3.1 – Isolamento da lenhina da madeira – “Milled Wood Lignin”

Para isolar a lenhina da madeira por extracção em condições suaves utilizou-se, no essencial, o método descrito por Browning (1967b) e Lundquist (1992b) com algumas optimizações descritas por Duarte (1996).

##### 3.1.1 – Preparação da serradura

A serradura foi obtida seguindo o processo descrito em II.1.2.2.1. A fracção aceite foi submetida a duas extracções sólido-líquido em extractor Soxhlet, tendo sido extraída em primeiro lugar com etanol/tolueno (1:2) durante 24 horas e depois com etanol a 95% durante 12 horas. A serradura foi posteriormente seca ao ar para libertar completamente os solventes.

##### 3.1.2 – Moagem em húmido

A serradura foi moída em húmido na presença de tolueno, num moinho de bolas Retsch S100, com câmara de moagem e bolas em óxido de zircónio. As condições de utilização constam da tabela II.VIII e foram mantidas constantes nas diferentes réplicas, em virtude da importância do tratamento mecânico nas características particulares da lenhina, nomeadamente no espectro FTIR (Schwanninger *et al.*, 2004).

Tabela II.VIII – Condições de operação no moinho de bolas.

| Parâmetro                      | Valor                          |
|--------------------------------|--------------------------------|
| Massa serradura                | 15g                            |
| Solvente, volume               | tolueno, 100 mL                |
| Velocidade de rotação          | 340 rpm                        |
| Tipo de rotação                | rotação com inversão e paragem |
| Tempo consecutivo de rotação   | 5 h                            |
| Bolas utilizadas (nº/diâmetro) | 12/2 cm + 13/1 cm              |
| Tempo total de moagem          | 96 h                           |



### 3.1.3 - Extração e purificação da lenhina

Decorrido o tempo de moagem, a serradura foi centrifugada para remoção de tolueno numa centrífuga Kubota, KN-70, a 4500 rpm durante 10 minutos. Após esta operação a serradura foi colocada num erlenmeyer e extraída 4 x 24 h com uma solução de dioxano/água 96:4, utilizando-se 10 mL de solvente por cada grama de serradura, com agitação ocasional (Lundquist, 1992b).

Entre cada extração todo o material foi centrifugado nas condições atrás descritas, para remoção da solução de extração e sua substituição por solvente fresco.

As quatro soluções de extração foram misturadas e evaporadas à secura a 40°C num evaporador rotativo Büchi RE 111.

O resíduo seco foi dissolvido numa solução de ácido acético/água 90:10, utilizando-se 10 mL de solução por grama de serradura (Browning, 1967b).

Esta solução foi adicionada gota a gota a um grande volume de éter dietílico (≈500 mL) e foi deixada em repouso durante algumas horas. O precipitado obtido foi então centrifugado, lavado com éter dietílico e seco a 40°C sob vácuo, com P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A lenhina foi posteriormente quantificada por gravimetria.

### 3.1.4 - Hidrólise ácida da MWL

A MWL foi submetida a uma hidrólise ácida em meio orgânico de modo idêntico ao utilizado para o isolamento da lenhina residual da pasta crua (como será descrito em II.3.3).

Deste modo, a amostra da MWL seca foi refluxada 2 x 2 h com uma solução de HCl 0,1N em dioxano/água 82:18. A solução de refluxo contendo a lenhina foi concentrada num evaporador rotativo, sendo a lenhina precipitada em água, utilizando-se um volume de água 5 vezes superior ao da solução concentrada. O precipitado obtido foi deixado em repouso uma noite e finalmente seco a 40°C, sob vácuo e na presença de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

## 3.2 - Isolamento da lenhina dissolvida no licor negro

O processo de isolamento da lenhina kraft do licor negro consiste, basicamente, na acidificação do licor com um ácido mineral, filtração e lavagem do precipitado (Lin, 1992b).

Recolheram-se 100 mL de licor negro num copo e sob agitação magnética procedeu-se ao seu aquecimento e ligeira concentração em banho de água a 90-95°C. Em seguida retirou-se o copo do banho e continuando a agitação magnética acidificou-se o licor negro com HCl 4

M até pH=2 para precipitação da lenhina. Ao longo de todo o processo, o pH foi seguido com um potenciómetro Methrom, 654 pH – Meter.

A lenhina precipitada foi centrifugada e lavada com água várias vezes até pH neutro. Posteriormente foi seca sob vácuo, na presença de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e finamente moída em almofariz de porcelana.

Utilizou-se este método para as lenhinas obtidas em todos os cozimentos kraft, quer convencionais, quer modificados, efectuados no reactor *batch* de 10 L e no reactor FTR.

### 3.3 – Isolamento da lenhina residual das pastas

A lenhina foi isolada pelo método da hidrólise ácida em meio orgânico, de acordo com Gellerstedt e colaboradores (1994), com ligeiras adaptações.

A pasta foi extraída sequencialmente com acetona e com diclorometano (12 h cada solvente) num extractor do tipo Soxhlet. Num balão de fundo redondo de 2 L foi colocada uma amostra de 50 g de pasta pré-extraída e seca ao ar e 1500 mL de uma solução de HCl 0,1 M em dioxano/água 82:18 (v/v). A mistura foi refluxada 2 x 2 h, tendo-se efectuado uma filtração intermédia a pressão reduzida em funil de placa porosa nº 2 ao fim das duas primeiras horas de refluxo e procedido à substituição do solvente. Decorridas as 4 h de refluxo filtrou-se e lavou-se a mistura resultante com 3 x 300 mL de uma solução dioxano/água 82:18 (v/v) e depois com água até pH neutro.

Todos os filtrados líquidos e soluções de lavagem foram misturados e posteriormente evaporados em evaporador rotativo, a 40°C, até redução do volume para cerca de 1/3 do volume inicial, controlando-se o pH repetidas vezes para prevenir uma acidificação significativa do meio. Cada alíquota de 200 mL da solução resultante da evaporação foi colocada num copo de 1000 mL e, sob agitação magnética suave, foi adicionada lentamente água destilada até completar o volume do recipiente, para precipitação da lenhina.

A suspensão foi deixada em repouso durante uma noite a 4°C. Aspirou-se parcialmente o sobrenadante e o resíduo precipitado foi centrifugado a 4500 rpm, durante 15 minutos. A lenhina foi lavada com água e centrifugada do mesmo modo durante 20 minutos até pH neutro. A lenhina foi seca sob vácuo, na presença de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, tendo sido finamente moída em almofariz de porcelana.

### 3.4 – Análise elementar da lenhina

As determinações dos elementos carbono, hidrogénio, azoto e enxofre foram realizadas num analisador Carlo Erba EA – 1108 CHNS-O. O teor de oxigénio foi calculado por diferença relativamente à amostra total.

### 3.5 – Determinação dos açúcares residuais da lenhina

As amostras de lenhina foram submetidas a um processo de hidrólise com uma solução de ácido trifluoracético (TFA), no essencial segundo o método descrito por Fengel e Wegener (1980), para remoção dos açúcares contaminantes. O hidrolisado foi purificado e a separação e quantificação dos açúcares foi realizada por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC).

Colocou-se num balão de fundo redondo de 50 mL uma amostra de 100 mg de lenhina à qual se juntaram 15 mL de TFA 2 N e refluxou-se a mistura durante 4 h. Após este tempo, filtrou-se o conteúdo do balão a pressão reduzida sobre cadinho filtrante nº 4. Lavou-se o balão com 5 mL de água destilada. Todo o filtrado líquido foi recolhido e transferido para uma ampola de decantação de 100 mL. Juntaram-se a este filtrado os 5 mL de água de lavagem do kitasato. A mistura foi extraída com 2 x 10 mL de éter dietílico. A fase aquosa resultante foi colocada num balão de fundo redondo de 50 mL e evaporada à secura, em evaporador rotativo, a 40°C. O resíduo foi dissolvido em 2 mL de água bidestilada e filtrado através de um filtro Whatman, Anotop 25 de 0,20 µm. A solução resultante foi analisada por HPLC, segundo o descrito por Meunier e colaboradores (1986), Yang e colaboradores (1981) e Aitzetmüller (1978). Usou-se um cromatógrafo Perkin Elmer 250 equipado com um detector de índice de refração Hewlett Packard, HP 1074A e uma coluna Polysphere OH – PB, Merck Co. As condições de separação estão descritas na tabela II.IX.

Tabela II.IX – Condições da separação em HPLC.

| Parâmetro        | Valor            |
|------------------|------------------|
| Temperatura      | 80°C             |
| Eluente          | Água bidestilada |
| Volume injectado | 50 µL            |
| Caudal           | 0,4 mL/min       |

A coluna foi regenerada duas vezes durante o período das análises, tendo-se usado uma solução de nitrato de chumbo 0,1 N e um fluxo de 0,1 mL/min durante 24 h, a 90°C, com a coluna na posição invertida.

Foram efectuadas curvas de calibração para os cinco monossacáridos previsíveis da amostra: glucose, xilose, galactose, arabinose e manose. As soluções dos padrões destes açúcares foram preparadas com produtos de elevada pureza, nomeadamente D(+) - glucose, D(+) - xilose (Merck Co.) e D(+) - galactose, L(+) - arabinose e D(+) - manose (BDH). Preparou-se uma solução-mãe dos padrões e efectuaram-se cinco diluições com concentrações na gama das existentes para os vários açúcares no material analisado. Obtiveram-se, respectivamente, os seguintes tempos de retenção (min): 19,35; 20,87; 22,98; 25,07 e 26,17.

Os gráficos das figuras II.6 a II.10 exemplificam um dos conjuntos de curvas de calibração efectuadas.

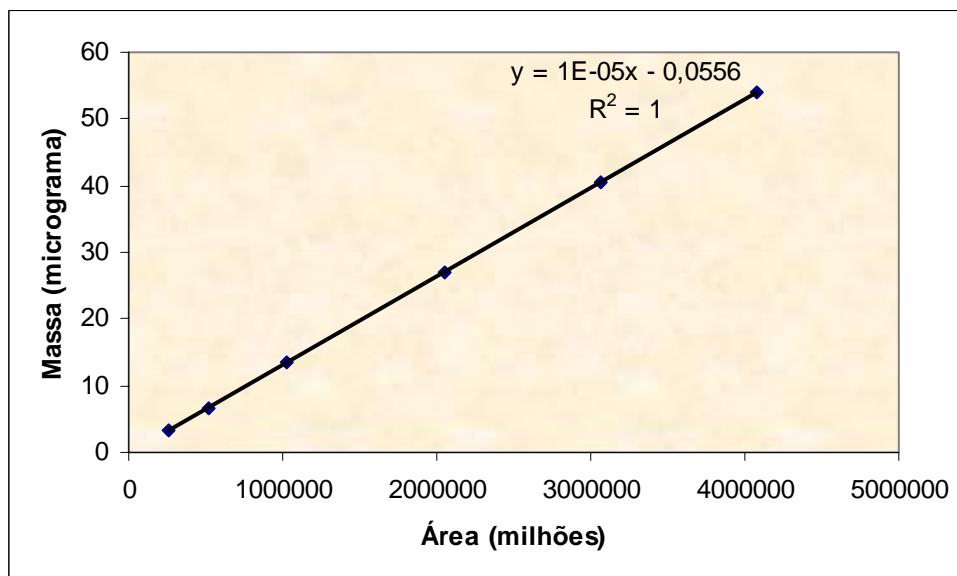


Figura II.6 – Curva de calibração para a glucose.

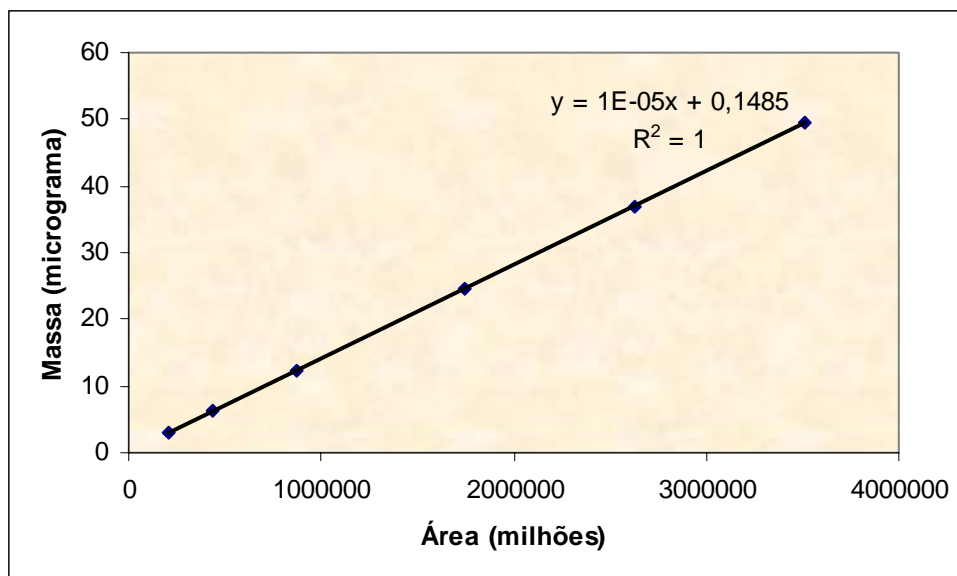


Figura II.7 - Curva de calibração para a xilose.

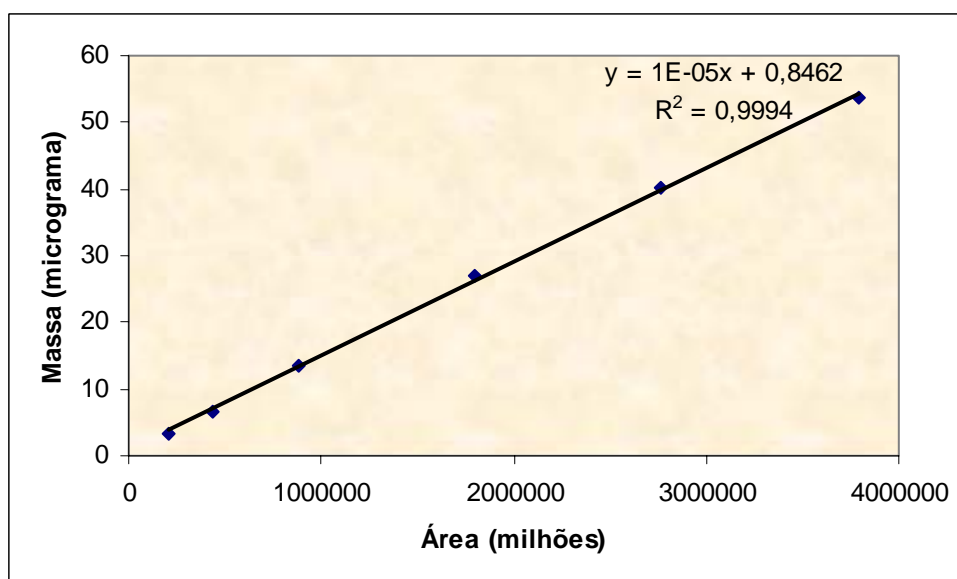


Figura II.8 - Curva de calibração para a galactose.

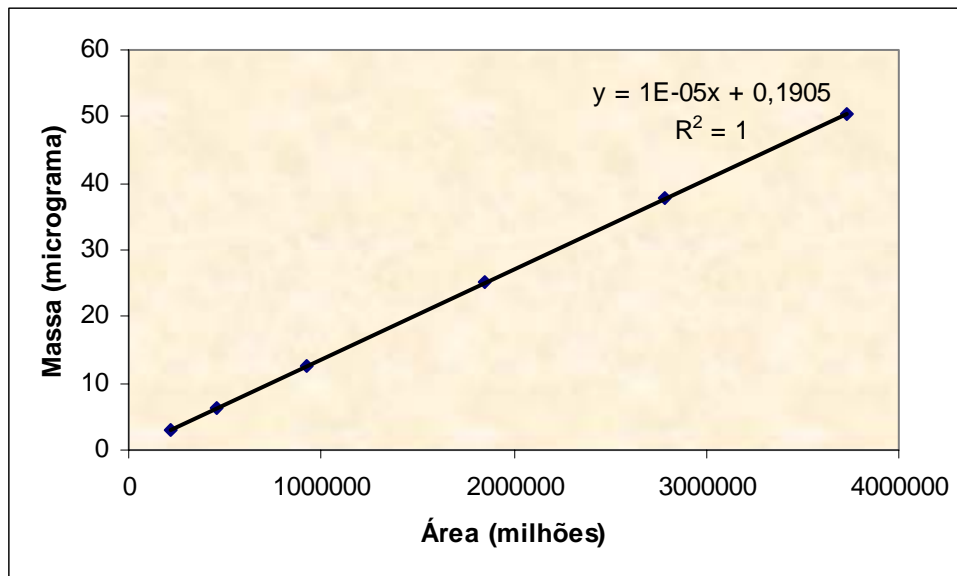


Figura II.9 - Curva de calibração para a arabinose.

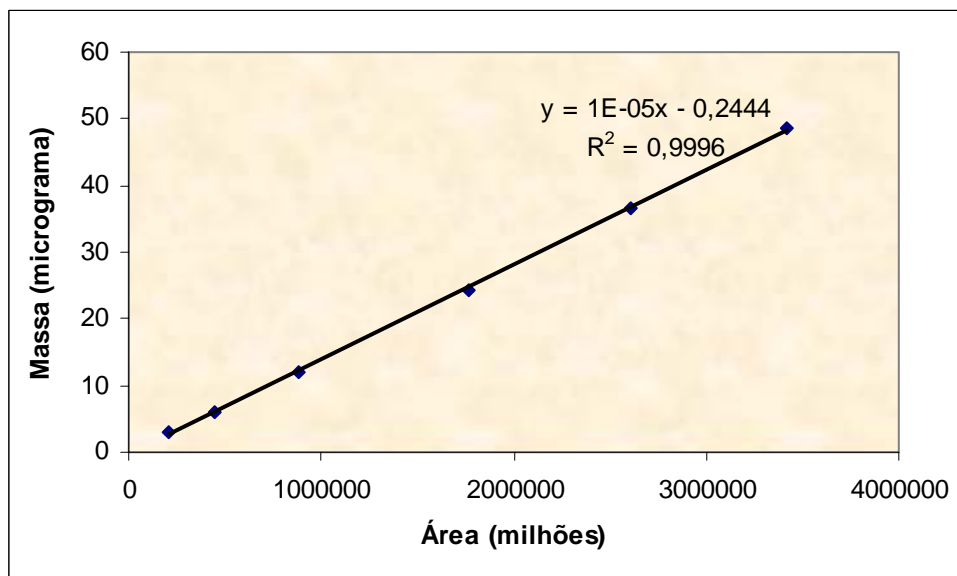


Figura II.10 - Curva de calibração para a manose.

### 3.6 – Análise por Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e análise de componentes principais (PCA)

Os espectros FTIR das lenhinas foram obtidos num espectrómetro Mattson 5000 usando pastilhas de KBr, obtidas com 0,5 mg de lenhina e 250 mg de KBr. Todos os espectros foram adquiridos com uma janela espectral de 401  $\text{cm}^{-1}$  a 3998  $\text{cm}^{-1}$  e com uma resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ , o que resultou num total de 1866 pontos para cada espectro. Os espectros foram convertidos em ficheiros de texto, e normalizados para a absorção correspondente às vibrações do anel aromático, em 1510  $\text{cm}^{-1}$ . Os valores de transmitâncias foram convertidos para absorvâncias e estes foram submetidos à análise de componentes principais usando 2 programas compilados em linguagem FORTRAN, nomeadamente BIOTEC e FAEN, desenvolvidos no Laboratório do Departamento de Biotecnologia, Faenquil, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Brasil, baseado no trabalho de Scarminio e Bruns, de acordo com Ruzene e Gonçalves (2002). Os gráficos foram produzidos no Microsoft EXCEL.

### 3.7 – Oxidação com permanganato de potássio

O método da oxidação da lenhina com permanganato de potássio compreende 4 fases sequenciais que culminam com a análise por cromatografia gasosa/espectrometria de massas, como referido em I.5.3.2.2. Usou-se neste trabalho o método descrito por Gellerstedt (1992), somente com alterações pontuais de adequação às condições existentes.

#### 1º Passo – Alquilação (metilação)

A etapa de metilação decorreu num balão de fundo redondo de 50 mL com 3 tubuladuras, colocado sobre uma placa de agitação magnética. Nele foram colocados 100 mL da amostra de lenhina que se suspenderam em 10 mL de uma solução de 1,2-dimetoxietano/metanol/água na proporção de 35:35:30 (v/v). Colocou-se no balão uma barra magnética para possibilitar a agitação do sistema. Através da tubuladura central introduziu-se um eléctrodo para medição de pH. Numa das tubuladuras laterais colocou-se um adaptador de termómetro ao qual se acoplou uma ampola de decantação de 100 mL. Na outra tubuladura estabeleceu-se a conexão com uma corrente de azoto destinada a manter inerte a atmosfera de trabalho. Nas conexões e vedações do sistema foram utilizados *parafilm* e *teflon*. Iniciou-se a etapa pela adição de 4 lentilhas de KOH, pela introdução do azoto sob

pressão ligeira e pela agitação suave da mistura do balão. Através da ampola de decantação adicionaram-se, gota a gota, ao meio reaccional 2 mL de dimetilsulfato. A reacção prosseguiu com consumo de base, tendo-se mantido o pH reaccional sempre acima de 11, à custa da adição de uma solução de KOH 1M.

A reacção terminou quando cessou o consumo de base e o pH se manteve igual ou superior a 11. Após esta reacção a mistura foi acidificada com uma solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,5 M até pH=3. Seguiu-se um período de 30 minutos de repouso e depois uma neutralização com uma solução de KOH 1 M, até pH=6,5. Transferiu-se toda a mistura para um balão de fundo redondo de 500 mL e evaporou-se à secura em rotavapor, a 40°C. Adicionaram-se 20 mL de uma solução de t-butanol/água 3:1 (v/v), agitou-se a mistura e evaporou-se de novo à secura.

#### 2º Passo - Oxidação com permanganato de potássio

O resíduo metilado obtido na primeira etapa foi suspenso em 40 mL da solução de t-butanol/água 3:1 e o balão foi colocado num banho de água com temperatura controlada sobre placa de aquecimento com agitação magnética. Adicionaram-se, ordenadamente, 40 mL de uma solução de hidróxido de sódio 0,5 M, 100 mL de uma solução de periodato de sódio 0,06 M e 20 mL de uma solução de permanganato de potássio 0,03 M. Elevou-se a temperatura para 82°C e manteve-se durante 6 h. Durante este período de reacção foi necessário repor a concentração de permanganato no meio reaccional, pelo que se juntaram porções de 1,28 g de periodato de sódio e de 0,095 g de permanganato de potássio, sempre que na mistura se esbateu a coloração roxa. A reacção foi interrompida pela adição de 10 mL de etanol. Seguiu-se um período de repouso de 10 minutos para precipitação do dióxido de manganês. A suspensão foi filtrada em cadinho filtrante nº 4 e lavada com cerca de 10 mL de uma solução de hidrogenocarbonato de sódio a 1%. O filtrado líquido foi extraído com 2 x 50 mL de éter dietílico. As fases etéreas foram extraídas com 15 mL da solução de hidrogenocarbonato de sódio. Todos os extractos aquosos foram reunidos em balão de fundo redondo e neutralizados com uma solução de ácido sulfúrico 9 M até pH=6,5. Esta solução foi concentrada até pequeno volume ( $\approx$  30 mL) em evaporador rotativo, a 40°C.

#### 3º Passo - Oxidação com peróxido de hidrogénio

À solução resultante da etapa anterior foram adicionados 0,25 mL de uma solução aquosa de ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) a 0,3% com pH=7,20 mL de uma



solução de t-butanol/água 1:1 e 0,9 g de carbonato de sódio anidro. O balão, ao qual se juntou uma barra magnética, foi colocado em banho de água com temperatura controlada sobre placa de aquecimento com agitação magnética. A oxidação foi desencadeada pela adição de 5 mL de peróxido de hidrogénio a 30%. A mistura foi aquecida e mantida a 50°C durante 10 minutos, após o que se interrompeu a reacção por adição de 100 mg de óxido de manganês. Seguiu-se um repouso de 2 h à temperatura ambiente para decomposição do peróxido de hidrogénio remanescente. Decorrido este tempo a suspensão foi filtrada em cadinho filtrante nº 4 e o precipitado foi lavado com pequeno volume de água destilada. O filtrado aquoso foi acidificado com a solução de ácido sulfúrico 9 M até pH=2 e posteriormente extraído com 3 x 100 mL de uma solução de acetona/diclorometano 1:1 (v/v). As fases orgânicas foram reunidas e secas com sulfato de sódio anidro. Finalmente foram evaporadas até à secura em evaporador rotativo, a 40°C.

#### 4º Passo - Esterificação

A esterificação dos ácidos orgânicos obtidos na etapa precedente foi efectuada lentamente através da adição, gota a gota, de uma solução de diazometano recentemente preparada.

Para preparar o diazometano preparou-se uma montagem de destilação simples e num balão de fundo redondo de 2 tubuladuras colocaram-se 4,8 g de KOH, 9 mL de água destilada, 28 mL de metanol e 8 mL de éter dietílico. Sobre esta mistura fez-se gotejar uma solução de 17,2g de N-nitroso-N-metil-p-toluenosulfonamida (Diazald) em 100 mL de éter dietílico, colocada numa ampola acoplada à segunda tubuladura do balão. O sistema foi mantido com agitação magnética suave em banho de água a 60-65°C. O diazometano libertado foi recolhido em erlenmeyer contendo éter dietílico, mantendo-se este recipiente em banho de água e gelo. O diazometano foi guardado em frasco de cor âmbar, hermeticamente vedado, a uma temperatura de -10°C.

A reacção de esterificação dos ácidos resultantes da oxidação dos fragmentos da lenhina deu-se por concluída quando se deixou de notar qualquer reacção com a adição de diazometano, havendo persistência da cor amarela. O resíduo sólido resultante foi purificado e dissolvido num pequeno volume de acetona.

### Análise por GC-MS

Na quantificação dos ésteres metílicos obtidos utilizou-se como padrão interno o éster tetrametílico do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (ou ácido piromelítico). Este éster foi sintetizado no laboratório por esterificação do ácido piromelítico comercial com diazometano, controlada por análises em GC-MS. O padrão interno foi dissolvido em acetona e a solução de concentração conhecida foi guardada a 4°C, em frasco perfeitamente vedado.

Adicionou-se a cada uma das amostras dos ésteres a analisar 10 mg de padrão interno. Na separação cromatográfica e quantificação dos ésteres utilizou-se um cromatógrafo gasoso Fison GC-8000 series, com um detector de massas MS Trio 1000. Usou-se hélio como gás de arraste e uma coluna capilar de sílica fundida DB-5 da J&W Scientific, com um comprimento de 30 m, um diâmetro interno de 0,25 mm e uma espessura de filme de 25 µm. As condições usadas na separação constam da tabela II.X.

Tabela II.X - Condições do GC-MS para a quantificação dos ésteres.

| Parâmetro                       | Valor   |
|---------------------------------|---------|
| Temperatura do injector         | 250°C   |
| Temperatura inicial do forno    | 150°C   |
| Rampa de subida de temperatura  | 5°C/min |
| Temperatura final e do detector | 270°C   |
| Tempo à temperatura final       | 7 min   |
| Potencial de ionização da fonte | 70 eV   |

Foram executadas as curvas de calibração do fragmento correspondente ao grupo guaiacilo e o factor de resposta foi aproximadamente unitário, tal como reportado por Gellerstedt (1992), tendo sido assumida a mesma correlação entre as massas e as áreas medidas por GC.

### 3.8 - Análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear do carbono 13 (RMN do $^{13}\text{C}$ )

As análises de RMN do  $^{13}\text{C}$  foram realizadas nos laboratórios do CERMAV - CNRS Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales de Grenoble, com a colaboração da Doutora Danielle Robert.

As amostras de lenhina foram dissolvidas em dimetilsulfóxido hexadeuterado (DMSO- $d_6$ ), a  $50^\circ\text{C}$ , sendo as soluções preparadas com uma concentração de 15%.

Os espectros foram obtidos num espectrómetro Brüker AM 300, numa frequência de carbono de 75,467 MHz. Utilizou-se como padrão interno o tetrametilsilano (TMS), sendo o respectivo desvio químico do  $^{13}\text{C}$  tomado como referência a 0 ppm. O registo abrangeu uma gama de 220 ppm e utilizou-se uma detecção em quadratura. Foi realizada uma multiplicação exponencial do sinal do FID para melhorar a relação sinal/ruído.

Utilizou-se a sequência, o método e os parâmetros experimentais específicos descritos por Robert (1992) e por Duarte e colaboradores (2000).

Foram efectuadas análises qualitativas e quantitativas. Para a quantificação dos grupos hidroxílicos foi necessário acetilar as amostras da lenhina, como se descreve em II.3.8.1. A análise qualitativa foi realizada com as condições enunciadas na tabela II.XI.

Tabela II.XI - Condições utilizadas na análise qualitativa de RMN do  $^{13}\text{C}$ .

| Parâmetro                               | Valor            |
|---|------------------|
| Duração dos impulsos                    | 12 $\mu\text{s}$ |
| Ângulo de impulso                       | $45^\circ$       |
| Tempo de espera entre impulsos          | 1,5 s            |
| Número de passagens                     | 15 000           |
| Tempo total para registo de um espectro | 8-9 h            |

A análise quantitativa foi realizada através da técnica de sequência de impulsos de desacoplamento inversos. O desacoplamento  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  teve um tempo de paragem entre impulsos ligeiramente diferente no caso das amostras não acetiladas e acetiladas, sendo, respectivamente, de 10 e 12 segundos, correspondente a 5 vezes o tempo  $T_1$ , ou seja, o tempo de relaxação spin-rede. Este tempo de espera corresponde, no caso de 10 000 acumulações, a um tempo total de registo de aproximadamente 30 horas. A precisão da análise é de 5%.

Foram realizadas sequências DEPT para obtenção dos sinais específicos dos grupos  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ . Utilizaram-se as sequências e condições apresentadas na tabela II.XII.

Tabela II.XII - Sequências e condições utilizadas na obtenção dos espectros DEPT.

| Parâmetro                           |  | Valor  |
|-------------------------------------|--|--|
| Sequências                          | $^1\text{H}$                               | $90^\circ\text{x} - \text{D}_2 - 180^\circ\text{x} - \text{D}_2 - \Theta\text{y} - \text{D}_2 - \text{desacoplamento}$ |
|                                     | $^{13}\text{C}$                            | $90^\circ\text{x} - \text{D}_2 - 180^\circ\text{x} - \text{D}_2 - \text{FID} = \text{D}_1$                             |
| J $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$      |  | 150 Hz   |
| $\text{D}_2$                        |  | $\frac{1}{2} \text{J}$   |
| $\text{D}_1$                        |  | 3 s  |
| $\Theta\text{y}$                    |  | $\Pi/4 ; \Pi/2 ; 3\Pi/4$   |
| Nº de passagens                     | $\Theta\text{y} = \Pi/4 \text{ e } 3\Pi/4$ | 4000   |
|                                     | $\Theta\text{y} = \Pi/2$                   | 8000   |
| Tempo total de obtenção do espectro |  | 12-15 h  |

Foram também realizadas sequências QUAT para obtenção dos sinais correspondentes aos carbonos quaternários. Nestas sequências os prótons são desacoplados durante períodos de 5 segundos e os tempos de espera são de 0,033 s entre os impulsos a  $90^\circ$  e  $180^\circ$  sobre os carbonos. São enviados em simultâneo impulsos a  $\Pi/2$  sobre os prótons e a  $\Pi$  sobre os carbonos.

### 3.8.1 - Acetilação da lenhina

A acetilação foi efectuada segundo um processo expedito descrito por Lapierre (1986). Colocou-se uma amostra de 30 mg de lenhina num balão de fundo redondo de 50 mL e adicionaram-se 5 mL de piridina e 10 mL de anidrido acético. Colocou-se no balão uma barra magnética, rolhou-se e envolveu-se completamente em papel de alumínio. A reacção processou-se com agitação e ausência de luz durante um período de 72 h. Decorrido este tempo, a solução foi vertida sobre cerca de 500 mL de éter dietílico, para precipitação da lenhina. O precipitado foi centrifugado e lavado com éter etílico e posteriormente seco a  $40^\circ\text{C}$  sob vácuo, na presença de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Por fim, a lenhina foi finamente moída em almofariz de porcelana.

### 3.9 - Pirólise analítica

Os ensaios de pirólise foram efectuados no Centro de Estudos de Tecnologia Florestal (IICT), tendo sido utilizada uma técnica similar à descrita por Alves (2004). Pesaram-se entre 75 e 77 µg de cada amostra para a barqueta de quartzo, usando uma balança Mettler AT 21 cuja precisão é de 1 µg.

A pirólise foi realizada segundo as condições assinaladas na tabela II.XIII, num pirolisador Chemical Data System (CDS) 1000 acoplado a um cromatógrafo gasoso FID, marca HP, modelo 5890 série II, através de uma interface aquecida a 265°C (PY-GC/FID). Utilizou-se uma coluna capilar DB 1701 (J&W Scientific) com 60 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme de 0,25 µm.

Tabela II.XIII - Condições usadas na pirólise analítica

| Operação         | Parâmetro                             |                           | Valor    |
|------------------|---------------------------------------|---------------------------|----------|
| Pirólise         | Rampa de subida de temperatura        |                           | 800 ms   |
|                  | Temperatura de pirólise               |                           | 650°C    |
|                  | Tempo de patamar à temperatura máxima |                           | 10 s     |
| Separação        | Temperatura do injector               |                           | 250°C    |
|                  | Temperatura do detector               |                           | 280°C    |
|                  | Razão de Split                        |                           | 1/20     |
|                  | Programa de temperatura               | patamar a 45° C           | 4 min    |
|                  |                                       | velocidade de aquecimento | 4° C/min |
| patamar a 280° C |                                       | 6 min                     |          |

Cada corrida demorou aproximadamente 60 minutos. De cada amostra foi obtida, no mínimo, uma réplica. A identificação dos produtos foi feita previamente por comparação com amostras seleccionadas analisadas por PY-GC/MS (CDS Pyroprobe 1000 acoplado a um cromatógrafo de gases HP 6890, com um detector de massas HP 5973) comparando-se o tempo de retenção e os espectros de massa com os da biblioteca dedicada NIST98 e com a bibliografia existente (Ralph e Hatfield, 1991; Faix *et al.*, 1991a, 1991b, 1990a, 1990b; Faix e Meier, 1989).

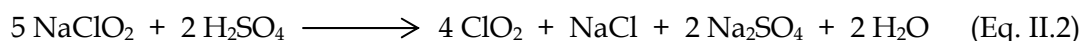
## 4 - BRANQUEABILIDADE, DESLENHIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO E BRANQUEAMENTO DAS PASTAS

### 4.1 - Branqueabilidade das pastas

Para avaliar a branqueabilidade das pastas usou-se uma sequência curta DE semelhante à descrita por George e colaboradores (2000).

#### 4.1.1 - Preparação e doseamento do dióxido de cloro

Foi necessário preparar o dióxido de cloro a utilizar na etapa D dos estudos de branqueabilidade e posteriormente nos branqueamentos ECF e ECF-“light”. Este reagente obteve-se por reacção entre o clorito de sódio e o ácido sulfúrico, de acordo com a seguinte equação química:



Numa hote, colocaram-se num balão de fundo redondo com 2 tubuladuras 64 mL de uma solução de ácido sulfúrico 5 N. Numa das tubuladuras adaptou-se uma ampola de decantação contendo 300 mL de uma solução de clorito de sódio a 100 g/L. Noutra das tubuladuras ligou-se um pequeno tubo de vidro com torneira para controlar a entrada de ar no sistema. A outra tubuladura conectou-se ao primeiro dos dois frascos lavadores para permitir a saída e recolha do gás. Os dois frascos lavadores estavam dispostos em série e cada um deles continha aproximadamente 500 mL de água destilada. A reacção iniciou-se com o gotejamento regular do clorito de sódio sobre o ácido ( $\approx 12$  gotas/minuto). Durante a reacção refrigeraram-se os frascos de recolha em banhos de gelo e água, estando o último frasco lavador ligado a uma bomba de vácuo que foi mantida em ligeira aspiração.

A solução de dióxido de cloro obtida foi armazenada em frasco escuro, a 4°C. Sempre que foi necessário procedeu-se ao doseamento por iodometria. Assim, colocaram-se num erlenmeyer de 250 mL, 50 mL de água destilada, 15 mL de iodeto de potássio 1 N e 5 mL de ácido sulfúrico a 20%. Abaixo do nível deste líquido adicionaram-se com pipeta 5 mL da solução de dióxido de cloro. O iodo livre foi titulado com tiosulfato de sódio 0,1 N, usando-se como indicador algumas gotas de cozimento de amido perto do ponto final da titulação.

A concentração da solução determina-se pela seguinte expressão:

$$[\text{ClO}_2] \text{ (g/L)} = 0,27 \times V_t \quad (\text{Eq. II.XII})$$

Onde

$V_t$  = volume de tiosulfato 0,1 N gasto no ensaio (mL)

#### 4.1.2 - Realização das etapas D e E

As etapas D e E foram realizadas em sacos de polietileno mantidos em banho de água termostaticado. Fez-se o controlo do pH inicial com um potenciómetro Methrom, 654 pH-Meter e os ajustes necessários foram realizados pela adição de HCl 0,1 M. O conteúdo dos sacos foi agitado manualmente com regularidade. As condições utilizadas estão assinaladas na tabela II.XIV.

Tabela II.XIV - Condições de operação nas etapas D e E.

| Condições   | D                        | E             |
|---|--------------------------|---------------|
| Carga de reagente activo (%) - $\text{ClO}_2$ ou NaOH | 0,25 x I.K. <sup>a</sup> | 0,25 x I.K./2 |
| Consistência (%)                                      | 10                       | 10            |
| pH inicial  | 2,0                      | 11,0          |
| Temperatura (°C)                                      | 70                       | 70            |
| Tempo (min)   | 60                       | 60            |

<sup>a</sup> expresso em cloro activo

No final de cada etapa foi recolhida uma alíquota da respectiva lixívia negra para determinação do pH final e doseamento dos teores residuais de dióxido de cloro e hidróxido de sódio. Esta recolha foi efectuada por filtração a pressão reduzida em funil de placa porosa nº 2 e precedeu a lavagem da pasta com água desmineralizada até pH neutro.

#### 4.1.3 - Doseamento dos teores residuais dos agentes de branqueamento

##### 4.1.3.1 - Doseamento do dióxido de cloro residual

O doseamento do dióxido de cloro residual baseia-se no mesmo princípio da titulação exposto em II.4.1.1. Num erlenmeyer de 250 mL introduziram-se 100 mL de lixívia negra, 15 mL de solução de iodeto de potássio 1 N e 5 mL de ácido sulfúrico a 20%. O iodo livre titulou-se com tiosulfato de sódio 1 N, tal como se descreveu atrás.

A concentração do dióxido de cloro foi calculada pela seguinte expressão:

$$[\text{ClO}_2] (\%) = 0,135 \times V_t \quad (\text{Eq. II.XIII})$$

Onde

$V_t$  = volume de tiosulfato de sódio 0,1 N usado (mL)

#### 4.1.3.2 - Doseamento do hidróxido de sódio residual

O teor de hidróxido de sódio residual determinou-se por potenciometria ácido forte/base forte. Num copo de 100 mL colocaram-se 50 mL da lixívia negra da fase E e neutralizou-se com HCl 0,1 N. A concentração de base remanescente foi calculada pela seguinte fórmula:

$$[\text{NaOH}] (\text{g/L}) = 0,08 \times V_a \quad (\text{Eq. II.XIV})$$

Onde

$V_a$  = volume de ácido usado (mL)

## 4.2 - Deslenhificação com oxigénio

O processo de deslenhificação com oxigénio foi realizado num reactor Parr, modelo 4842, com uma capacidade de 3,7 L. Na tabela II.XV indicam-se as condições finais usadas nas duas etapas de deslenhificação, O1 e O2.

Tabela II.XV - Condições de operação nas duas etapas de deslenhificação.

| Condições                    | O1  | O2  |
|------------------------------|-----|-----|
| Carga de NaOH (%)            | 3   | 2,8 |
| Consistência (%)             | 4   | 4   |
| Tempo (min)                  | 40  | 40  |
| Temperatura (°C)             | 110 | 95  |
| Carga MgSO4 (%)              | 0,5 | 0,5 |
| Pressão O <sub>2</sub> (bar) | 6,5 | 6,5 |

O processo foi iniciado com a colocação de um volume fixo de água destilada no reactor (por ex. 1000 mL), para aquecimento prévio. Quando a temperatura atingiu um valor cerca de 15°C abaixo do valor pretendido, abriu-se o reactor e carregou-se com a suspensão de pasta, com as massas adequadas de reagentes e com o volume de água indispensável ao



acerto da consistência. Fechou-se o reactor e, no momento em que a temperatura foi atingida, iniciou-se a introdução de oxigénio e a contagem do tempo de reacção. Findo o tempo de reacção, interrompeu-se o aquecimento e despressurizou-se o reactor para posterior abertura. A suspensão de pasta foi retirada e filtrada a pressão reduzida em funil de placa porosa nº 2. Procedeu-se à recolha da amostra da lixívia negra, à lavagem da pasta e ao doseamento do teor de hidróxido de sódio residual, tal como indicado em II.4.1.2 e II.4.1.3.2.

### **4.3 – Branqueamentos ECF, TCF e ECF-light**

Estes branqueamentos realizaram-se com pasta industrial kraft crua de *Pinus pinaster* fornecida pela Portucel Tejo.

O branqueamento ECF foi realizado através de uma sequência clássica, após o duplo estágio de deslenhificação com oxigénio – OODEDED. No branqueamento TCF utilizou-se a sequência OOQPZ(EP). À pasta branqueada através desta última sequência foi ainda aplicada uma fase final D, o que transformou a sequência TCF em sequência ECF-light – OOQPZ(EP)D.

Estas sequências foram ensaiadas laboratorialmente e foram depois repetidas, em condições similares, na instalação piloto do CTP – Centre Technique du Papier, em Grenoble.

#### **4.3.1 – Branqueamentos à escala laboratorial**

##### 4.3.1.1 – Realização das diversas sequências

As condições em que se realizaram as diferentes etapas dos branqueamentos estão compiladas na tabela II.XVI.

Todas as etapas, excepto a etapa Z, foram realizadas de modo idêntico ao descrito em II.4.1.2 e de todas foi determinado o teor de reagente activo residual.

Nos estágios P usou-se de uma solução comercial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% que se diluiu para a concentração adequada.

A etapa Z foi realizada num equipamento específico para a geração do ozono e para a reacção de branqueamento descrito por Simões (1997). A concentração de ozono à entrada foi de 18 mg/L.

Tabela II.XVI - Condições de operação nas diversas etapas dos branqueamentos laboratoriais.

| Sequência DEDED |                         |                                     | Sequência QPZ(EP)D |                         |  |
|-----------------|-------------------------|-------------------------------------|--------------------|-------------------------|--|
| Estágio         | Condições               |                                     | Estágio            | Condições               |  |
| D0              | Consistência (%)        | 10                                  | Q                  | Consistência (%)        | 3  |
|                 | Temperatura (°C)        | 50                                  |                    | Temperatura (°C)        | 50   |
|                 | Tempo (min)             | 60                                  |                    | Tempo (min)             | 60   |
|                 | Reagentes: % pasta o.d. | ClO <sub>2</sub> : 3,1 <sup>a</sup> |                    | Reagentes: % pasta o.d. | EDTA: 0,2  |
|                 | pH                      | 2,5                                 |                    | pH                      | 4,5  |
| E1              | Consistência (%)        | 10                                  | P1                 | Consistência (%)        | 10   |
|                 | Temperatura (°C)        | 60                                  |                    | Temperatura (°C)        | 80   |
|                 | Tempo (min)             | 60                                  |                    | Tempo (min)             | 180  |
|                 | Reagentes: % pasta o.d. | NaOH: 1,8                           |                    | Reagentes: % pasta o.d. | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 3,0<br>NaOH: 1,5<br>MgSO <sub>4</sub> : 0,1<br>DTPA: 0,2 |
|                 | pH                      | 11,0                                |                    | pH                      | 10,5   |
| D1              | Consistência (%)        | 10                                  | Z                  | Consistência (%)        | ≈ 1  |
|                 | Temperatura (°C)        | 60                                  |                    | Temperatura (°C)        | 25   |
|                 | Tempo (min)             | 180                                 |                    | Tempo (min)             | 26 <sup>b</sup>  |
|                 | Reagentes: % pasta o.d. | ClO <sub>2</sub> : 1,8 <sup>a</sup> |                    | Reagentes: % pasta o.d. | O <sub>3</sub> : 0,6   |
|                 | pH                      | 4,0                                 |                    | pH                      | 2,5  |
| E2              | Consistência (%)        | 10                                  | EP2                | Consistência (%)        | 10   |
|                 | Temperatura (°C)        | 60                                  |                    | Temperatura (°C)        | 80   |
|                 | Tempo (min)             | 60                                  |                    | Tempo (min)             | 180  |
|                 | Reagentes: % pasta o.d. | NaOH: 1,0                           |                    | Reagentes: % pasta o.d. | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 3,0<br>NaOH: 1,5<br>MgSO <sub>4</sub> : 0,1<br>DTPA: 0,2 |
|                 | pH                      | 11,0                                |                    | pH                      | 10,5   |
| D2              | Consistência (%)        | 10                                  | D                  | Consistência (%)        | 10   |
|                 | Temperatura (°C)        | 70                                  |                    | Temperatura (°C)        | 70   |
|                 | Tempo (min)             | 180                                 |                    | Tempo (min)             | 180  |
|                 | Reagentes: % pasta o.d. | ClO <sub>2</sub> : 0,8 <sup>a</sup> |                    | Reagentes: % pasta o.d. | ClO <sub>2</sub> : 1,315 <sup>a</sup>  |
|                 | pH                      | 4,0                                 |                    | pH                      | 4,0  |

<sup>a</sup> expresso em cloro activo; <sup>b</sup> depende do fluxo - neste caso 50 L/h

#### 4.3.1.2 - Doseamento dos químicos residuais (peróxido de hidrogénio e ozono)

As determinações dos teores residuais de dióxido de cloro e de hidróxido de sódio estão descritas em II.4.1.3. A determinação do teor residual de peróxido de hidrogénio foi

realizada por iodometria. Num erlenmeyer de 500 mL introduziram-se sucessivamente 10 mL da lixívia negra, 100 mL de água destilada, 10 mL de ácido sulfúrico 4 N, 15 mL de iodeto de potássio 266g/L e 2 mL de molibdato de amónio 50g/L (catalisador da formação do iodo). Agitou-se a mistura e deixou-se repousar durante 5 minutos. Titulou-se com tiossulfato de sódio 0,1 N, usando um titulador automático Methrom, Dosimat 665, acoplado a um processador Titroprocessor 682. A concentração de peróxido de hidrogénio foi calculada pela seguinte expressão:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,017 \times V_t \quad (\text{Eq. II.XV})$$

Onde

$V_t$  = volume de tiossulfato utilizado (mL)

A análise da concentração residual de ozono também assenta num proceso iodométrico. Num erlenmeyer de 250 mL colocaram-se 20 mL de solução de iodeto de potássio 1 N, 25 mL de água destilada, 10 mL de ácido sulfúrico 4 N e 10 mL da lixívia negra. Titulou-se com tiossulfato de sódio 0,1 N, nas condições descritas no parágrafo anterior. A quantidade de ozono remanescente foi calculada pela expressão:

$$\text{O}_3 \text{ (mg)} = V_t/V_{\text{amostra}} \times 2,4 \times \text{VL} \quad (\text{Eq. II.XVI})$$

Onde

$V_t$  = volume de tiossulfato 0,1 N usado (mL)

$V_{\text{amostra}}$  = volume da alíquota de lixívia usada na titulação (mL)

VL = volume total da lixívia negra

#### 4.3.1.3 - Caracterização das pastas

Durante os branqueamentos as pastas resultantes foram caracterizadas após cada etapa por determinação do respectivo índice Kappa ou microkappa, pela determinação da viscosidade da pasta e grau de polimerização médio da celulose e pela avaliação do grau de brancura ISO (*vide* II.2.4).

### **4.3.2 - Branqueamentos à escala piloto**

#### 4.3.2.1 - Realização das sequências

A instalação piloto do CTP está esquematizada na figura II.11 e o seu espaço físico apresenta-se na figura II.12. O reactor onde se realizaram todas as etapas dos

branqueamentos está identificado como “Pressurized reactor”. Trata-se de um reactor *batch* horizontal equipado com um agitador mecânico.

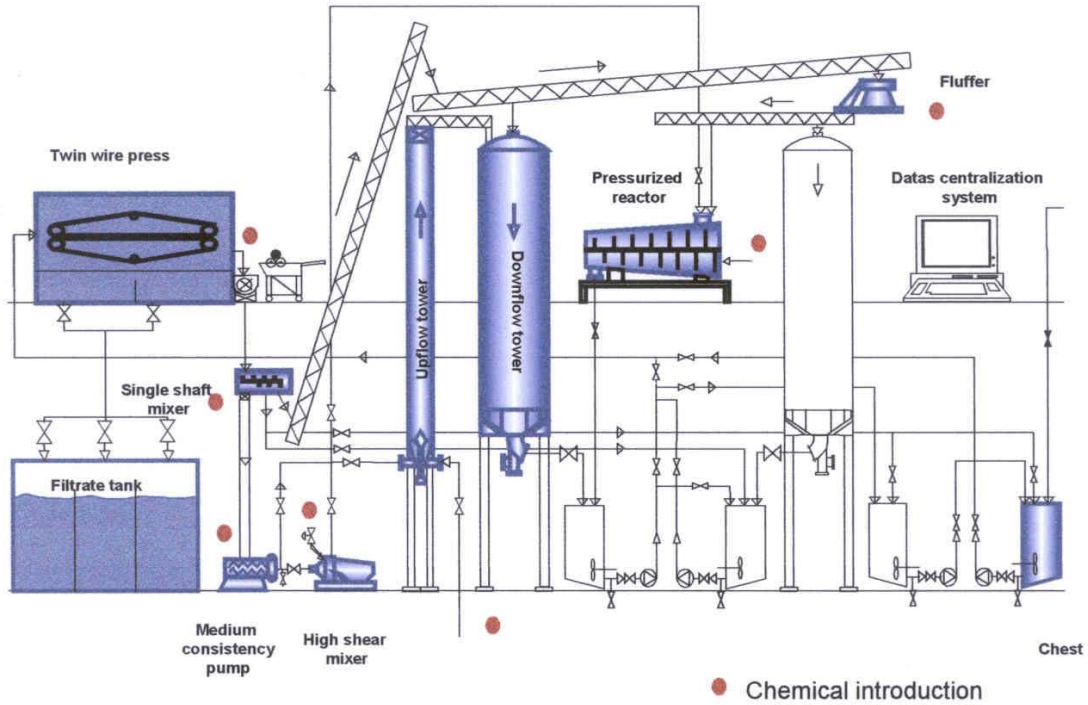


Figura II.11 - Diagrama da instalação piloto de branqueamento do CTP.



Figura II.12 - Espaço físico da instalação piloto do CTP.

Os ensaios foram realizados com 200 kg de pasta. Os dois estágios de deslenhificação com oxigénio foram realizados a uma pressão de oxigénio de 5 bar (valor máximo permitido na instalação). As condições em que foram realizadas as diferentes etapas estão reunidas na tabela II.XVII.

Nas várias etapas de branqueamento, o fluxo de alimentação da pasta foi fixado em 120kg/h. A pasta à saída da prensa de dupla teia apresentava uma consistência de 40%. A água e os reagentes químicos foram adicionados de modo a obter a consistência requerida. A temperatura pretendida foi alcançada por adição de vapor no misturador designado por “single shaft mixer” e regulação no reactor.

Durante os estágios D1 e D2, bem como durante P1 e P2, foram retiradas do reactor, de 30 em 30 minutos, amostras de suspensão para determinação do consumo de reagentes e acompanhamento da evolução do grau de brancura.

Tabela II.XVII – Condições de operação nas diferentes etapas dos branqueamentos à escala piloto.

|                              |     | Condições        |                  |             |  |            |
|------------------------------|-----|------------------|------------------|-------------|--|------------|
|                              |     | Consistência (%) | Temperatura (°C) | Tempo (min) | Reagentes: % s/pasta, o.d.   | pH inicial |
| Deslenhificação com oxigénio | O1  | 10               | 100              | 40          | NaOH: 3<br>MgSO <sub>4</sub> : 0,5   | 11,2       |
|                              | O2  | 10               | 95               | 40          | NaOH: 2,8<br>MgSO <sub>4</sub> : 0,5   | 11,5       |
| Sequência DEDED              | D0  | 10               | 50               | 60          | ClO <sub>2</sub> : 3,16 <sup>a</sup>   | 2,2        |
|                              | E1  | 10               | 60               | 60          | NaOH: 1,8  | 11,8       |
|                              | D1  | 10               | 60               | 180         | ClO <sub>2</sub> : 1,8 <sup>a</sup>  | 3,3        |
|                              | E2  | 10               | 60               | 60          | NaOH: 1,0  | 12         |
|                              | D2  | 10               | 70               | 180         | ClO <sub>2</sub> : 0,8 <sup>a</sup>  | 6,6        |
| Sequência QPZ(EP)D           | Q   | 10               | 80-85            | 60          | DTPA: 0,2  | 6,8        |
|                              | P1  | 10               | 80               | 180         | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 3<br>NaOH: 1,5<br>MgSO <sub>4</sub> : 0,1<br>DTPA: 0,2 | 11         |
|                              | Z   | 10               | 25               | 14          | O <sub>3</sub> : 0,7   | 2,5        |
|                              | EP2 | 10               | 80               | 180         | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 3<br>NaOH: 1,5<br>MgSO <sub>4</sub> : 0,1<br>DTPA: 0,2 | 11         |
|                              | D   | 10               | 70               | 180         | ClO <sub>2</sub> : 1,315 <sup>a</sup>  | 4,2        |

<sup>a</sup> expresso em cloro activo

Os efluentes para as análises de carência química de oxigênio (CQO), carência bioquímica de oxigênio (CBO) e de compostos orgânicos halogenados (AOX) foram recolhidos na prensa de dupla teia após cada uma das etapas. Após os estágios O1, O2 e Q foi recolhida uma amostra de pasta para determinação do conteúdo em iões metálicos.

#### 4.3.2.2 - Caracterização das pastas, dos papéis e das fibras

O índice Kappa das pastas foi determinado de acordo com a Norma Internacional ISO 302: 1981 (Pâtes - Détermination de l'indice Kappa) e a viscosidade foi determinada segundo a Norma Tappi T 230 om-99 (Viscosity of pulp - capillary viscometer method).

O controlo de *pitch* foi realizado através de uma extracção sólido-líquido com diclorometano.

O conteúdo em metais foi determinado de acordo com as seguintes Normas Internacionais: ISO 777: 1982 (Pulps. Determination of calcium content. EDTA titrimetric and flame atomic absorption spectrometric methods); ISO 778: 1982 (Pulps. Determination of copper content. Extraction-photometric and flame atomic absorption spectrometric methods); ISO 779: 1982 (Pulps. Determination of iron content. 1,10-Phenanthroline photometric and flame atomic absorption spectrometric methods); ISO 1830: 1982 (Pulps. Determination of manganese content. Sodium periodate photometric and flame atomic absorption spectrometric methods); ISO 9668: 1990 (Pulps. Determination of magnesium content. Flame atomic absorption spectrometric method).

As folhas laboratoriais foram obtidas segundo a Norma Internacional ISO 5269/1: 1979 (Pulps - preparation of laboratory sheets for physical testing - part 1: conventional sheet - former method).

O grau de brancura ISO foi determinado de acordo com a Norma Internacional ISO 2470: 1999 (Paper, board and pulps - Measurement of diffuse blue reflectance factor: ISO brightness).

As pastas foram refinadas em moinho PFI de acordo com a Norma Internacional ISO 5264-2: 2002 (Pulps - laboratory beating - part 2: PFI mill method) e as amostras com um grau de refinação de 25 e de 35 °SR (Norma Internacional ISO 5367-1: 1999 - Pulps - determination of drainability - part 1: Schopper-Riegler method) foram utilizadas para determinação das principais propriedades físico-mecânicas. Utilizaram-se os métodos indicados na Norma Internacional ISO 5270: 1998 (Pulps - laboratory sheets - Determination of physical properties).

A estabilidade da brancura das pastas finais foi testada com exposição à luz e ao calor. A primeira foi efectuada num equipamento "SUNTEST" durante 30 e 60 minutos sob 100 Wh/m<sup>2</sup>, com um filtro UV. A exposição ao calor foi efectuada num forno a 105°C durante 24 e 48 h. As perdas de brancura foram medidas pelo *Post Color Number (PC number)*, de acordo com a equação I.VI.

A análise morfológica das fibras foi efectuada nos analisadores Morfi, marca Techpap e Cyberflex, marca Cybermetrics. Realizaram-se as seguintes análises: comprimento médio aritmético, pesado em comprimento e pesado em área; largura da fibra; massa linear (*coarseness*); ângulos de curvaturas (*kinks*); percentagem de fibras com curvaturas; percentagem de encurvamento das fibras (*curl*); teor de finos, percentagens em comprimento e em área; índice de fibrilação e área relativa de ligação (RBA).

#### 4.3.2.3 - Caracterização dos efluentes

Nas análises de COD, BOD e AOX foram utilizados os métodos descritos nas Normas AFNOR NF T 90 101: 2001 (Water quality - Determination of chemical oxygen demand - COD), AFNOR NF EN 1899: 1998 (Water quality - Determination of biochemical oxygen demand after n days - BOD<sub>n</sub>) e AFNOR NF EN 1485: 1996 (Water quality - Determination of adsorbable organically bound halogens - AOX), respectivamente.

## **PARTE III - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **1 - INTRODUÇÃO**

A produção de pasta kraft crua de *Pinus pinaster* nacional apresenta algumas diferenças relativamente à produção do mesmo tipo de pasta quando se parte de outra espécie de pinheiro, como é o caso do pinheiro silvestre, espécie típica do norte da Europa. Tais diferenças dizem respeito ao grau de deslenhificação alcançado no cozimento, ao rendimento do processo, à coloração das pastas cruas e às respectivas branqueabilidades (Santos *et al.*, 1998). O trabalho que agora se apresenta visou alcançar algum conhecimento novo sobre essas particularidades, que por vezes se traduzem em problemas de competitividade no mercado internacional. Com a execução experimental pretendeu-se produzir pastas kraft cruas em diferentes condições, que permitissem, por análises posteriores aos seus constituintes (sobretudo à lenhina), clarificar algumas das razões subjacentes a este comportamento da madeira de resinosa utilizada na indústria nacional de celulose.

Iniciou-se o desenvolvimento do trabalho pela caracterização química da matéria-prima. Esta caracterização quantitativa teve como objectivo definir a composição química do material e realizou-se através de uma análise sumativa dos diferentes componentes. Procedeu-se à comparação dos valores determinados com os equivalentes relativos à espécie directamente concorrente - o *Pinus sylvestris*. Fez-se também uma análise comparativa da cor original da madeira destas duas espécies, uma vez que a cor foi a característica fulcral que esteve na origem e conduziu a toda a pesquisa efectuada.

A metodologia seguida para se alcançar o objectivo do trabalho baseou-se na obtenção de várias pastas em diferentes condições processuais, pelo isolamento da lenhina residual das pastas através de um processo de hidrólise ácida em meio orgânico, pelo isolamento das lenhinas dissolvidas nos vários licores negros recolhidos e pela caracterização de todas as amostras de lenhina (residual e dissolvida) através de alguns métodos de caracterização estrutural. Estes foram, nomeadamente, a análise elementar, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a pirólise analítica (Py-GC-MS), a espectroscopia de ressonância magnética nuclear do  $^{13}\text{C}$  (RMN do  $^{13}\text{C}$ ) e a oxidação pelo permanganato de potássio com análise dos fragmentos oxidados por cromatografia gasosa



acoplada a espectrometria de massa. As lenhinas foram ainda caracterizadas quanto ao seu teor em açúcares residuais, com determinação por cromatografia líquida de alta resolução após hidrólise com ácido trifluoracético. As pastas foram caracterizadas quimicamente através da determinação do índice Kappa e da viscosidade da pasta e grau de polimerização da celulose. Produziram-se ainda folhas de papel de todas as pastas para se efectuar a caracterização espectral e a avaliação do grau de brancura e cor. A metodologia está representada na figura III.1.

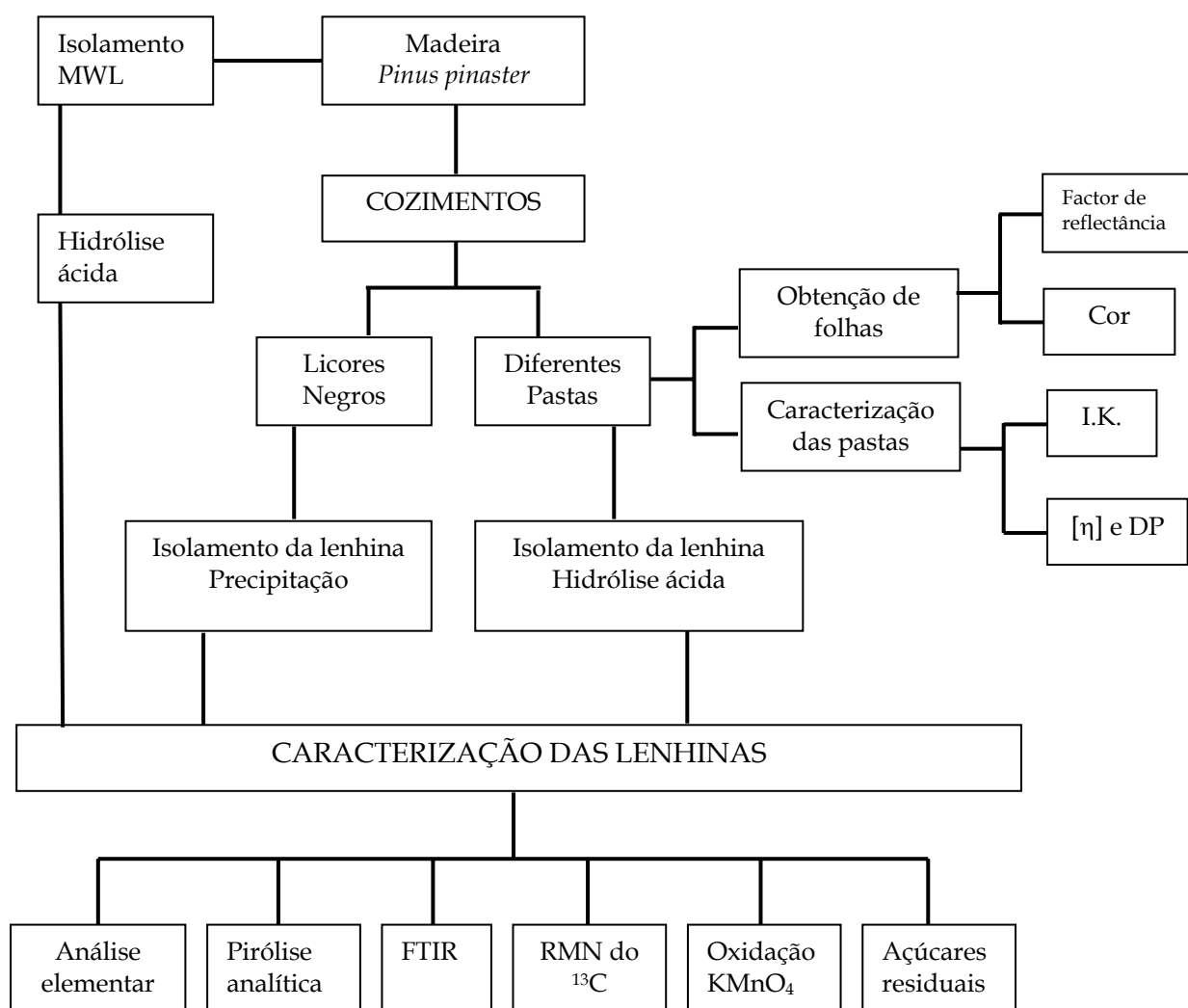


Figura III.1 - Metodologia seguida na investigação.

Na produção das várias pastas utilizaram-se duas abordagens distintas. Na primeira delas obtiveram-se, pelo mesmo processo, pastas com diferentes níveis de deslenhificação. Estudou-se a influência do grau de cozimento sobre a estrutura da lenhina, como está

esquemático na figura III.2. Isolaram-se e caracterizaram-se todas as lenhinas e relacionaram-se alguns aspectos estruturais com o factor de reflectância das pastas.

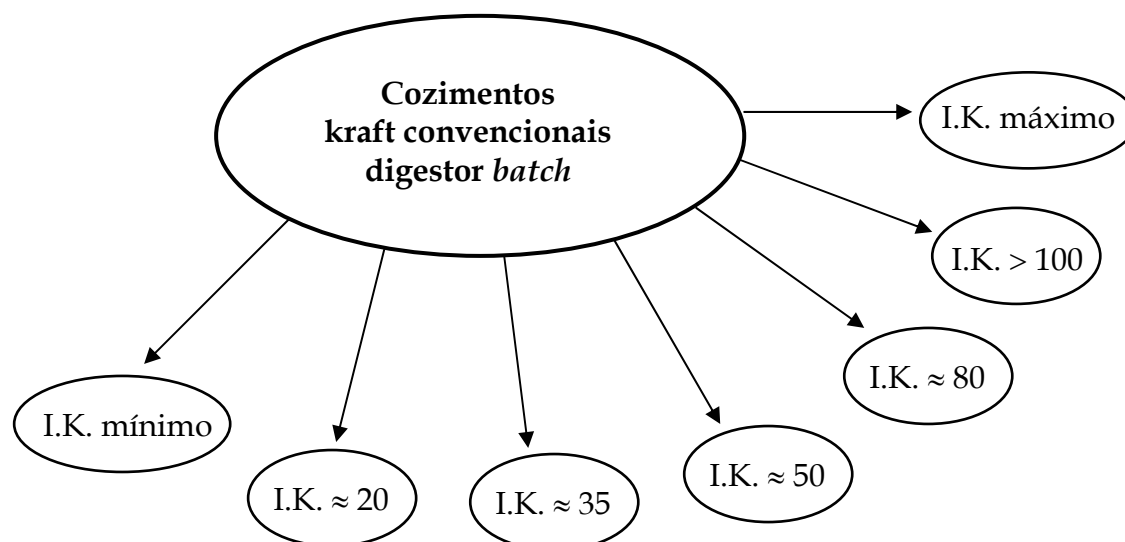


Figura III.2 - Esquema do trabalho seguido na primeira abordagem para obtenção das pastas.

Através da segunda abordagem estudou-se a influência do processo de cozimento sobre a estrutura da lenhina. Produziram-se várias pastas através de processos kraft modificados, tentando alcançar níveis de deslenhificação semelhantes, para uma comparação eficaz da estrutura das lenhinas isoladas com a estrutura da lenhina obtida através do cozimento convencional (figura III.3). As modificações processuais a que se recorreu basearam-se em três princípios diferentes:

A) Tipo de reactor usado

A<sub>1</sub>) Reactor descontínuo ou *batch* (BR);

A<sub>2</sub>) Reactor de fluxo contínuo (FTR).

B) Pré-tratamento da madeira

B<sub>1</sub>) Extracção das estilhas com solventes orgânicos de diferentes tipos (*swelling* e não *swelling*), usados em extracção simples ou em sequência de polaridade crescente;

B<sub>2</sub>) Maceração das estilhas com soluções ácidas e básicas.

C) Uso de surfactantes como aditivos de cozimento

C<sub>1</sub>) Surfactantes aniónicos;

- C<sub>2</sub>) Surfactantes catiónicos;
- C<sub>3</sub>) Surfactantes anfotéricos;
- C<sub>4</sub>) Surfactantes não iónicos.

Estabeleceram-se comparações entre as pastas de *Pinus pinaster* e uma pasta laboratorial de *Pinus sylvestris* produzida nas condições do cozimento convencional em reaktor descontínuo, para servir como referência. Comparou-se também uma pasta industrial de *Pinus pinaster* fornecida pela Portucel Tejo. Utilizaram-se os princípios já descritos na primeira abordagem, quer para a caracterização das pastas, quer para a análise das lenhinas. Realizou-se o mesmo tipo de correlação final entre a estrutura das lenhinas e os factores de reflectância das pastas.

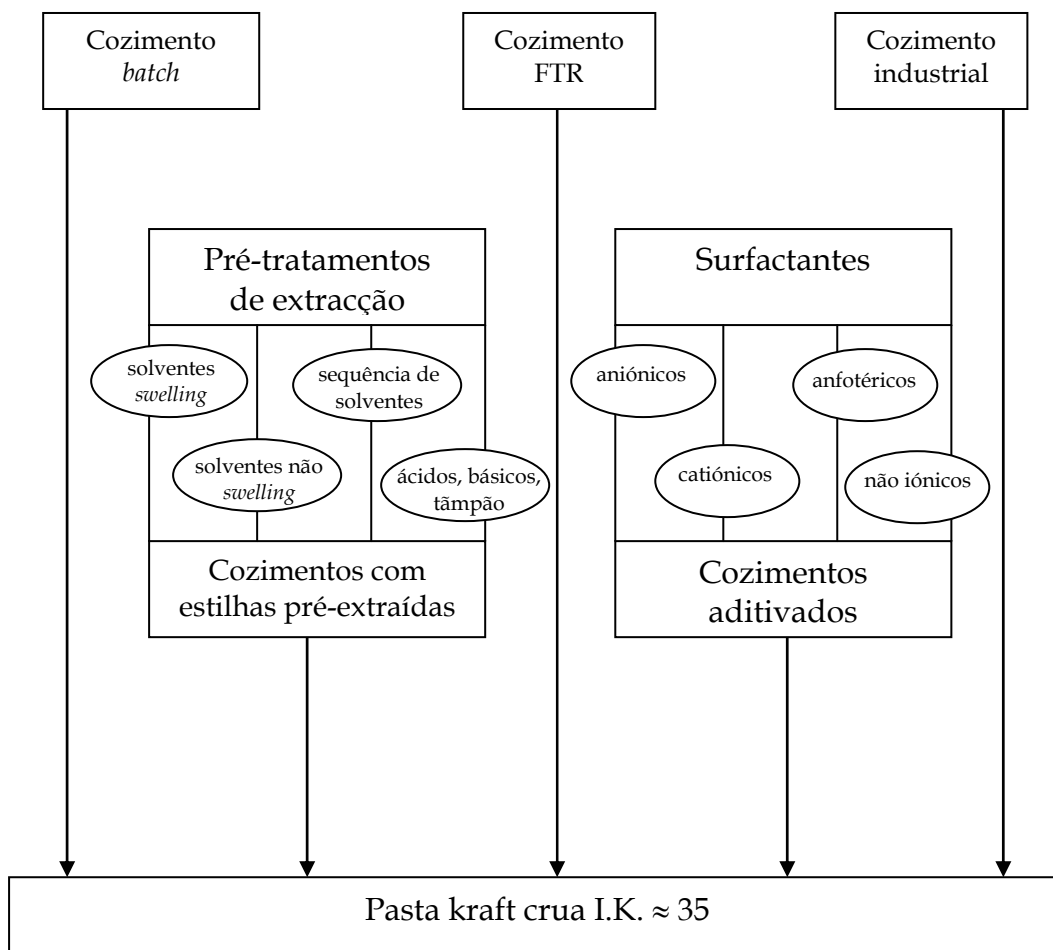


Figura III.3 - Esquema do trabalho seguido na segunda abordagem para obtenção das pastas.

No nosso país apenas se produz pasta crua de pinheiro bravo. Tendo presente esta realidade, pretendeu-se avançar no conhecimento relativo à aptidão destas pastas aos processos ulteriores ao cozimento, nomeadamente deslenhificação com oxigénio e branqueamento. Assim, fizeram-se estudos de branqueabilidade das pastas produzidas em diferentes condições, utilizando-se uma sequência de branqueamento curta DE, apenas com um estágio de oxidação com dióxido de cloro e um estágio de extracção alcalina.

Estudou-se ainda o comportamento das diferentes pastas à deslenhificação com oxigénio, para avaliar acerca das condições de cozimento desta madeira que permitem uma mais fácil remoção da lenhina nesta etapa que habitualmente precede o branqueamento, permitindo uma redução da quantidade de químicos a utilizar para a produção de pasta branqueada. Utilizou-se um estágio múltiplo O<sub>1</sub>O<sub>2</sub>, tendo sido efectuada previamente uma optimização das condições a utilizar, no tocante à carga alcalina, à temperatura e ao tempo de reacção.

Por fim, estudou-se o comportamento da pasta industrial de pinheiro bravo face a sequências de branqueamento completas. Escolheu-se uma sequência ECF clássica - DEDED e uma sequência TCF - QPZ(EP). No sentido de melhorar o grau de brancura final obtido na sequência TCF introduziu-se um último estágio D, com uma carga reduzida de dióxido de cloro, o que transformou a sequência TCF em sequência ECF-*light*. Nesta fase foram realizados ensaios à escala laboratorial e à escala piloto (razão pela qual se partiu de uma pasta industrial). Os ensaios de branqueamento a uma escala piloto realizaram-se, pela primeira vez, com esta matéria-prima, possibilitando, por essa razão, acesso a informações sobre a aptidão da pasta de pinheiro nacional ao branqueamento industrial. Foram avaliadas as várias etapas do branqueamento no tocante às respectivas cinéticas e à evolução que propiciaram nas propriedades das pastas. As pastas foram caracterizadas sob o aspecto químico e sob o aspecto físico-mecânico. Realizaram-se determinações do índice Kappa, microkappa, viscosidade, grau de polimerização e teor de *pitch*. Em termos de ensaios físicos foram realizadas alguns ensaios clássicos de caracterização estrutural (gramagem, volume específico e permeabilidade ao ar), de determinação das propriedades ópticas (grau de brancura e opacidade) e de análises de resistências físico-mecânicas (rasgamento, tracção, alongamento e rebentamento). Foi feita uma caracterização morfológica das fibras, ao nível da biometria e de alguns parâmetros morfológicos como a percentagem de curvaturas (*kinks*), o encurvamento (*curl*), o índice de fibrilação e a área relativa ligada (RBA). Fez-se ainda um estudo sumário da qualidade dos efluentes produzidos pelas diferentes sequências

de branqueamento, tendo-se utilizado os parâmetros da carência química de oxigénio (CQO), da carência bioquímica de oxigénio (CBO) e do teor de compostos organoclorados (AOX). Estes valores são úteis para comparação com os valores máximos de emissão permitidos pela legislação portuguesa vigente. Esta parte do trabalho que concerne aos processos subsequentes ao cozimento está esquematizada na figura III.4.

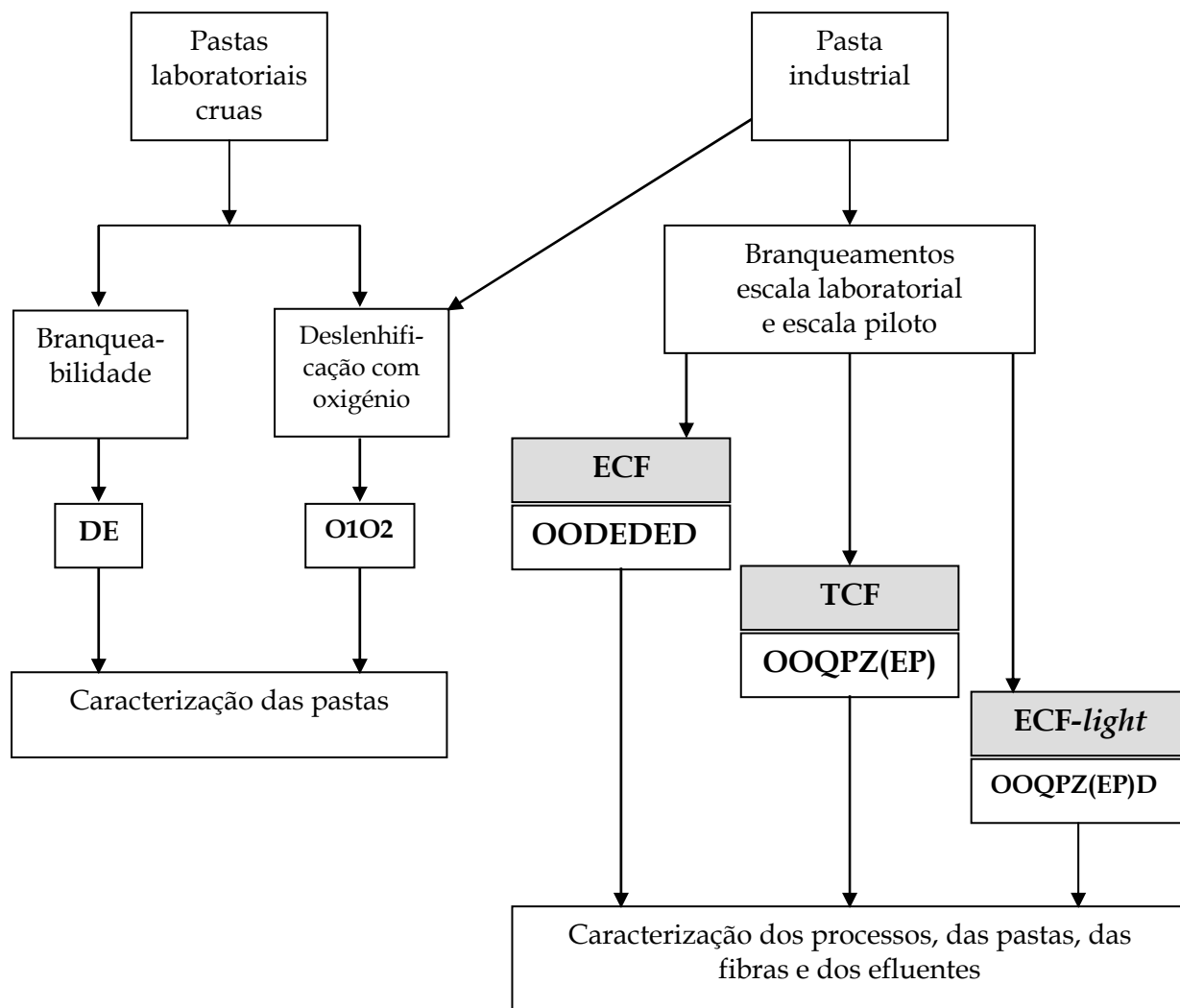


Figura III.4 - Esquema seguido nos estudos de branqueabilidade, deslenhificação com oxigénio e branqueamentos completos.

## 2 - CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA DE *PINUS PINASTER*

### 2.1 - Caracterização química da madeira

A composição química de uma madeira é um factor determinante da sua aptidão ao processamento, nomeadamente nos casos da produção de derivados da celulose, da produção de materiais constituídos por aglomerados de partículas e nos processos de produção de pasta, influenciando singularmente as características do produto final obtido. O conhecimento de dados quantitativos dos diferentes constituintes da matéria-prima permite compreender o seu comportamento particular num dado processo e escolher os meios tecnológicos de que eventualmente se possa dispor para otimizar o resultado (Esteves *et al.*, 2005). Estas razões levaram à realização da caracterização analítica da madeira de pinheiro bravo nacional usada neste estudo. A madeira foi analisada segundo os métodos descritos na parte II e os resultados obtidos estão agrupados na tabela III.I. Cada determinação foi efectuada, pelo menos, em duplicado, tendo-se calculado alguns parâmetros de dispersão de resultados. Na tabela III.I apresentam-se os resultados médios e os desvios médios relativos (desvio médio dividido pela média) entre as réplicas do mesmo método (Basset *et al.*, 1981); o estudo estatístico mais detalhado (Gonçalves, 1990) encontra-se no anexo I. Pelo facto de termos partido de estilhas industriais, não foi discriminada a origem anatómica da madeira (cerne, borne, lenho normal, lenho de reacção).

Tabela III.I - Composição química da madeira de *Pinus pinaster* português.

| <b>Componente</b>              | <b>Resultado (%)</b> | <b>Desvio médio relativo (%)</b> |
|--------------------------------|----------------------|----------------------------------|
| Celulose (K/H)                 | 51,07                | 0,05                             |
| Holocelulose                   | 68,24                | 0,84                             |
| Celulose (K/H) da Holocelulose | 46,50                | 0,17                             |
| Hemiceluloses                  | 21,74                | -                                |
| Lenhina Total                  | 29,47                | 1,09                             |
| Extractáveis                   | 1,80                 | 0,28                             |
| Cinzas                         | 0,30                 | 1,69                             |

Verifica-se que os resultados obtidos conduzem a um resultado global de 99,8%, como seria razoável esperar. O facto de se encontrar entre 95 e 102% é considerado normal (Browning, 1967a) e pode dever-se, entre outras razões de ordem experimental, ao facto de que nesta análise sumativa, não terem sido corrigidas todas as determinações relativamente às cinzas. Como o seu valor é muito baixo, entendeu-se que as correcções seriam mínimas, em comparação com a incerteza relativa de outras análises.

O teor da celulose determinado pelo método de Kürshner e Hoffer é excessivamente elevado, uma vez que engloba não só a fracção celulósica, mas também uma parte da fracção hemicelulósica. A separação eficiente e absoluta entre diferentes grupos de polissacáridos é um assunto que se tem mostrado ser de difícil resolução. Na tentativa de obter um valor de celulose mais próximo do real, optou-se por determinar a celulose Kürshner e Hoffer a partir da holocelulose já isolada e quantificada pelo método do ácido peracético. Este valor ainda está um pouco incrementado relativamente ao teor real, por ainda conter algumas hemiceluloses, mais resistentes ao ataque hidrolítico do ácido nítrico em meio etanólico.

Efectuou-se uma comparação entre os valores obtidos para a composição química desta madeira com valores da literatura referentes à mesma espécie e também à madeira de *Pinus sylvestris*, espécie que, como já se apontou, é sua concorrente directa no mercado internacional de pastas de resinosas. Os valores que se apresentam para o pinheiro silvestre são relativos a diferentes amostras analisadas no DCTP e também a valores recolhidos na literatura (Tabela III.II).

Tabela III.II – Valores da composição química de várias espécies de *Pinus*.

| Componente    | Valores da literatura               |                                       | Valores laboratório DCTP              |                                       |
|---------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|               | <i>P. pinaster</i> (%) <sup>a</sup> | <i>P. sylvestris</i> (%) <sup>b</sup> | <i>P. sylvestris</i> (%) <sup>c</sup> | <i>P. sylvestris</i> (%) <sup>d</sup> |
| Holocelulose  | 67,50                               | 74,30                                 | 63,38                                 | 66,84                                 |
| Celulose      | -                                   | 52,2                                  | 51,43                                 | 50,55                                 |
| Hemiceluloses | -                                   | 21,7                                  | 17,52                                 | 19,94                                 |
| Lenhina       | 24,80                               | 26,3                                  | 28,50                                 | 28,99                                 |
| Extractáveis  | 1,80                                | -                                     | 3,38                                  | 1,82                                  |
| Cinzas        | 0,3                                 | -                                     | 0,25                                  | 0,24                                  |

<sup>a</sup> - Bustamante e Caperos, 1996; <sup>b</sup> - Fengel e Wegener, 1989; <sup>c</sup> - originário da Finlândia; <sup>d</sup> - originário de Portugal.

Relativamente ao *Pinus pinaster*, verifica-se que os valores obtidos laboratorialmente são similares aos da literatura, à excepção do teor de lenhina. Tal facto pode dever-se à inclusão que se fez no valor de lenhina total das contribuições parcelares da lenhina solúvel e insolúvel, ou, simplesmente, às diferenças da composição das amostras originais analisadas, embora pertencentes à mesma espécie. As comparações directas são sempre delicadas, porque a separação dos constituintes da madeira é um processo complexo, altamente dependente do método utilizado.

Pode observar-se que o pinheiro bravo apresenta um teor global de polissacáridos inferior ao valor da literatura correspondente ao pinheiro silvestre, embora ligeiramente superior aos valores encontrados para esta espécie no laboratório, talvez devido ao método usado para o isolamento da holocelulose. Aqui, tal como no caso da celulose Kürshner e Hoffer, é necessário algum cuidado ao efectuar comparações frente a valores tabelados, que nem sempre possuem indicação do método de análise utilizado. Esta questão coloca-se tanto mais que os valores da celulose e hemiceluloses referidos para o *Pinus sylvestris*, são muito semelhantes aos valores dos mesmos constituintes determinados para o *Pinus pinaster*.

O pinheiro nórdico apresenta um teor de lenhina inferior ao do pinheiro nacional, o que se verifica, quer pelo valor da literatura, quer pelos valores laboratoriais apresentados, embora este facto apresente menor expressão neste último caso.

Pela tabela III.II também se infere que o teor de cinzas parece ser inferior no caso do pinheiro silvestre.

No tocante aos extractáveis regista-se uma diferença notória entre os valores determinados para o *P. sylvestris* de diferentes origens. Parece que a árvore criada em Portugal possui um teor de extractáveis mais parecido com o do *P. pinaster*, facto que poderá dever-se também às condições climáticas do país, designadamente da constituição do solo (Treimanis *et al.*; 2003), para além da constituição típica da espécie. De qualquer modo, o *P. sylvestris* finlandês possui um teor de extractáveis substancialmente maior do que o *P. pinaster* português.

## 2.2 - Caracterização da cor original da madeira

Segundo alguns autores a cor deve-se aos compostos denominados extractáveis, nomeadamente estilbenos e flavonóides (Fengel e Wegener, 1989), embora alguns



constituintes da parede celular (lenhina e hemiceluloses) possam, através de oxidações *in situ*, influenciar também a cor (Carvalho, 1996).

A cor é uma propriedade física à qual se faz referência nas chaves de identificação das madeiras, embora ela seja muito variável entre as várias espécies lenhosas e também entre árvores de uma mesma população ou até em zonas distintas da mesma árvore. Devido a esta grande variabilidade, todas as referências que se baseiam apenas na percepção visual são de carácter subjectivo e carecem de precisão para poderem ser utilizadas de modo científico. Por esta razão pensamos que talvez seja preferível passar a referir a cor com base em medições espectrofotométricas.

Na tentativa de comparar a cor das madeiras de pinheiro bravo e pinheiro silvestre foi feito um estudo espectrofotométrico com estas duas madeiras, obtidas em povoamentos adjacentes e que sofreram o mesmo tipo de exposição ambiental, tal como se descreve em II.1.2.1.

Os resultados obtidos do factor de reflectância intrínseca da madeira, ou seja, a percentagem de reflexão da luz incidente relativamente à reflexão total, medido a 457 nm, encontram-se registados no gráfico da figura III.5, onde se pode notar que a madeira de *Pinus sylvestris* português é originalmente mais branca do que a de *Pinus pinaster*, apresentando uma diferença, não negligenciável, de 3,3% ISO.

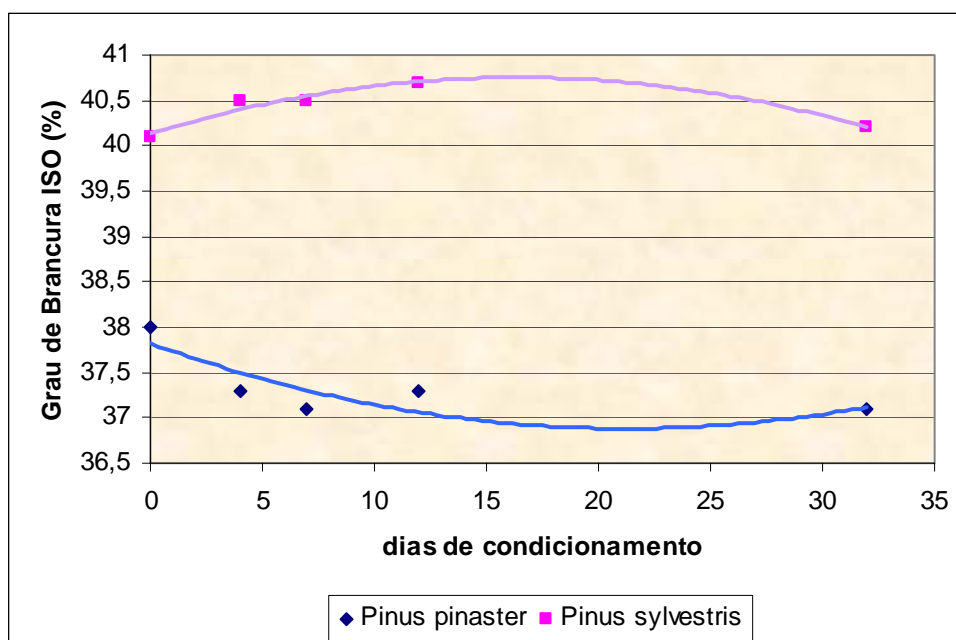


Figura III.5 – Factor de reflectância ou grau de brancura ISO das madeiras de *P. pinaster* e de *P. sylvestris*.

No que diz respeito à reflectância espectral das madeiras, a figura III.6 mostra a comparação entre a madeira de pinheiro bravo e de pinheiro silvestre antes de terem sofrido um processo de condicionamento em ambiente de temperatura e humidade relativa controladas (23°C/50%).

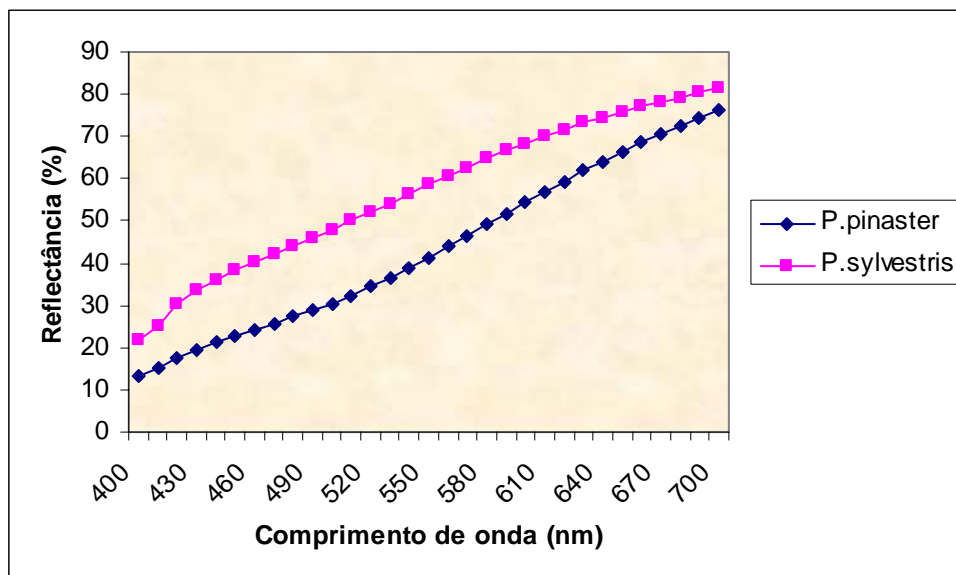


Figura III.6 - Reflectância espectral da madeira de *P. pinaster* e *P. sylvestris*, antes do condicionamento.

Pode verificar-se no gráfico a existência de uma reflectância superior ao longo de todo o espectro visível para a madeira de pinheiro silvestre em bruto, tal como se havia verificado para o grau de brancura ISO. No entanto, se as duas madeiras forem sujeitas ao condicionamento de temperatura e humidade relativa, parece que se aproximam as respectivas capacidades de reflexão da luz (figura III.7).

Se o condicionamento se prolongar por um período de tempo longo, verifica-se que aumenta a aproximação entre as duas curvas de reflectância espectral, chegando a manifestar-se uma sobreposição das curvas na zona de baixos comprimentos de onda, ou seja, no domínio do azul. No entanto existe uma reflectância espectral superior no caso do *P. sylvestris* (figura III.8).

Tal comportamento de alteração da reflectância pode dever-se a alterações de alguns constituintes químicos das madeiras. Esta alteração parece ser ainda mais notória no caso do *P. sylvestris*.

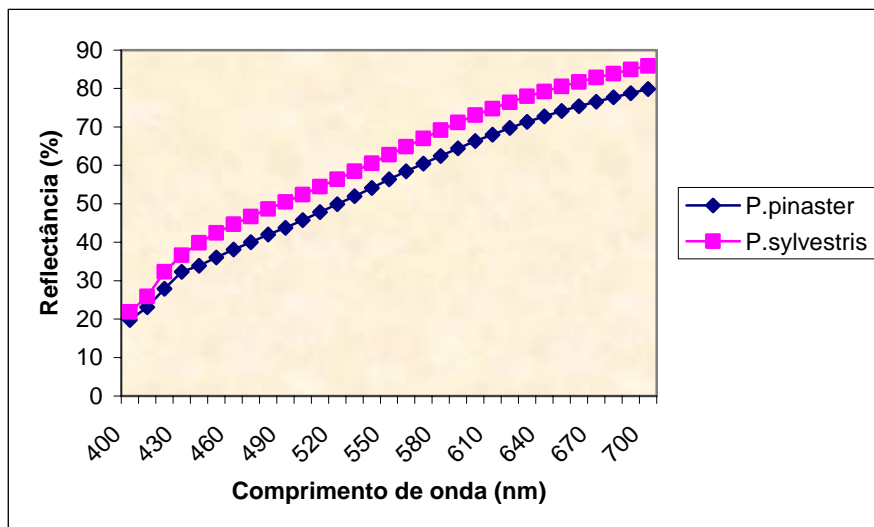


Figura III.7 – Reflectância espectral da madeira de *P.pinaster* e *P.sylvestris*, após um mês de condicionamento.

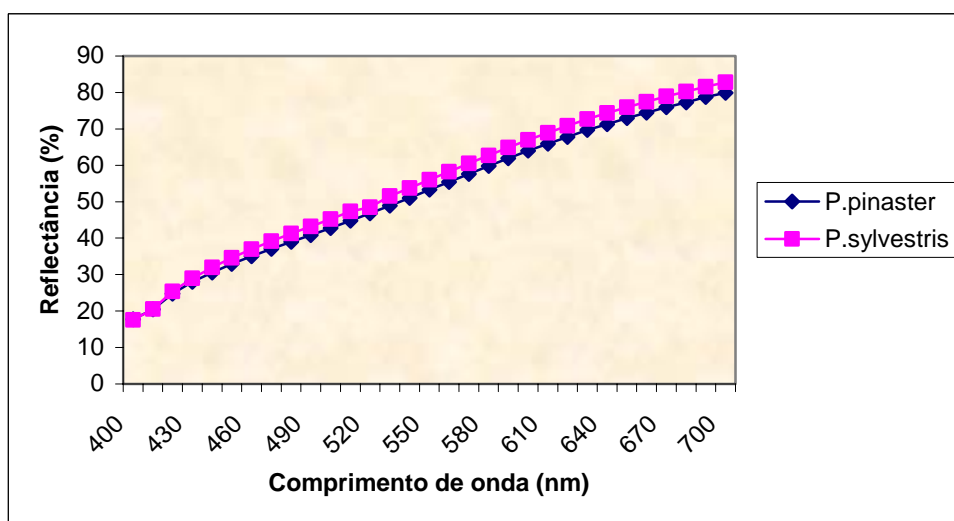


Figura III.8 – Reflectância espectral da madeira de *P.pinaster* e *P.sylvestris*, após um ano de condicionamento.

### 2.3 – Conclusões parciais

Como conclusão, poderemos dizer que o pinheiro bravo possui, em termos de composição química, teores de celulose e hemiceluloses semelhantes aos do pinheiro silvestre, teores mais elevados de lenhina e cinzas e teor mais baixo de extractáveis.

A madeira de pinheiro bravo é originalmente mais escura do que a madeira de pinheiro silvestre. Como o teor de extractáveis é semelhante para as árvores das duas espécies, quando desenvolvidas nas mesmas condições, a cor estará provavelmente ligada a algum tipo particular de composto extractável ou ao teor e constituição estrutural da lenhina.

As condições e a duração do condicionamento alteram significativamente a reflectância espectral das madeiras. Este facto pode estar ligado a uma lenhina nativa diferente do *Pinus sylvestris*, que perde mais capacidade de reflectância durante o ano de condicionamento do que o *Pinus pinaster*, mas que proporciona uma maior facilidade de deslenhificação, como se irá demonstrar em III. 4.



### 3 - INFLUÊNCIA DO GRAU DE DESLENHIFICAÇÃO SOBRE A ESTRUTURA DA LENHINA

#### 3.1 - Introdução

O objectivo principal desta parte do estudo era apontar as alterações sofridas pela lenhina no decurso da deslenhificação kraft, através da caracterização estrutural das lenhinas residuais e das lenhinas dissolvidas isoladas ao longo do processo de deslenhificação.

Os progressos na investigação relativa ao processo kraft de cozimento da madeira têm tentado elucidar o modo como as alterações processuais podem influenciar a estrutura da lenhina residual. Os resultados de vários desses estudos mostram uma influência quer das condições processuais, quer da extensão da deslenhificação (Baptista *et al.*, 2000; George *et al.*, 2000; Ragauskas *et al.*, 1999), sabendo-se que os grupos funcionais da molécula de lignina bem como o seu grau de condensação e a sua massa molecular são influenciados pelo grau de deslenhificação.

Neste trabalho tentou-se verificar se pastas com diferentes teores de lenhina apresentam lenhinas estruturalmente diferentes e quais são essas diferenças. No sentido de obter amostras de lenhinas residuais isoladas em diferentes níveis de deslenhificação, realizaram-se múltiplos cozimentos kraft convencionais em reactor *batch*. Foram realizados 13 cozimentos segundo as condições descritas em II.2.2, tendo-se optado por manter todas as condições constantes, excepto o tempo de permanência à temperatura máxima. Deste modo, os cozimentos foram diferenciados em termos do respectivo factor H, que se fez variar entre 100 e 8000, de modo a permitir a obtenção de lenhinas residuais e dissolvidas representativas de diferentes graus de cozimento. As lenhinas residuais foram isoladas utilizando um método de hidrólise ácida em meio orgânico e as lenhinas dissolvidas foram obtidas por precipitação do licor negro em pH ácido. As amostras de lenhina foram posteriormente caracterizadas através de vários métodos analíticos. Na análise da contaminação utilizou-se a análise elementar e a determinação do conteúdo em açúcares residuais por HPLC. A caracterização foi efectuada através de alguns métodos degradativos, como sejam a oxidação pelo permanganato de potássio e a pirólise analítica (Py/GC-MS), e de alguns métodos espectroscópicos, nomeadamente a espectroscopia de ressonância magnética nuclear do <sup>13</sup>C e a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Foi analisada a cor das pastas através das suas reflectâncias espectrais em toda a gama do espectro visível e também

usando o espaço de cor CIELAB. O factor de reflectância das pastas (grau de brancura ISO) foi ainda determinado com a intenção de tentar correlacionar o grau de deslenhificação e a estrutura das respectivas lenhinas residuais com a coloração das pastas.

### 3.2 - Caracterização dos cozimentos

Para melhor compreender a estrutura das diferentes lenhinas obtidas, caracterizaram-se a evolução dos cozimentos e os níveis de deslenhificação alcançados.

Não se pretendeu uma caracterização total do processo em termos de velocidade de deslenhificação e cinética química, mas simplesmente a diferenciação das três fases fundamentais e dos seus limites aproximados.

Na tabela III.III compilaram-se os dados referentes à realização dos cozimentos no tocante aos tempos, temperatura, pressão e factor H atingidos até ao estabelecimento e manutenção da temperatura e pressão máximas.

Tabela III.III - Caracterização dos cozimentos até ao patamar de temperatura.

| Tempo (min) | Temperatura (°C) | Pressão (bar) | Factor H |
|-------------|------------------|---------------|----------|
| 0           | 19               | 0,0           | 0,00     |
| 30          | 75               | 0,0           | 0,00     |
| 45          | 100              | 0,1           | 0,08     |
| 60          | 124              | 1,8           | 1,33     |
| 75          | 152              | 7,8           | 19,50    |
| 90          | 175              | 9,4           | 240,00   |
| 120         | 170              | 8,7           | 769,90   |
| 150         | 171              | 8,7           | 1243,00  |

Verifica-se que se atingiu o valor unitário de factor H no intervalo entre 50 e 60 minutos, a uma temperatura aproximada de 120°C. O período de aquecimento contribuiu para obter um factor H de cerca de 200, como seria de esperar (Sjöström, 1993). Quando se atingiu a temperatura máxima de 170°C a variação do factor H foi de aproximadamente 15-16 unidades por minuto.

A figura III.9 mostra a evolução do factor H com o tempo de cozimento e contempla todos os tempos de residência ensaiados incluindo o valor máximo de 595 minutos, ao qual corresponde um factor H de 8000. Este valor considera-se muito elevado relativamente ao valor de 1800 considerado normal para os cozimentos industriais (Alén, 2000) conducentes a um índice Kappa de 30-40 (Potucek e Milichovsky, 2003). No entanto, a realização dos últimos cozimentos deve-se à tentativa de extremar as condições de deslenhificação apesar da manutenção constante de todas as variáveis como álcali activo, sulfidez, temperatura de cozimento (rampa de subida de temperatura e valor da temperatura máxima) e hidromódulo. Pretendeu-se alcançar uma deslenhificação máxima naquelas condições, apenas por variação do tempo de residência à temperatura máxima.

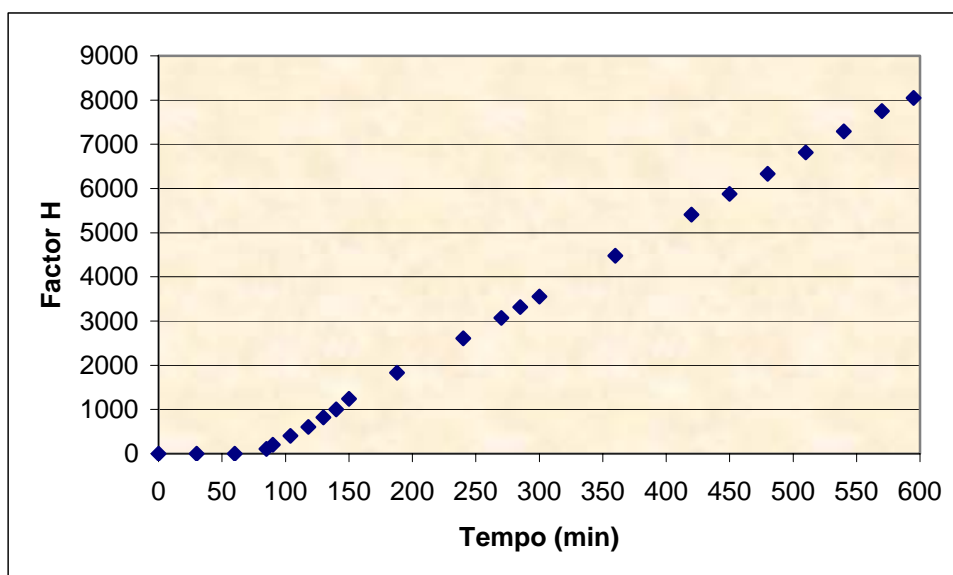


Figura III.9 - Evolução do factor H ao longo do tempo de cozimento.

Na tabela III.IV encontram-se os resultados da caracterização dos 13 cozimentos e das várias pastas relativamente aos rendimentos (rendimento em pasta crivada e teor de incozidos) e aos graus de deslenhificação alcançados.

Convencionou-se designar os cozimentos e as respectivas pastas pela indicação do tipo de reactor e pelo respectivo factor H, para facilitar a localização de cada um no conjunto global dos cozimentos realizados. Assim, BR1800 refere-se ao cozimento *batch* cujo factor H real é próximo de 1800.



Tabela III.IV - Caracterização dos cozimentos *batch*.

| Designação | Factor H atingido | I.K. | Rendimento em pasta (%) | Incozidos (%) |
|------------|-------------------|------|-------------------------|---------------|
| BR100      | 85                | —    | —                       | —             |
| BR400      | 407               | 107  | 27,6                    | 23,0          |
| BR600      | 608               | 86,5 | 40,2                    | 10,8          |
| BR800      | 822               | 66,1 | 42,6                    | 6,2           |
| BR1000     | 1006              | 51,9 | 40,4                    | 7,9           |
| BR1200     | 1211              | 44,2 | 41,3                    | 6,2           |
| BR1400     | 1422              | 47,0 | 40,9                    | 4,9           |
| BR1800     | 1830              | 35,3 | 40,2                    | 3,1           |
| BR2000     | 2050              | 32,6 | 40,4                    | 3,2           |
| BR2600     | 2675              | 30,4 | 40,7                    | 3,0           |
| BR3400     | 3438              | 29,7 | 40,8                    | 2,6           |
| BR5000     | 5009              | 22,3 | 40,1                    | 1,5           |
| BR8000     | 8049              | 22,7 | 39,5                    | 1,0           |

A deslenhificação alcançada foi calculada usando a determinação clássica do índice Kappa no caso de todas as pastas. Apesar de hoje se entender que esta determinação não reflecte apenas a quantidade de lenhina existente nas pastas, por ser influenciada por outros constituintes das mesmas (Toven e Gellerstedt, 1999), nomeadamente os ácidos hexenurónicos, que podem ser determinados por diferentes métodos (Hoang *et al.*, 2005; Chai *et al.*, 2003; Chai *et al.*, 2001) optou-se pela determinação clássica por se tratar de pastas de resinosas a partir das quais a formação dos ácidos hexenurónicos é diminuta em comparação com as pastas de folhosas. Para o cálculo do teor de lenhina residual (TLR) utilizou-se a relação usual descrita na Eq. I.IV.

No caso do 1º cozimento onde o factor H não permitiu alcançar o ponto de libertação das fibras, o teor de lenhina foi determinado pelo método de Klason, tendo-se determinado a lenhina insolúvel e a lenhina solúvel.

Para avaliar a evolução da deslenhificação com o tempo, calculou-se o rendimento total do processo ( $\eta_T$ ), a partir dos valores do rendimento em pasta e em incozidos. No caso dos cozimentos mais incompletos (de I.K. mais alto) o rendimento em pasta crivada é

substancialmente diferente do rendimento global, devido a uma elevada fracção de aglomerados de fibras e *shives*, que ficaram retidos no crivo lavador de pasta e deram corpo a uma quantidade elevada de incozidos. De qualquer modo, no caso de todos os outros cozimentos, considerou-se importante englobar a fracção de incozidos porque ela contém um teor de lenhina não negligenciável. Esse teor é, no mínimo, igual ao da pasta, podendo eventualmente até superá-lo ligeiramente. No entanto, assumiu-se que seria contabilizado por defeito, por aplicação da equação I.IV ao rendimento total do processo. Para além do rendimento total determinaram-se ainda outros parâmetros conducentes ao cálculo da eficiência da deslenhificação em cada cozimento, com base no teor de lenhina original da madeira (*vide* III.2.1 -  $LT=29,47\%$ ). Deste modo calcularam-se sequencialmente os seguintes parâmetros:

i) Teor de lenhina residual na pasta (TLR), calculado pela equação I.IV, expresso em % sobre a pasta

ii) Teor de lenhina remanescente após o processo (Lrp)

$$Lrp = TLR \times \eta_T / 100 \quad (\text{Eq. III.I})$$

onde Lrp vem expresso em % sobre a madeira

iii) Teor de lenhina dissolvida (TLD)

$$TLD = LT - Lrp \quad (\text{Eq. III.II})$$

onde TLD vem expresso em % sobre a madeira

iv) Eficácia de deslenhificação (D)

$$D = TLD / LT \times 100 \quad (\text{Eq. III.III})$$

onde D vem expresso em % sobre a madeira

A compilação destes resultados apresenta-se na tabela III.V.

Tabela III.V - Resultados da deslenhificação kraft da madeira de pinheiro bravo em condições *batch*.

| Cozimento | $\eta_T$ (%) | TLR (%) | Lrp (%) | TLD (%) | D (%) |
|-----------|--------------|---------|---------|---------|-------|
| BR100     | 80,3 *       | —       | 22,20 * | 7,27    | 24,67 |
| BR400     | 50,6         | 16,05   | 8,12    | 21,35   | 72,45 |
| BR600     | 51           | 12,98   | 6,62    | 22,85   | 77,54 |
| BR800     | 48,8         | 9,92    | 4,84    | 24,63   | 83,58 |
| BR1000    | 48,3         | 7,79    | 3,76    | 25,71   | 87,24 |
| BR1200    | 47,5         | 6,63    | 3,15    | 26,32   | 89,31 |
| BR1400    | 45,8         | 7,05    | 3,23    | 26,24   | 89,04 |
| BR1800    | 43,3         | 5,30    | 2,29    | 27,18   | 92,23 |
| BR2000    | 43,6         | 4,89    | 2,13    | 27,33   | 92,74 |
| BR2600    | 43,7         | 4,56    | 1,99    | 27,48   | 93,25 |
| BR3400    | 43,4         | 4,46    | 1,94    | 27,53   | 93,42 |
| BR5000    | 41,6         | 3,35    | 1,39    | 28,08   | 95,28 |
| BR8000    | 40,5         | 3,41    | 1,38    | 28,09   | 95,32 |

\* calculado a partir das aparas incompletamente deslenhificadas.

A figura III.10 apresenta a evolução da deslenhificação ao longo do tempo de cozimento.

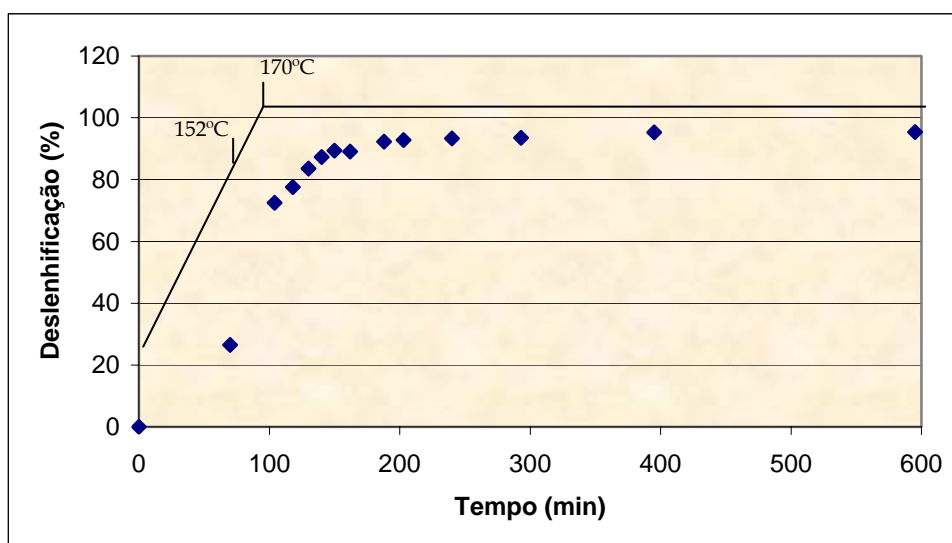


Figura III.10 - Evolução da deslenhificação da madeira de *Pinus pinaster* em função do tempo de cozimento kraft.

Neste gráfico podem observar-se 3 níveis diferentes de deslenhificação. O primeiro nível ocorreu a uma temperatura inferior a 152°C e durante a primeira hora de cozimento. O segundo nível ocorreu durante as duas horas consecutivas, no intervalo de temperatura entre 150-170°C. O terceiro nível ocorre nos estádios finais, à temperatura máxima.

Na figura III.11 mostra-se a relação entre a percentagem de lenhina residual e o factor H atingido, tornando-se mais nítidas as três fases do processo.

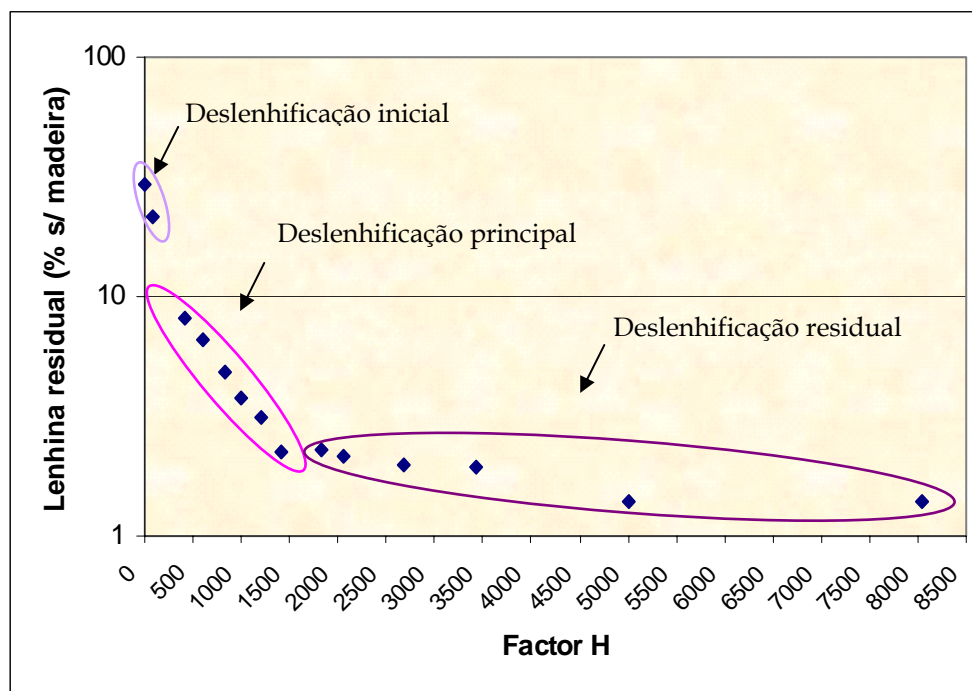


Figura III.11 - Lenhina residual *versus* factor H.

Este gráfico mostra de forma mais clara que a dissolução da lenhina se efectuou em três fases distintas, normalmente designadas por fase inicial, fase principal e fase residual. Verifica-se que a fase inicial ou fase de extracção ocorreu até se atingir o factor H de 100, tendo sido alcançada uma deslenhificação de 24,67%. A fase seguinte mostra uma aceleração da deslenhificação, o que lhe confere a designação de principal, e que se pode constatar pelas percentagens de deslenhificação correspondentes aos factores H de 400 e de 800, respectivamente 2,9 e 3,4 vezes superiores à deslenhificação correspondente ao factor H de 100. Quando a deslenhificação alcança 90%, o que acontece a um factor H de aproximadamente 1400, a velocidade de deslenhificação sofre uma estabilização, e o cozimento entra na fase de deslenhificação final. No presente caso não foi possível, apenas por alteração do tempo de residência no reactor, ultrapassar o limite dos 95% de

deslenhificação, atingido com um factor H de 5000 e mantido na extensão do cozimento para um factor H de 8000. Nesta fase final, a deslenhificação foi pouco substancial, sendo de apenas 6,2%, contrastando com os 64,7% obtidos na deslenhificação principal e com os 24,7% da deslenhificação inicial.

Os valores apontados que distinguem as três fases da deslenhificação conseguida para o *Pinus pinaster* corroboram bem com os valores da literatura referentes a madeiras de resinosas (Masura, 2001; Gullichsen, 2000b).

Realizou-se também um estudo da selectividade da deslenhificação, com base no cálculo do teor de polissacáridos dissolvidos nos vários cozimentos. Partiu-se do princípio que os extractáveis foram dissolvidos no início do cozimento e assumiu-se que o teor de polissacáridos dissolvidos corresponde ao diferencial entre o teor daqueles constituintes na madeira e o teor remanescente após os cozimentos, de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{TPD (\%)} = (100 - \text{LT} - \text{Ext}) - \text{TPR} \quad (\text{Eq. III.IV})$$

III.IV)

Onde

TPD = teor de polissacáridos dissolvidos (% sobre a madeira)

LT = teor de lenhina original da madeira (% sobre a madeira)

Ext = teor de extractáveis da madeira (% sobre a madeira)

TPR = teor de polissacáridos residuais (% sobre a madeira)

O teor de polissacáridos residuais foi calculado pela diferença entre o rendimento total e a lenhina remanescente na pasta, de acordo com a seguinte equação:

$$\text{TPR} = \eta_T - \text{Lrp} \quad (\text{Eq. III.V})$$

Onde

$\eta_T$  = rendimento total do processo (% sobre a madeira)

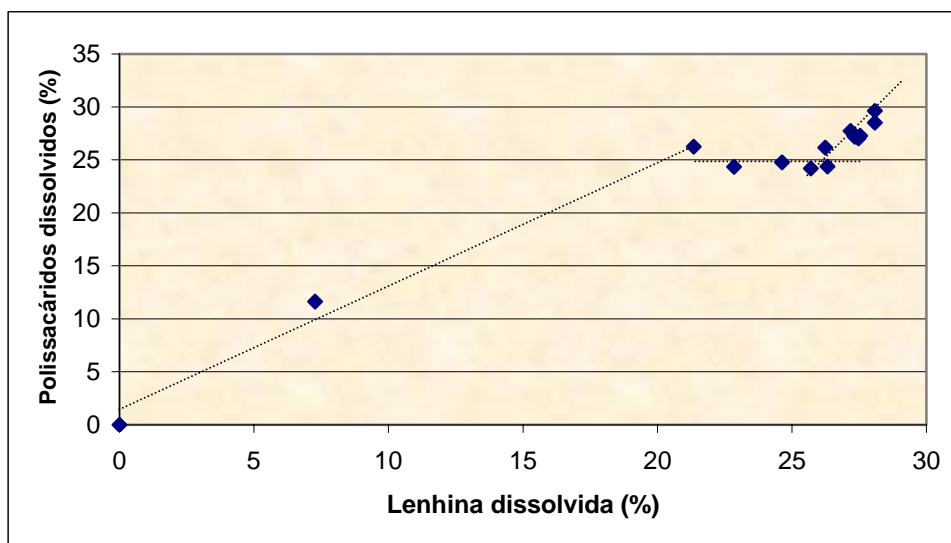
Lrp = lenhina remanescente (% sobre a madeira)

Os valores destes parâmetros referentes a cada cozimento estão compilados na tabela III.VI.

Tabela III.VI - Caracterização do teor de polissacáridos dissolvidos nos diferentes cozimentos.

| Cozimentos | $\eta_T$ (%) | Lrp (%) | TPR (%) | TPD (%) |
|------------|--------------|---------|---------|---------|
| BR100      | 80,3         | 22,20   | 57,10   | 11,63   |
| BR400      | 50,6         | 8,12    | 42,48   | 26,25   |
| BR600      | 51,0         | 6,62    | 44,38   | 24,35   |
| BR800      | 48,8         | 4,84    | 43,96   | 24,77   |
| BR1000     | 48,3         | 3,76    | 44,54   | 24,19   |
| BR1200     | 47,5         | 3,15    | 44,35   | 24,38   |
| BR1400     | 45,8         | 3,23    | 42,57   | 26,16   |
| BR1800     | 43,3         | 2,29    | 41,01   | 27,72   |
| BR2000     | 43,6         | 2,13    | 41,56   | 27,17   |
| BR2600     | 43,7         | 1,99    | 41,71   | 27,02   |
| BR3400     | 43,4         | 1,94    | 41,47   | 27,26   |
| BR5000     | 41,6         | 1,39    | 40,21   | 28,52   |
| BR8000     | 40,5         | 1,38    | 39,12   | 29,61   |

Na figura III.12 estabelece-se a relação entre as taxas de dissolução dos polissacáridos e da lenhina nos diferentes cozimentos, o que reflecte a selectividade do processo de deslenhificação.

Figura III.12 - Teor de polissacáridos dissolvidos *versus* teor de lenhina dissolvida nos vários cozimentos.

Pelo gráfico anterior verifica-se que a selectividade do cozimento é fraca na fase inicial da deslenhificação até se atingir o factor H de 100, já que até este ponto se perde 11,63% de polissacáridos e apenas 7,27% de lenhina. Assim, a taxa de dissolução dos polissacáridos foi, nesta fase, cerca de 1,6 vezes superior à taxa de dissolução da lenhina, facto resultante da dissolução das hemiceluloses, nomeadamente galactoglucomananas, a temperaturas próximas de 140°C.

Na fase principal de deslenhificação o cenário foi muito diferente, uma vez que até ao factor H de 1400, a dissolução dos polissacáridos foi de 26,16% enquanto que a dissolução da lenhina foi de 89,04%. Deste modo, verifica-se uma selectividade muito superior nesta fase (taxa de dissolução da lenhina 3,4 vezes superior à da dissolução dos polissacáridos), resultante da elevada velocidade de deslenhificação, acelerada pela elevação da temperatura (reação de 1ª ordem).

Na fase final de deslenhificação a dissolução da lenhina tornou-se mais difícil e a selectividade diminuiu, ocorrendo uma perda elevada de polissacáridos, sobretudo celulose.

Os cozimentos foram também caracterizados através dos licores negros, em termos de pH final (tabela III.VII) e do teor de álcali residual (figura III.13).

Tabela III.VII - Caracterização dos diferentes licores negros.

| Cozimentos | pH final | Álcali residual (g/L) |
|------------|----------|-----------------------|
| BR100      | 13,80    | —                     |
| BR400      | 13,36    | 20,37                 |
| BR600      | 13,33    | 10,88                 |
| BR800      | 13,76    | 12,28                 |
| BR1000     | 13,35    | 11,38                 |
| BR1200     | 13,86    | 14,49                 |
| BR1400     | 13,38    | 6,59                  |
| BR1800     | 12,66    | 3,43                  |
| BR2000     | 12,64    | 3,98                  |
| BR2600     | 12,68    | 2,94                  |
| BR3400     | 12,27    | 2,78                  |
| BR5000     | 12,67    | 3,49                  |
| BR8000     | 10,21    | 0,73                  |

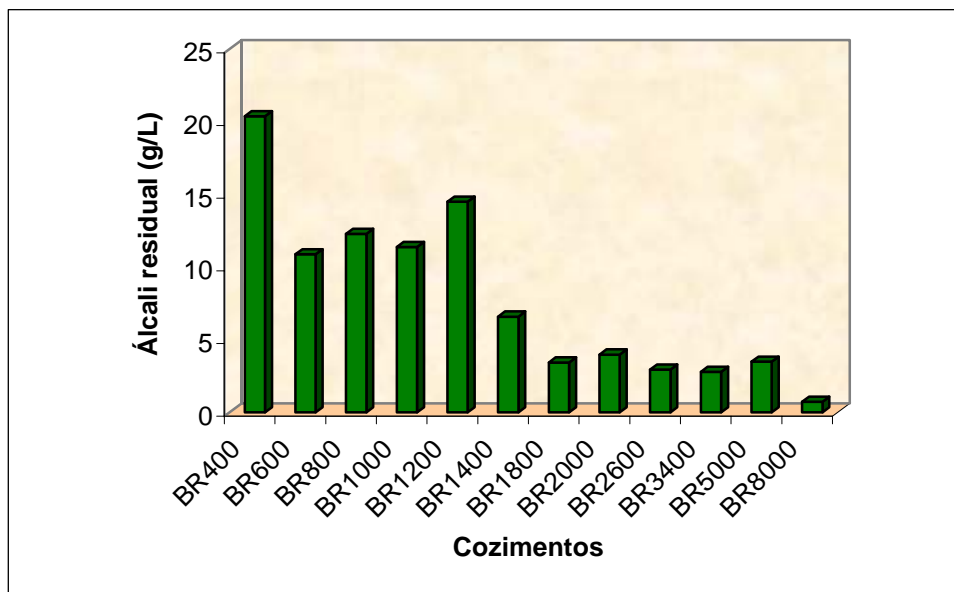


Figura III.13 - Álcali residual dos licores negros.

Verifica-se que o teor de álcali residual diminuiu progressivamente sendo mais acentuada a diminuição na fase de deslenhificação inicial e início da deslenhificação principal. Nestas fases iniciais ocorreu a dissolução dos compostos extractáveis seguida de reacções de saponificação e ocorreu também a dissolução de um teor apreciável de polissacáridos com formação de grupos ácido. Estas reacções concorreram para o consumo de grande parte da carga alcalina. Quando se atingiu o factor H de 1400-1800 e se fez a transição para a deslenhificação final, o pH do licor negro era superior a 13 e o conteúdo de álcali residual estava compreendido no intervalo de 5-15g/L, considerado aceitável para não causar excessivas reacções de recondensação da lenhina (Gullichsen, 2000). Podemos verificar que, no limite máximo que pretendemos atingir em termos de deslenhificação, o teor de base residual está muito abaixo dos limites aceitáveis para a finalização dos cozimentos kraft.

Os nossos objectivos iniciais de produzir pastas com índices Kappa de 100, 80, 50, 30 e 20, suficientemente espaçados para permitirem a observação de diferenças na estrutura das respectivas lenhinas, conduziram-nos, assim, à obtenção de uma madeira parcialmente deslenhificada em fase de deslenhificação inicial (BR100), três pastas obtidas em plena fase de deslenhificação principal (BR400, BR600 e BR1000), uma pasta deslenhificada segundo os padrões usuais, obtida no início da deslenhificação final (BR1800) e por fim duas outras pastas muito deslenhificadas (BR5000 e BR8000) que classificamos, respectivamente, de



bastante e “exageradamente” deslenhificadas, por terem sido obtidas em fases muito adiantadas e tardias da deslenhificação final.

### 3.3 - Caracterização das pastas cruas

#### 3.3.1 - Caracterização química

As pastas cruas foram caracterizadas em termos do grau de deslenhificação alcançado e dos respectivos teores em lenhina residual, através da determinação do índice Kappa. Foram ainda caracterizadas em termos da degradação sofrida pelos polissacáridos durante o processo, através da determinação das respectivas viscosidades intrínsecas e cálculo do grau de polimerização da celulose. As análises e os cálculos realizaram-se conforme o que foi descrito em II.2.4.2 e II.2.4.3. Os resultados obtidos estão compilados na tabela III.VIII e nos gráficos das figuras III.14 e III.15.

Tabela III.VIII - Caracterização química das pastas cruas obtidas com diferentes níveis de deslenhificação.

| Pastas | I.K. | Viscosidade intrínseca (cm <sup>3</sup> /g) |
|--------|------|---|
| BR100  | a)   | a)  |
| BR400  | 107  | 720,0                                       |
| BR600  | 86,5 | 905,8                                       |
| BR1000 | 51,9 | 1052,4                                      |
| BR1800 | 35,3 | 941,8                                       |
| BR5000 | 22,3 | 810,0                                       |
| BR8000 | 22,7 | 647,6                                       |

a) Valores não determinados por não se ter obtido pasta, em virtude do escasso tempo de cozimento.

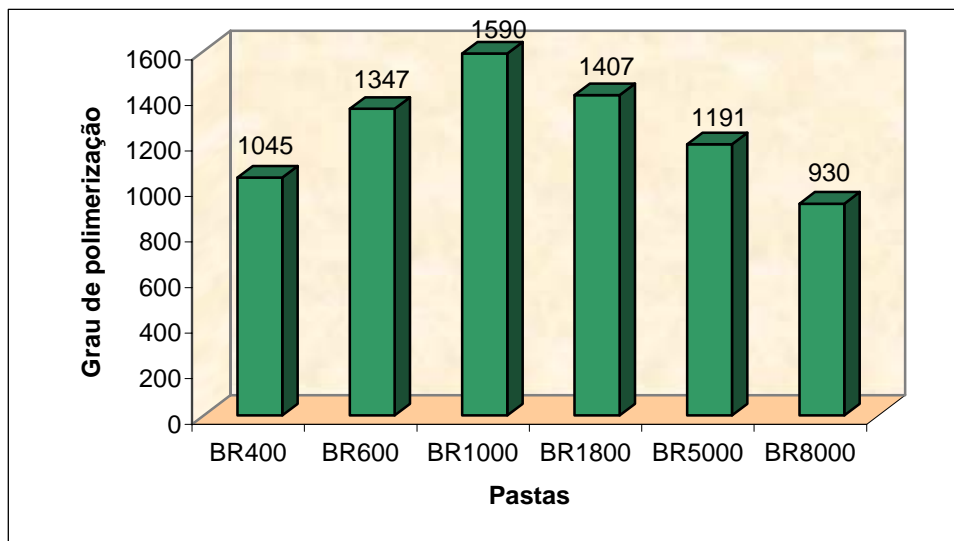


Figura III.14 - Evolução do grau de polimerização da celulose das pastas obtidas ao longo do processo de deslenhificação.

Verifica-se que as pastas menos deslenhificadas apresentam uma viscosidade intrínseca e, por consequência, um grau de polimerização da celulose inferior ao das pastas BR1000 e BR1800. Tal deve-se, possivelmente, ao facto destas fibras terem sofrido uma forte acção mecânica posterior ao cozimento, indispensável para a sua individualização, uma vez que os curtos períodos de cozimento não permitiram a solubilização de toda a lenhina da lamela média e a eficaz separação das fibras. A acção de corte provocada pelo rotor do desintegrador deve ter estado na origem dos baixos valores obtidos.

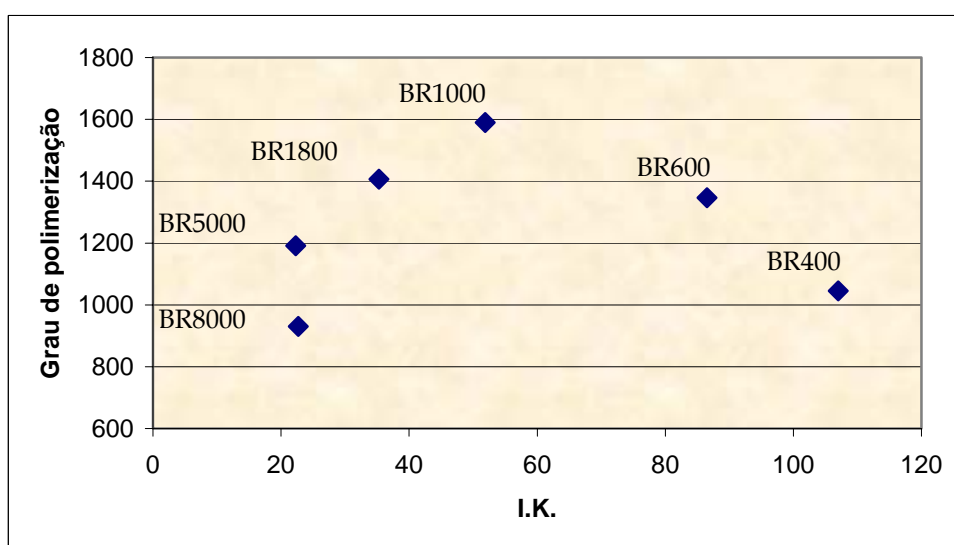


Figura III.15 - Selectividade do processo.

O gráfico da figura III.15 mostra-nos a relação entre a degradação sofrida pelos polissacáridos e os níveis de deslenhificação correspondentes, de onde se pode inferir a selectividade do processo. Observa-se nos dois gráficos anteriores que, no que diz respeito somente à degradação dos polissacáridos, seria preferível não avançar com a deslenhificação a partir do nível alcançado para a pasta BR1000, uma vez que ela regista o valor mais elevado de grau de polimerização da celulose e, por isso, uma menor degradação dos polissacáridos. Tal resultado deve-se ao facto deste cozimento ter terminado ainda na fase de deslenhificação principal e, portanto, não ter originado uma forte hidrólise da celulose. No entanto, a deslenhificação máxima pretendida ainda não estava atingida, pelo que foi obrigatório prosseguir o cozimento, embora provocando alguma degradação da celulose e das hemiceluloses.

### 3.3.2 - Caracterização da cor

A utilização da cor na sociedade tornou-se um fenómeno comum nas últimas décadas e também a indústria papelreira foi significativamente afectada pela tendência de dar mais relevo ao aspecto e cor do seu produto final. Assim, a cor tem um significado funcional categórico no papel, uma vez que é usada para a identificação, para criar ou evitar atracção e para enfatizar as características distintivas entre papéis de uso geral e de embalagem (Scott e Abbott, 1995).

O estudo da cor que foi elaborado prende-se com este último aspecto de avaliação das diferenças de cor das folhas de papel obtidas a partir das pastas produzidas com diferentes níveis de deslenhificação.

A curva de reflectância espectral traduz a característica intrínseca do papel que é fisicamente responsável pela sua cor. Esta representa a fracção da radiação incidente que é reflectida pelo papel em cada comprimento de onda. A figura III.16 mostra a curva espectral de reflectância correspondente à pasta BR1800 que se considera como referência. Pela observação da figura verifica-se que esta curva corresponde a um papel na gama de cor do amarelo, uma vez que revela uma absorção selectiva na zona do azul. A curva corrobora bem as curvas típicas de um papel kraft produzido com pasta crua, como se pode ver na figura I.42, uma vez que reflecte pouco azul, embora evidencie um incremento da reflexão nos comprimentos de onda maiores, correspondentes ao verde, amarelo, laranja e vermelho (Johnson, 1996; Thompson, 1998).

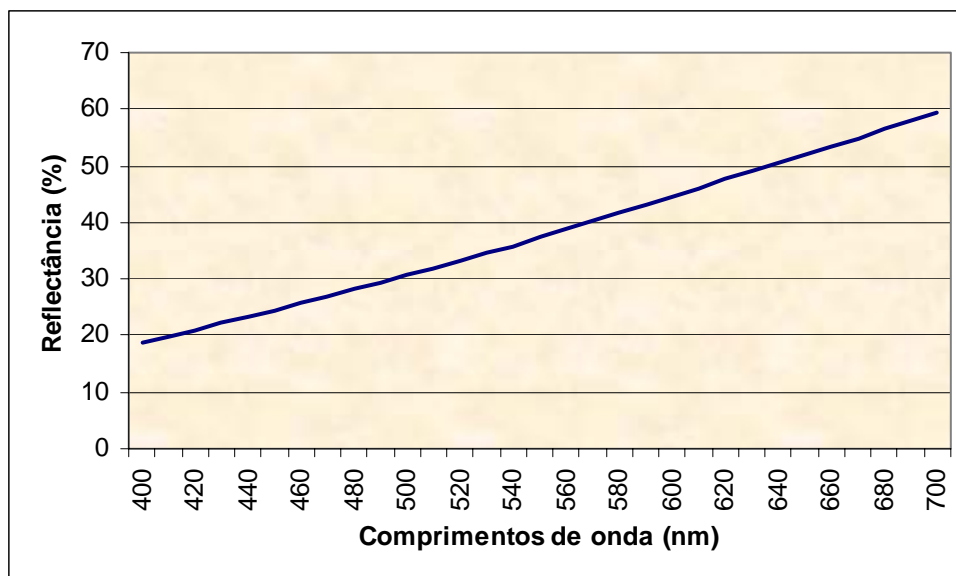


Figura III.16 - Curva espectral de reflectância da pasta BR1800.

A maioria dos comprimentos de onda reflectidos por este papel situam-se na zona verde e vermelha do espectro e as suas proporções relativas informam sobre o tipo de amarelo.

Na figura III.17 mostram-se as várias curvas espectrais de reflectância das diferentes pastas produzidas com diferentes níveis de deslenhificação.

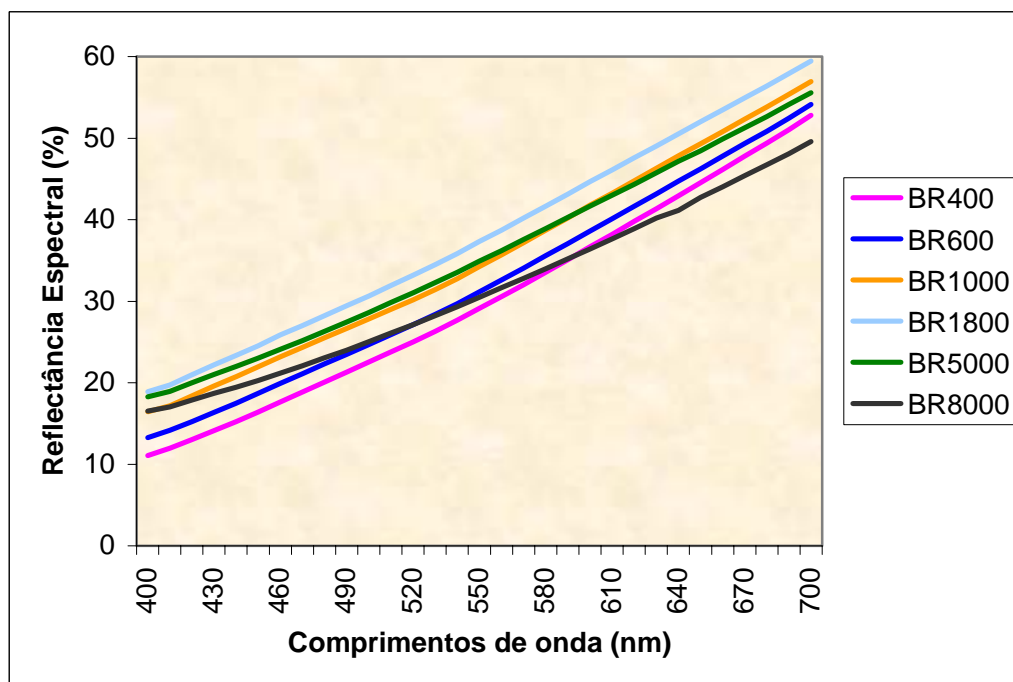


Figura III.17 - Curvas espectrais de reflectância das pastas com diferentes índices Kappa.

Pode verificar-se que as pastas obtidas com menores níveis de deslenhificação possuem reflectâncias espectrais menores do que a exibida pela pasta de referência (BR1800), mas todas do mesmo tipo, uma vez que as curvas (rosa, azul escura, laranja e azul clara) se podem considerar idênticas em perfil, parecendo apenas ter sofrido uma translação para níveis de reflectância sequencialmente mais elevados.

A partir deste patamar da deslenhificação, as pastas mais deslenhificadas já apresentam um perfil de reflectância diferente. Nota-se que existe uma diminuição global da reflectância, mas, para além disto, a absorção na zona do azul é mais elevada do que a exibida pela pasta de referência, ao passo que em comprimentos de onda superiores, a reflectância é proporcionalmente ainda menor. As pastas BR5000 e BR8000 absorvem mais azul e mais vermelho do que a pasta BR1800, apresentando por isso, uma cor amarela mais forte.

Em termos de relação entre o processo de deslenhificação e a reflectância espectral das pastas pode dizer-se que, até ao final da deslenhificação principal, a reflectância é sistematicamente incrementada e que na deslenhificação final a reflectância é diminuída, não havendo um decréscimo igual e sistemático para todos os comprimentos de onda do espectro visível.

Na figura III.18 mostra-se a diferença de reflectância entre a madeira de *Pinus pinaster* e a pasta de referência.

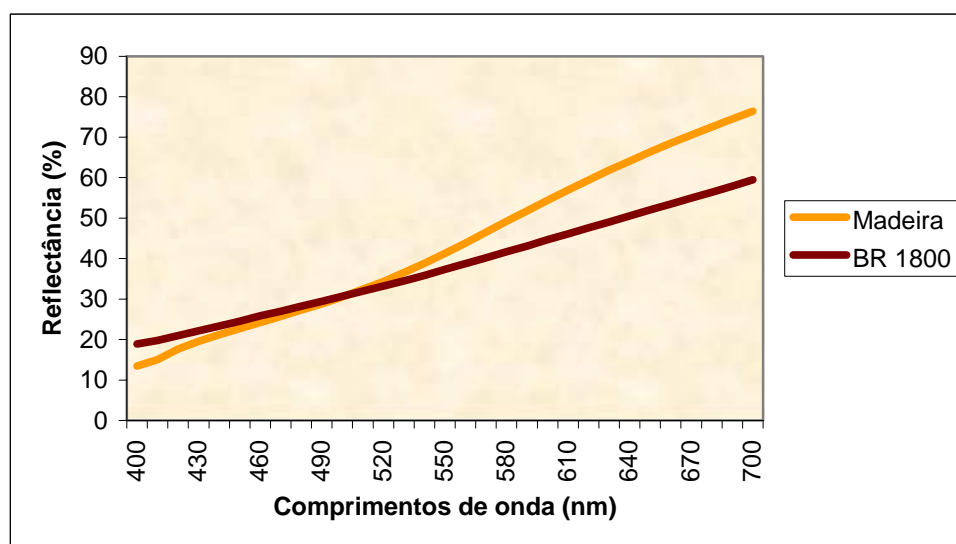


Figura III.18 - Comparação da reflectância espectral da madeira e da pasta.

Verifica-se que a madeira absorve mais na zona de menores comprimentos de onda (azul) e menos na zona dos maiores comprimentos de onda (laranja e vermelho). Comparando a capacidade de absorção nos dois extremos do espectro visível, é notória a maior importância relativa da absorção nos comprimentos de onda elevados. Assim, devido à absorção inferior na zona do laranja e vermelho, a madeira revela ao observador uma coloração mais azulada do que a pasta, traduzida por um maior grau de brancura ISO (*vide* figura III.5).

Esta comparação da reflectância espectral da madeira e da pasta mostra que, ao longo do espectro visível, estes dois materiais apresentam três zonas distintas no que respeita à absorção da radiação, a primeira entre 400 e 475 nm, a segunda entre 475 e 530 nm e a terceira acima de 530 nm.

Pode observar-se que, através do cozimento, foi possível a eliminação de grupos cromofóricos que absorvem na primeira zona de baixos comprimentos de onda. Para além disto, durante o cozimento, houve formação de grupos cromofóricos que absorvem na terceira zona identificada, correspondente a comprimentos de onda elevados. É possível que estes novos grupos cromofóricos tenham origem, pelo menos parcial, nas estruturas condensadas da lenhina que se vão acumulando na lenhina residual ao longo da deslenhificação. Estas estruturas já estão presentes na transição da fase de deslenhificação principal para a fase de deslenhificação final, à qual corresponde a pasta BR1800, conforme se irá demonstrar no ponto 3.5, sobretudo pelos métodos de oxidação pelo permanganato de potássio e RMN do  $^{13}\text{C}$ .

Apesar das curvas espectrais darem um perfil visual das superfícies coloridas e possibilitarem, deste modo, uma comparação entre elas, têm um uso limitado na especificação das respectivas cores, considerando-se mais prático definir a cor através de um conjunto de números que podem ser facilmente comunicados, designados por coordenadas de cor.

Neste trabalho utilizou-se como espaço de cor o sistema CIELAB, por ser o mais usado, obtendo-se directamente do espectrofotómetro as coordenadas de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . Os resultados obtidos para as amostras de pasta produzidas com diferentes níveis de deslenhificação mostram-se nas figuras III.19, III.20 e III.21.

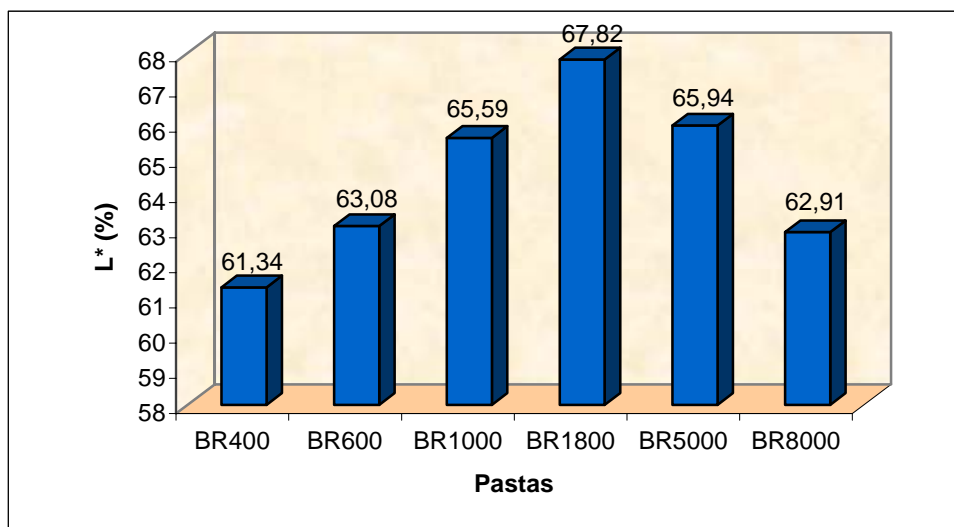


Figura III.19 - Variação da coordenada de cor L\* (intensidade de cor) ao longo da deslignificação.

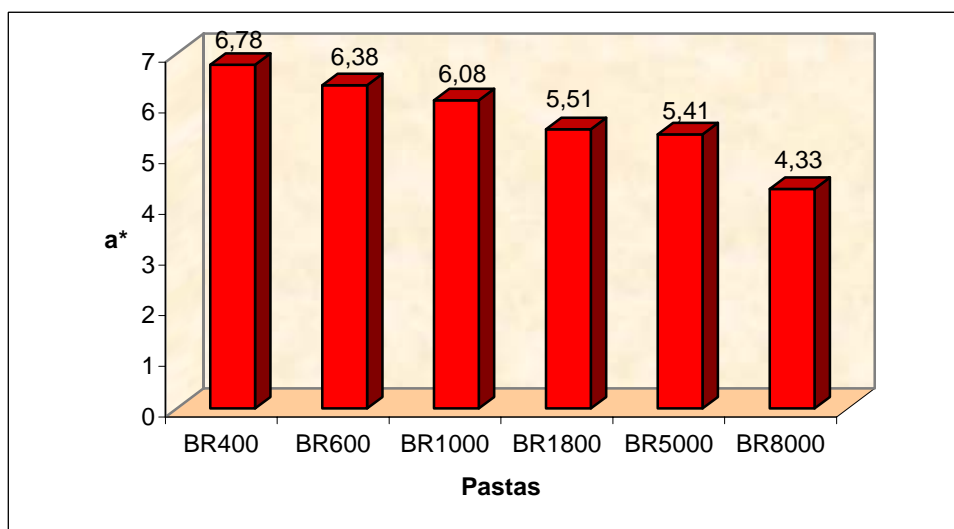


Figura III.20 - Variação da coordenada de cor a\* (vermelho) ao longo da deslignificação.

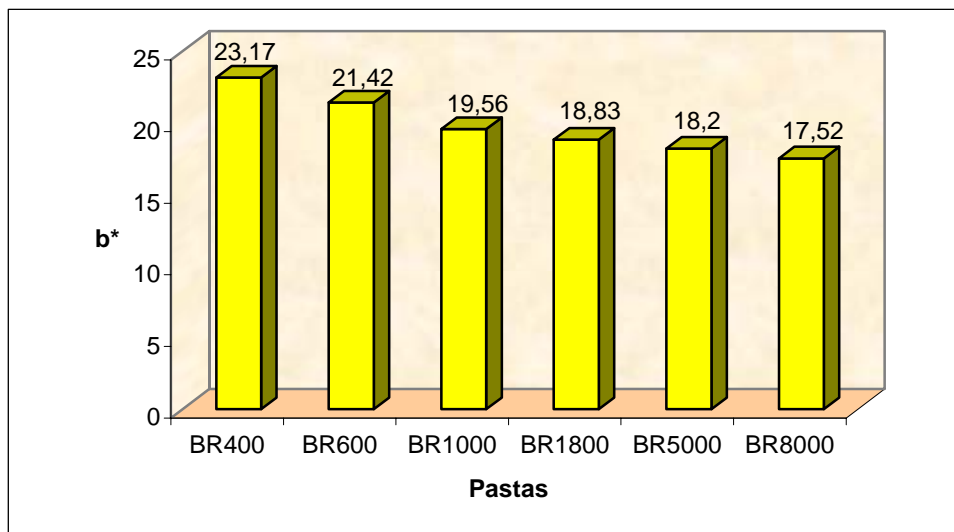


Figura III.21 - Variação da coordenada de cor  $b^*$  (amarelo) ao longo da deslenhificação.

Pela análise dos gráficos é possível verificar que todas as amostras são correspondentes a papéis amarelos, com valores da coordenada  $b$  positivos e elevados. Os valores são decrescentes à medida que se alcança maior deslenhificação, o que parece lógico em virtude da remoção da lenhina (pelo menos até BR5000).

Todas as amostras apresentam uma tendência para o vermelho, com valores da coordenada  $a$  positivos, mas em termos absolutos menores do que os exibidos para a coordenada  $b$ . Essa tendência é também decrescente ao longo da evolução do cozimento, pela mesma razão apontada para a coordenada de cor  $b$ .

No que diz respeito à intensidade da cor, ou seja, à noção de claro/escuro, pode observar-se que a pasta mais clara é a pasta BR1800. Verifica-se que, tal como havíamos visto para a reflectância espectral, à medida que se desenvolve a deslenhificação a pasta vai-se tornando mais clara até ao final da deslenhificação principal/início da deslenhificação final, escurecendo se se prolongar esta última. Uma das explicações para este facto pode ser a intensificação das reacções de condensação da lenhina que ocorrem nos estádios finais do cozimento, conducente a alterações da estrutura da lenhina residual da pasta (Pu *et al.*, 2001; Argyropoulos *et al.*, 1999) como se confirmará posteriormente na análise estrutural das lenhinas residuais isoladas das várias pastas.

Sendo progressivamente decrescentes, ao longo de todo o processo da deslenhificação, os “estados” de amarelo e de vermelho, cuja combinação cria o tom castanho, a origem da diminuição da reflectância espectral, verificada para os altos níveis de



deslenhificação, não pode dever-se a estas duas coordenadas de cor, mas antes ao parâmetro intensidade da cor ( $L^*$ ), cuja variação segue a tendência já observada para a reflectância espectral.

Pode observar-se na figura III.22 a relação entre a intensidade de cor e o teor de lenhina residual das pastas ao longo da deslenhificação.

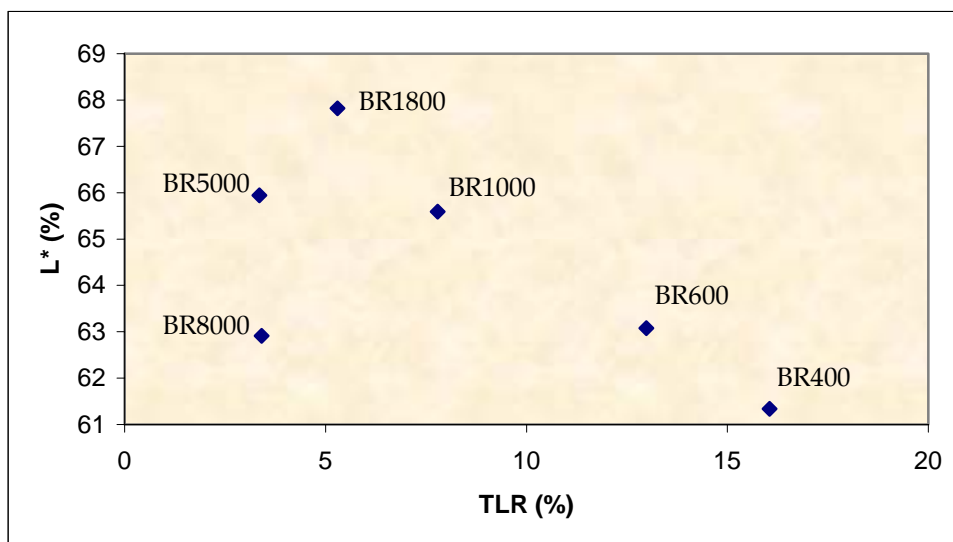


Figura III.22 - Relação entre a coordenada de cor  $L^*$  e a lenhina residual das pastas (% sobre pasta).

O aumento da intensidade da cor é bem visível durante o processo de deslenhificação até ao início da etapa de deslenhificação final (BR1800).

Foi possível estabelecer uma correlação significativa ( $R^2=0,99$ ) entre a coordenada de cor  $L^*$  e o teor de lenhina remanescente nas pastas após o processo de cozimento, de modo idêntico ao que outros autores reportaram no caso do branqueamento (Atik e Balaban, 2003). Esta correlação apresenta-se no gráfico da figura III.23.

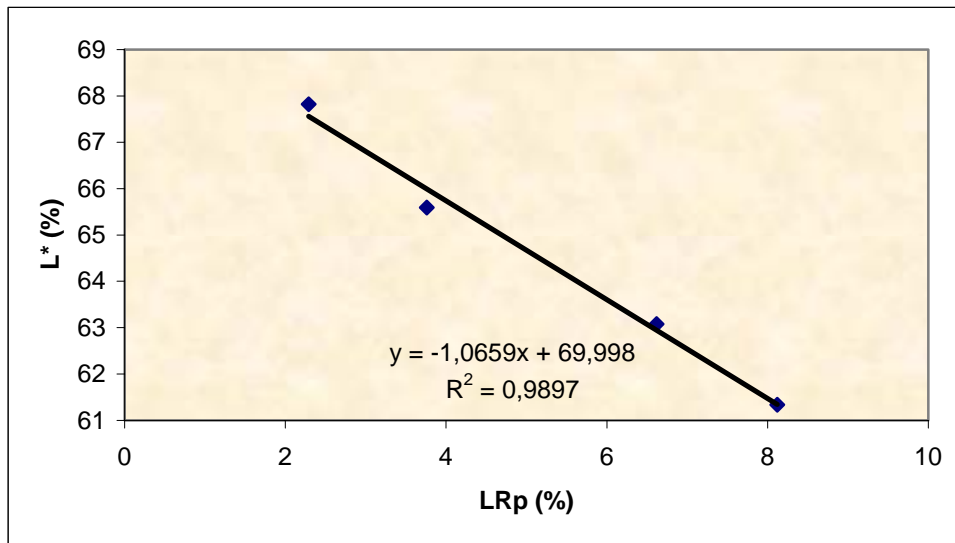


Figura III.23 - Relação entre a coordenada de cor L\* e a lenhina remanescente nas pastas (% sobre madeira).

A diferença de cor entre 2 amostras é, neste sistema, expressa pela diferença entre os valores  $a^*$ ,  $b^*$  e  $L^*$ , de acordo com as seguintes equações:

$$\Delta a^* = a^* \text{ amostra} - a^* \text{ referência} \quad (\text{Eq. III.VI})$$

$$\Delta b^* = b^* \text{ amostra} - b^* \text{ referência} \quad (\text{Eq. III.VII})$$

$$\Delta L^* = L^* \text{ amostra} - L^* \text{ referência} \quad (\text{Eq. II.VIII})$$

A medida da diferença de cor global entre as amostras é dada pela equação:

$$\Delta E^*_{ab} = \left( \Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} \right)^{0,5} \quad (\text{Eq. III.IX})$$

Em termos práticos de monitorização da qualidade, os espaços de cor uniformes permitem que a diferença global de cor ( $\Delta E^*_{ab}$ ) seja usada como critério para as medições de diferença de cor. Os critérios (Thompson, 1998) estão descritos na tabela III.IX.

Tabela III.IX – Critérios para apreciação da diferença global de cor no sistema CIELAB.

| Gama de valores de $\Delta E^*_{ab}$ | Apreciação   |
|--------------------------------------|--|
| 0,0 – 1,0                            | Diferença de cor imperceptível.                                      |
| 1,0 – 2,0                            | Diferenças mínimas, apenas detectáveis por observadores experientes. |
| 2,0 – 3,5                            | Diferenças médias, perceptíveis a observadores inexperientes.        |
| 3,5 – 5,0                            | Grande diferença de cor.   |
| > 5,0                                | Diferença de cor enorme.   |

Na tabela III.X apresentam-se os valores das coordenadas de cor para a madeira inicial e na tabela III.XI reportam-se os valores calculados da variação das coordenadas de cor relativas à madeira ao longo do processo de deslenhificação.

Tabela III.X – Coordenadas de cor para a madeira de *Pinus pinaster*.

| Coordenadas de cor | Valor |
|--------------------|-------|
| L*                 | 80,49 |
| a*                 | 3,29  |
| b*                 | 23,22 |

Tabela III.XI – Diferenças das coordenadas de cor entre a madeira e as pastas, ao longo do processo de deslenhificação.

| Pastas | $\Delta L^*$ | $\Delta a^*$ | $\Delta b^*$ | $\Delta E^*_{ab}$ |
|--------|--------------|--------------|--------------|-------------------|
| BR400  | -19,15       | 3,49         | -0,05        | 19,47             |
| BR600  | -17,41       | 3,09         | -1,8         | 17,77             |
| BR1000 | -14,9        | 2,79         | -3,66        | 15,59             |
| BR1800 | -12,67       | 2,22         | -4,39        | 13,59             |
| BR5000 | -14,55       | 2,11         | -5,02        | 15,54             |
| BR8000 | -17,58       | 1,04         | -5,7         | 18,51             |

Verifica-se que existe uma enorme diferença de cor entre a madeira e as várias pastas, qualquer que seja a fase da deslenhificação em que elas se situem, tal como seria de esperar em virtude das alterações químicas ocorridas na lenhina durante o processo kraft, reportadas desde há muito. A diferença é menor no caso da pasta produzida com a deslenhificação *standard* (BR1800), o que nos indica que, também por esta propriedade (cor da pasta), este será o ponto de deslenhificação ideal para interromper a deslenhificação. Esta indicação também é revelada no gráfico da figura III.24 que mostra a relação entre o índice Kappa das pastas e o parâmetro diferença global de cor. Sabendo que a cor de um dado material é dada pela sua constituição química, é necessário realizar uma análise estrutural da lenhina para tentar explicar quais as alterações químicas que estão na origem das alterações de cor detectadas e levantar hipóteses acerca dos possíveis cromóforos e/ou auxócromos presentes nas pastas mais escuras.

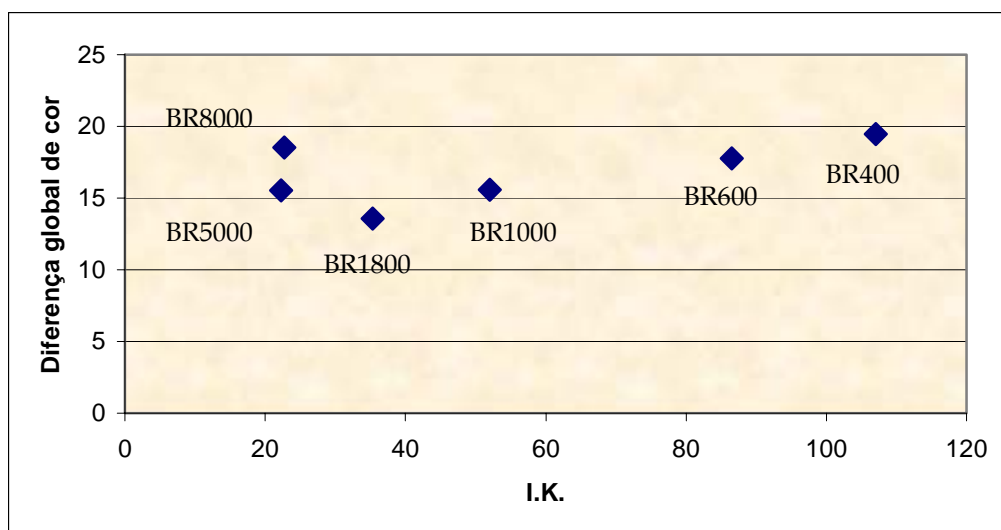


Figura III.24 - Relação entre a diferença global de cor ( $\Delta E^*_{ab}$ ) e o I.K. das pastas ao longo da deslenhificação.

No estudo da cor das pastas, para além da utilização das 3 coordenadas de cor do espaço CIELAB, optou-se por analisar também uma escala monodimensional. Escolheu-se como variável singular o grau de brancura ISO pela sua facilidade de interpretação e uso sistemático no sector papelero, quer em termos de produção, quer em termos de investigação. Como se trata de pastas não branqueadas, preferiu-se designar este parâmetro de reflectância medido a 457 nm, como factor de reflectância das pastas cruas.

Na tabela III.XII apresentam-se os valores do factor de reflectância de cada uma das pastas produzidas.

Tabela III.XII - Valores do factor de reflectância das pastas produzidas com diferentes níveis de deslenhificação.

| Pastas | Factor de reflectância (%) |
|--------|----------------------------|
| BR400  | 17,3                       |
| BR600  | 19,6                       |
| BR1000 | 22,8                       |
| BR1800 | 25,4                       |
| BR5000 | 23,8                       |
| BR8000 | 21,0                       |

O gráfico da figura III.25 mostra a evolução do factor de reflectância das pastas ao longo da deslenhificação.

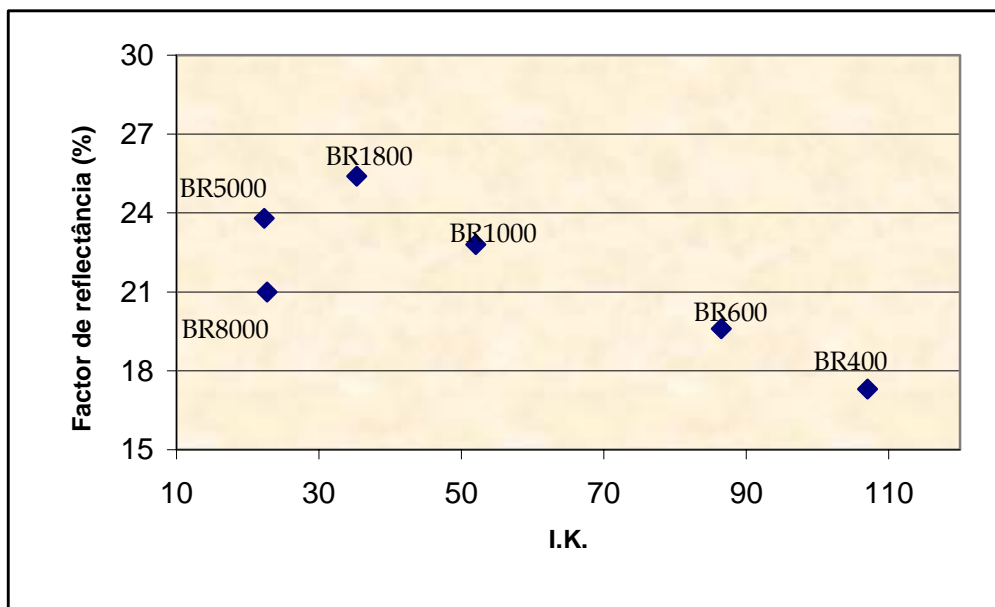


Figura III.25 - Factor de reflectância das pastas em função do grau de deslenhificação (I.K.).

A análise deste gráfico revela uma grande concordância de resultados com os já descritos na análise dos diferentes parâmetros descritivos da cor. Assim, como se esperava

pela análise das curvas espectrométricas, da coordenada de cor  $L^*$  e da relação entre a diferença global de cor e o índice Kappa, estes resultados mostram também um aumento no factor de reflectância ao longo da deslenhificação, excepto para o caso da pasta mais deslenhificada (à qual corresponde um índice Kappa de 22,3) que exhibe um factor de reflectância menor. Este comportamento sugere, mais uma vez, que a lenhina residual desta pasta tenha sofrido algumas alterações estruturais. É possível que possua, eventualmente, uma maior condensação, facto que pode ser responsável pela coloração mais forte da pasta.

Para além disto, a amostra obtida com um factor H superior (BR8000) mas com um índice Kappa semelhante à amostra BR5000 revela também esta tendência, possuindo um factor de reflectância ainda menor, o que parece estar na mesma linha da eventual superior condensação da lenhina residual. Este facto parece indicar que estas duas amostras contendo aproximadamente o mesmo teor de lenhina, embora obtidas com diferentes condições, podem ter lenhinas residuais com diferentes estruturas.

Verifica-se, através dos resultados obtidos, que existe uma correlação apreciável ( $R^2 = 0,95$ ) entre a intensidade de cor determinada pela coordenada  $L^*$  e o factor de reflectância ou grau de brancura ISO, como se apresenta na figura III.26.

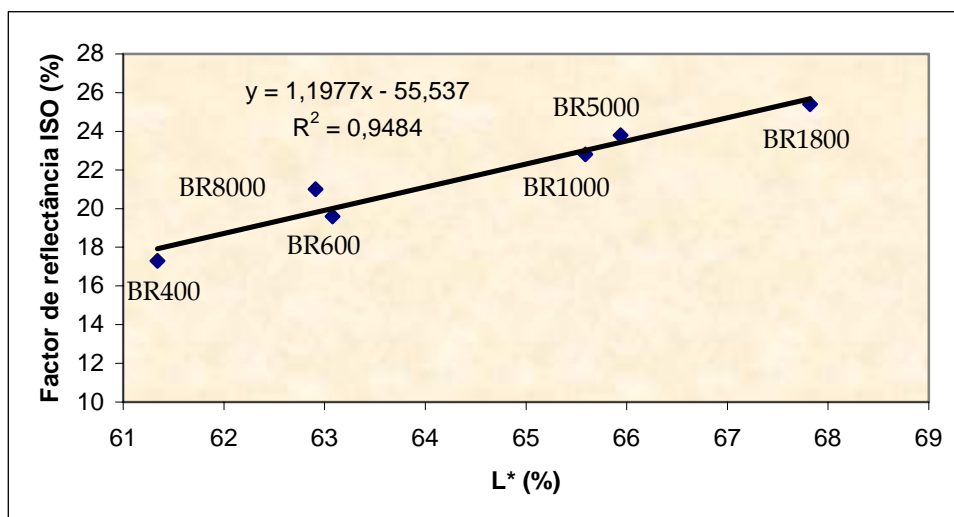


Figura III.26 - Correlação entre o factor de reflectância ISO e a intensidade de cor ( $L^*$ ) ao longo da deslenhificação.

### 3.4 – Isolamento da lenhina

As lenhinas residuais das pastas foram isoladas por hidrólise ácida em meio orgânico, como descrito em II.3.3. Obtiveram-se os rendimentos individuais que se apresentam na tabela III.XIII, o que nos conduziu a um rendimento médio de 48%, bastante aceitável, por ser ligeiramente superior aos apontados na literatura para este método, que se situam na gama dos 33-40% (Jääskeläinen *et al.*, 2003; Gellerstedt *et al.*, 1994) e muito semelhante ao valor de 50%, apontado para outros processos hidrolíticos modificados (Mortha *et al.*, 2002).

Tabela III.XIII – Rendimentos finais das hidrólises ácidas das pastas.

|                | LR400 | LR600 | LR1000 | LR1800 | LR5000 | LR8000 |
|----------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Rendimento (%) | 48,1  | 48,5  | 47,2   | 46,3   | 48,2   | 48,4   |

No caso do cozimento realizado com um factor H de 100, que não produziu uma pasta verdadeira, a lenhina residual foi extraída pelo mesmo método de hidrólise ácida, após lavagem, secagem e moagem das aparas incompletamente deslenhificadas. Nesta hidrólise obteve-se um rendimento de 34,9% que é relativamente inferior aos obtidos nas hidrólises das pastas. Este resultado pode dever-se à diferente acessibilidade da lenhina remanescente na serradura, quer a nível físico (uma vez que neste caso não há fibras individualizadas), quer a nível químico, porque a lenhina se encontra muito ligada aos polissacáridos, tal como acontece na lenhina nativa (Lawoko *et al.*, 2006).

As pastas hidrolisadas foram posteriormente analisadas em termos de índice Kappa, viscosidade intrínseca e grau de polimerização da celulose (tabela III.XIV).

Tabela III.XIV – Caracterização das pastas hidrolisadas; os resultados inscritos entre parêntesis referem-se aos valores obtidos antes da hidrólise.

| Pastas hidrolisadas | I.K.        | TLR (%)      | [ $\eta$ ] (cm <sup>3</sup> /g) | DP         |
|---------------------|-------------|--------------|---------------------------------|------------|
| BR400h              | 59,8 (107)  | 8,97 (16,05) | 204,6 (720,0)                   | 260 (1045) |
| BR600h              | 26,6 (86,5) | 3,99 (12,98) | 192,8 (905,8)                   | 243 (1347) |
| BR1000h             | 19,5 (51,9) | 2,93 (7,79)  | 189,5 (1052,4)                  | 239 (1590) |
| BR1800h             | 11,8 (35,3) | 1,77 (5,30)  | 168,8 (941,8)                   | 210 (1407) |
| BR5000h             | 8,3 (22,3)  | 1,25 (3,35)  | 145,4 (810,0)                   | 179 (1191) |
| BR8000h             | 10,0 (22,7) | 1,50 (3,41)  | 140,4 (647,6)                   | 172 (930)  |

Os valores de viscosidade obtidos mostram a elevada degradação sofrida pela fracção polissacarídica, que foi superior a 80% na maioria dos casos, e confirmam a percepção visual de que as pastas, após a hidrólise, possuem fibras extremamente enfraquecidas.

Os valores de índice Kappa e os teores de lenhina residual indicam que o processo hidrolítico, por si só, permite a remoção de um valor bastante mais elevado de lenhina, do que o indicado na tabela III.XIII para os rendimentos finais de hidrólise. A figura III.27 mostra que a hidrólise removeu uma quantidade de lenhina apenas inferior a 60% no caso da pasta BR400, talvez por se tratar de uma pasta muito pouco deslenhificada à partida, estando a lenhina menos acessível ao ataque hidrolítico do que no caso das outras pastas.

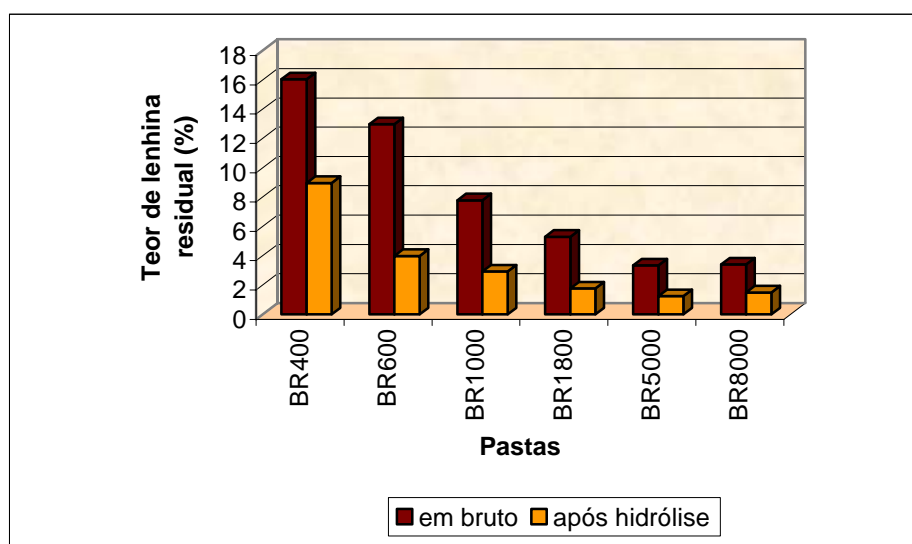


Figura III.27 - Teores de lenhina residual existentes na pastas antes e após hidrólise.

Calculando os rendimentos brutos do processo de hidrólise (tabela III.XV) e comparando-os com os rendimentos finais obtidos, verifica-se que ocorreu uma perda elevada de lenhina durante as operações posteriores à hidrólise, como sejam as ocorridas nas etapas de lavagem, purificação, secagem e moagem da lenhina isolada.

A análise desta tabela permite ainda verificar que, no caso da pasta BR8000, houve mais dificuldade em hidrolisar a lenhina, talvez devido a alterações estruturais que possua e que dificultem a hidrólise ácida, como por exemplo o seu grau de condensação. No entanto, como o rendimento final da hidrólise foi semelhante ao das outras pastas, é possível que se tenham verificado perdas menores na manipulação final desta amostra.



Tabela III.XV – Rendimentos brutos do processo de hidrólise.

|                      | LR400 | LR600 | LR1000 | LR1800 | LR5000 | LR8000 |
|----------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Rendimento bruto (%) | 44,1  | 69,3  | 62,4   | 66,6   | 62,7   | 56,0   |

As lenhinas dissolvidas foram isoladas por precipitação a partir dos licores negros em meio ácido, como descrito em II.3.2.

Foi preparada uma lenhina MWL para permitir obter uma amostra de referência para os estudos de análise estrutural. Fizeram-se vários processos em paralelo usando a técnica descrita em II.3.1. No sentido de tornar essa referência o mais próxima possível das amostras, optou-se por submeter a amostra de MWL a um tratamento de hidrólise ácida em meio orgânico, igual ao realizado no isolamento da lenhina residual das pastas (*vide* II.3.1.4), obtendo-se a amostra MWLh. Com este procedimento pretendeu-se que as alterações introduzidas pelo processo hidrolítico afectassem, de igual modo, a amostra de referência e as amostras das pastas, possibilitando uma comparação correcta entre elas. O rendimento da hidrólise da MWL foi de 70,1%.

### 3.5 – Caracterização estrutural das lenhinas

#### 3.5.1 - Análise elementar

Os resultados da análise elementar das diferentes amostras de lenhina residual das pastas produzidas com diferentes níveis de deslenhificação apresentam-se na figura III.28.

O gráfico desta figura mostra valores de carbono, oxigénio e hidrogénio muito semelhantes para todas as lenhinas residuais estudadas. No entanto, é possível detectar que a lenhina LR400 possui um teor de carbono ligeiramente inferior ao das outras lenhinas. Possui um correspondente valor mais elevado de oxigénio, quando se compara com as outras lenhinas pertencentes a pastas mais deslenhificadas.

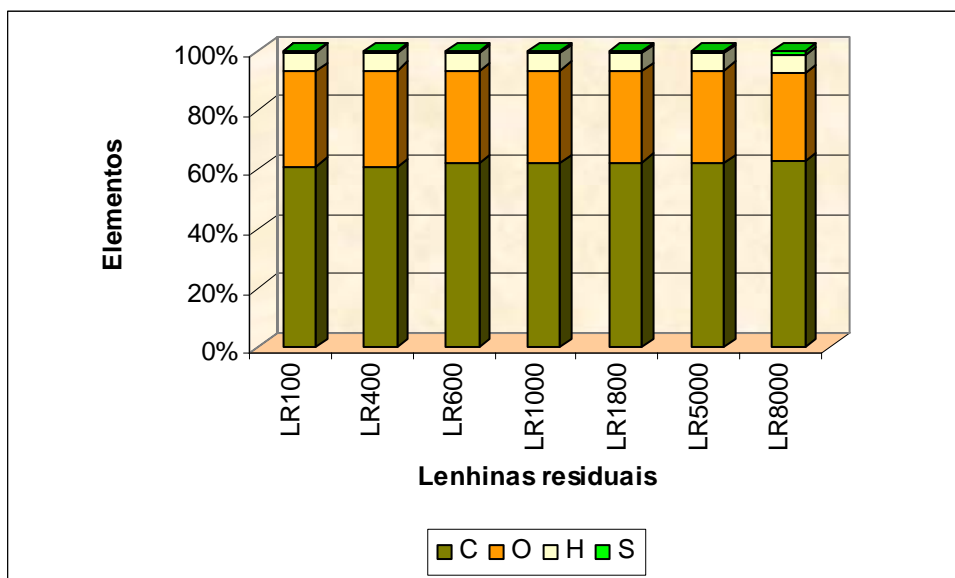


Figura III.28 - Análise elementar das lenhinas residuais das pastas com diferentes níveis de deslenhificação.

Por outro lado, a lenhina residual da pasta obtida com o maior factor H (LR8000), apesar de pertencer a uma pasta com o mesmo nível de deslenhificação que a pasta BR5000, apresenta um conteúdo em carbono mais elevado e, bem assim, um correspondente decréscimo do teor de oxigénio.

Estes factos parecem indicar a existência de um maior número de reacções de condensação da lenhina para níveis mais elevados de deslenhificação (Jiang e Argyropoulos, 1999). Estas lenhinas residuais apresentam teores muito baixos de enxofre, numa gama entre 0,5 e 1,3%, bastante inferiores aos determinados para as lenhinas dissolvidas.

Os resultados obtidos para a quantificação do azoto revelam valores ínfimos deste elemento, sempre inferiores a 0,3%, quer para o caso das lenhinas residuais, quer para o caso das lenhinas dissolvidas, característicos de um isolamento das lenhinas por hidrólise ácida, uma vez que, se a hidrólise fosse do tipo enzimático, a contaminação proteica incrementaria muito os valores do conteúdo em azoto (Marlin *et al.*, 2005; Duarte *et al.*, 2000).

Os resultados da análise elementar das lenhinas dissolvidas apresentam-se na figura III.29.

Verifica-se que estas lenhinas kraft possuem um teor mais elevado de enxofre do que as correspondentes lenhinas residuais, em virtude dos processos de deslenhificação e de isolamento a partir do licor negro (Gierer, 1981). O teor de enxofre é ainda mais elevado no

caso da LD100, obtida numa fase muito inicial da deslenhificação em que ainda é máxima a concentração de sulfureto de sódio e acentuado o envolvimento dos aniões SH<sup>-</sup> (Niemelä e Ulmgren, 2002).

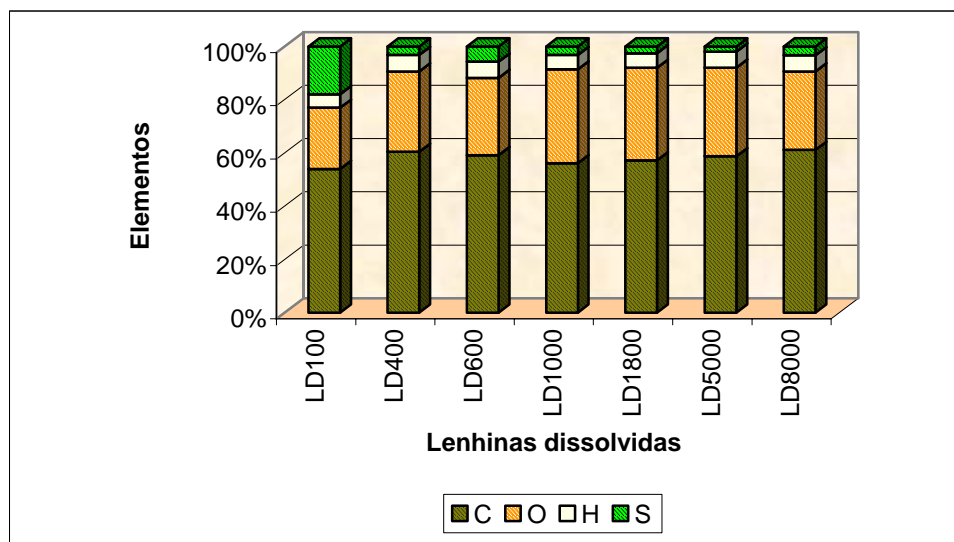


Figura III.29 - Análise elementar das lenhinas dissolvidas das pastas com diferentes níveis de deslenhificação.

As lenhinas dissolvidas, tal como as lenhinas residuais, também registam um aumento do teor de carbono na etapa de deslenhificação final e conseqüentemente uma diminuição do teor de oxigénio, correspondentes a uma possível condensação mais elevada da lenhina. Nas lenhinas LD5000 e LD8000 este facto é ainda mais evidente do que nas correspondentes LR5000 e LR8000, talvez devido ao facto de terem sofrido uma maior modificação estrutural, por se tratar de lenhinas kraft (Ibarra *et al.*, 2005). Podem constatar-se essas modificações mais intensas nas análises futuras, nomeadamente por espectroscopia de RMN do <sup>13</sup>C.

### 3.5.2 - Teor de açúcares residuais nas amostras de lenhinas

No sentido de avaliar a contaminação polissacarídica das amostras de lenhina isoladas determinou-se o respectivo teor de açúcares residuais por HPLC, conforme descrito em II.3.5. Foram analisadas também as amostras de lenhina MWL e lenhina MWLh. Os

resultados quantitativos obtidos na análise, em percentagem relativamente à quantidade total de lenhina, estão compilados na tabela III.XVI.

Tabela III.XVI - Conteúdo de açúcares residuais das amostras de lenhina residual.

| Amostras | Glucose (%) | Xilose (%) | Galactose (%) | Arabinose (%) | Manose (%) |
|----------|-------------|------------|---------------|---------------|------------|
| LR100    | 1,30        | 0,68       | 0,58          | 0,20          | 0,15       |
| LR400    | 0,14        | 0,12       | 0,22          | 0,06          | 0,09       |
| LR600    | 0,14        | 0,13       | 0,22          | 0,06          | 0,11       |
| LR1000   | 0,13        | 0,21       | 0,34          | 0,09          | 0,11       |
| LR1800   | 0,17        | 0,23       | 0,21          | 0,08          | 0,14       |
| LR5000   | 0,37        | 0,43       | 0,15          | 0,26          | 0,34       |
| LR8000   | 0,28        | 0,36       | 0,08          | 0,05          | 0,15       |

A primeira ilação que podemos tirar da tabela anterior e da figura III.30 é a de que este método de isolamento das lenhinas residuais origina amostras muito puras no tocante à contaminação polissacarídica.

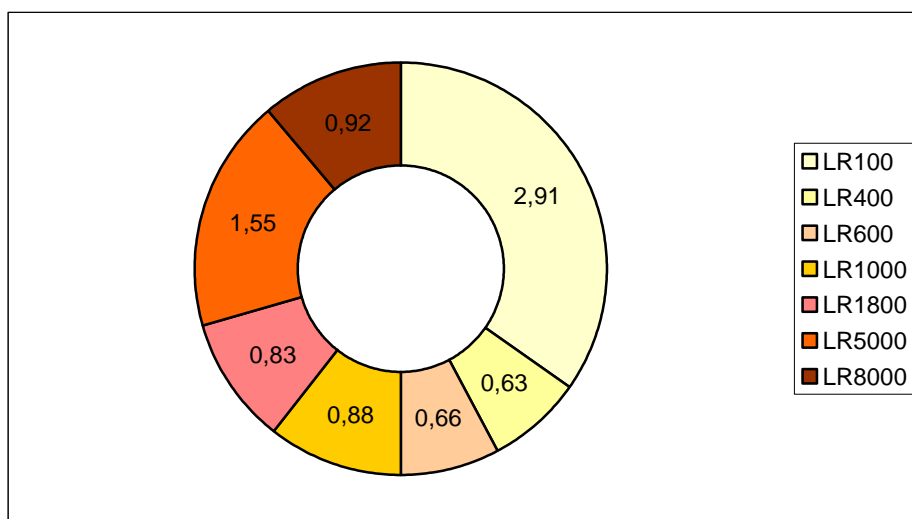


Figura III.30 - Total de açúcares residuais nas diferentes lenhinas residuais ao longo da deslenhificação (% da quantidade inicial de lenhina).

O mesmo se verificou com a amostra MWLh, onde o teor global de açúcares contaminantes é apenas de 3,7% em relação ao registado para a MWL, (figura III.31). O valor de 4,01% obtido para a lenhina MWL é considerado normal (Lawoko *et al.*, 2006) e mostra que existem alguns LCCs que são dissolvidos pelo dioxano (Browning, 1967b).

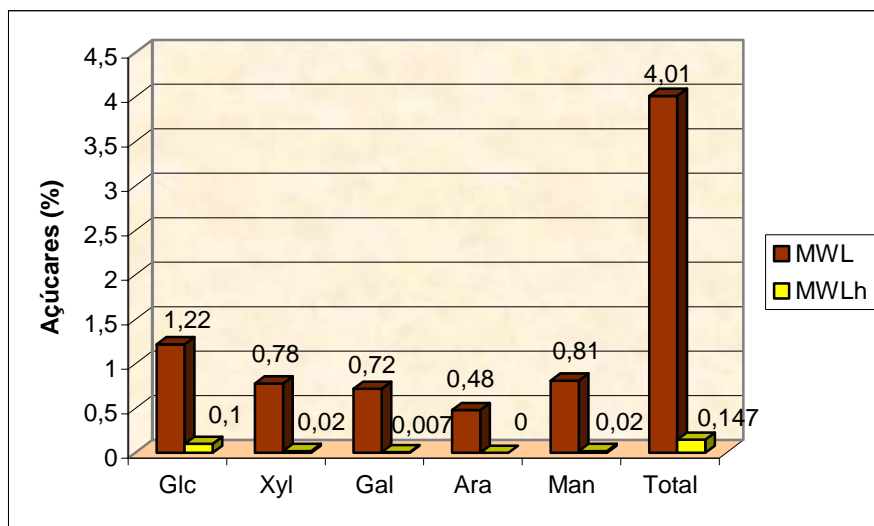


Figura III.31 - Comparação entre os teores de açúcares residuais da MWL original e da MWL após hidrólise ácida (MWLh).

O segundo aspecto que se pode realçar diz respeito à selectividade do processo de cozimento. À medida que a deslenhificação vai prosseguindo pode observar-se um aumento do total de açúcares que permanecem ligados à lenhina residual (figura III.32). Isto mostra que a selectividade do cozimento diminui ao longo do processo, sendo mais notório este facto nos níveis mais elevados de deslenhificação.

A amostra de lenhina LR100 mostra um comportamento diferente, provavelmente devido ao facto desta lenhina ser obtida numa fase inicial da deslenhificação, onde também se registou baixa selectividade (*vide* figura III.12) e possuir, conseqüentemente, mais ligações aos açúcares, o que está de acordo com os resultados encontrados para a lenhina nativa (MWL).

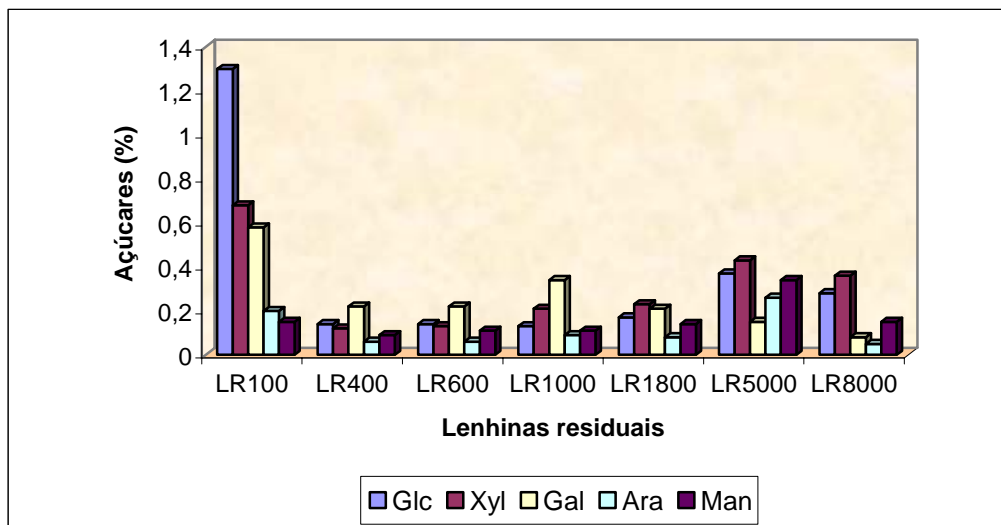


Figura III.32 - Açúcares das lenhinas residuais ao longo da deslenhificação.

No que diz respeito aos açúcares individuais e suas quantidades relativas, pode verificar-se que os resultados correspondem à natureza e teores esperados para as hemiceluloses de uma espécie resinosa, nomeadamente galactoglucomanas, arabinoglucuronoxilanas e arabinogalactanas (Alén, 2000). A quantidade relativa da xilose é, na maioria dos casos, superior à dos outros açúcares, o que pode indicar que as arabinoglucuronoxilanas são as hemiceluloses preferencialmente ligadas à lenhina. Relativamente aos teores de manose e glucose, descritos na literatura (Fengel e Wegener, 1989) como possuindo um rácio manose/glucose de 3/1, pode observar-se que, inesperadamente, os valores da manose são menores do que os correspondentes valores de glucose. Este facto pode ser explicado pela existência de ligações entre a celulose e a lenhina, como já foi anotado por outros autores (Lawoko *et al.*, 2004; Schwager *et al.*, 1994). Outros autores relataram a existência de ligações 1,3-glucana-lenhina existentes nas laricinanas, o que pode ser também responsável pela elevada quantidade de glucose ligada à lenhina (Laine e Tamminen, 2002). Estas razões podem também explicar o elevado teor de glucose ligada à amostra LR100.

Pode também verificar-se que o conteúdo de manose da MWL é significativamente mais elevado do que nas lenhinas residuais, mesmo no caso da amostra de lenhina proveniente da pasta menos deslenhificada (LR100). Esta ocorrência reflecte a reactividade superior das mananas em meio alcalino, o que dá origem a um menor conteúdo de manose nas lenhinas residuais.

O teor de açúcares das amostras de lenhina dissolvida é superior ao teor de açúcares das lenhinas residuais, como se pode observar na tabela III.XVII e no gráfico da figura III.33.

Tabela III.XVII - Conteúdo de açúcares residuais das amostras de lenhinas dissolvidas.

| Amostras | Glucose | Xilose | Galactose | Arabinose | Manose |
|----------|---------|--------|-----------|-----------|--------|
| LD100    | 0,15    | 0,92   | 0,41      | 0,38      | 0,14   |
| LD400    | 0,15    | 1,97   | 0,59      | 0,59      | 0      |
| LD600    | 0,11    | 1,99   | 0,71      | 0,70      | 0      |
| LD1000   | 0,14    | 2,50   | 0,76      | 0,77      | 0,14   |
| LD1800   | 0,21    | 2,02   | 0,87      | 0,68      | 0,14   |
| LD5000   | 0,09    | 0,60   | 0,45      | 0,19      | 0      |
| LD8000   | 0,14    | 0,60   | 0,76      | 0,18      | 0      |

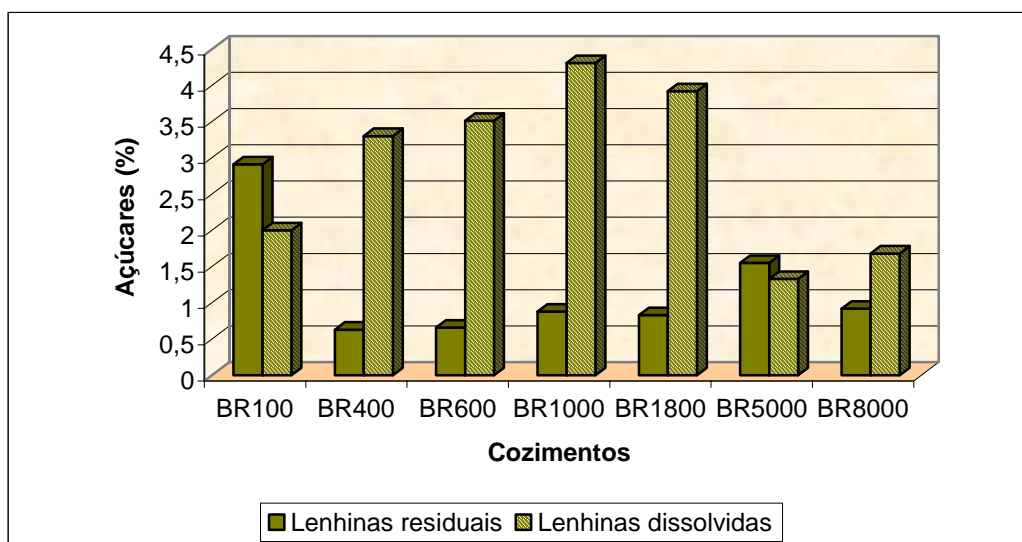


Figura III.33 - Conteúdo total de açúcares das amostras de lenhinas residuais e de lenhinas dissolvidas.

As amostras de lenhinas dissolvidas estão contaminadas predominantemente com xilose, galactose e arabinose como se pode ver na figura III.34.

Tal facto pode dever-se ao modo de quebra das ligações existentes entre a lenhina e as hemiceluloses ao longo do processo de deslenhificação.

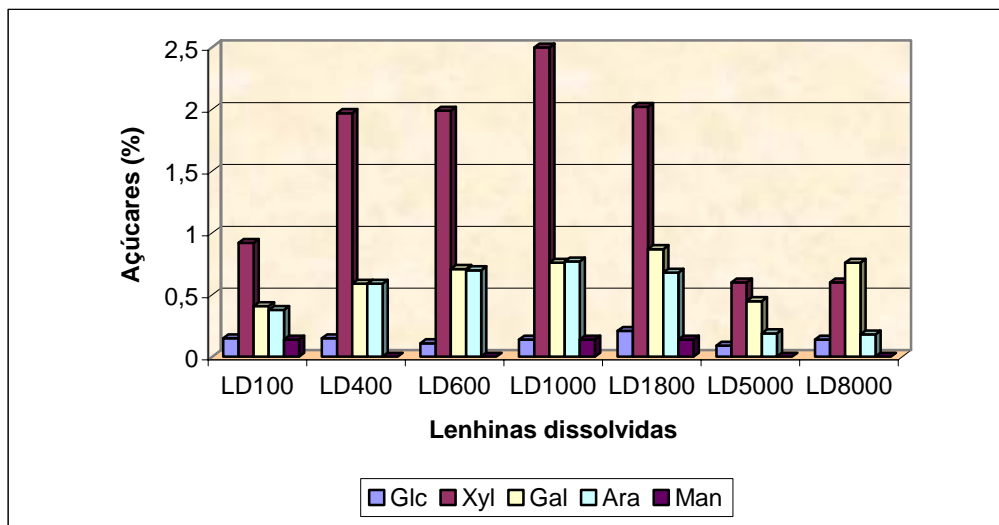


Figura III.34 - Conteúdo dos diferentes açúcares nas amostras de lenhinas dissolvidas.

Os teores encontrados de galactose parecem indicar que o corte da ligação entre a lenhina e as galactoglucomanas ocorre mais frequentemente ao nível da ligação galactose/manose, como se indica no esquema I da figura III.35, e não tanto ao nível da ligação lenhina/galactose.

Por outro lado, o complexo lenhina-arabinose-xilose parece ser menos sensível à hidrólise nas pontes lenhina-arabinose e arabinose-xilose, uma vez que a quantidade de xilose é relativamente elevada. Isto indica que a quebra ocorreu provavelmente ao longo da cadeia xilosídica, como se mostra no esquema II da figura III.35.

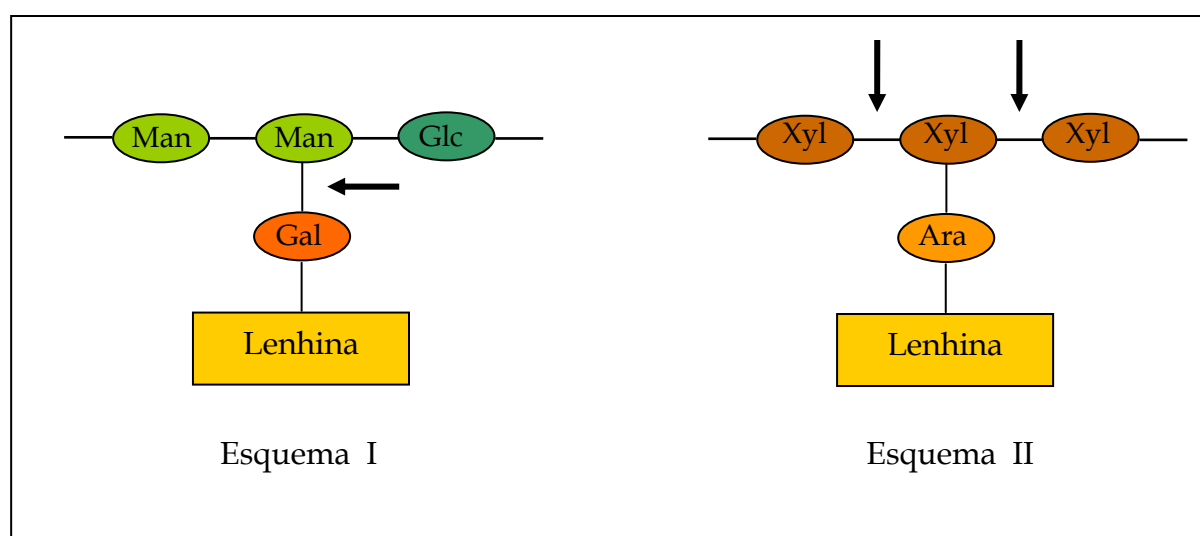


Figura III.35 - Locais selectivos na hidrólise dos LCCs durante a deslenhificação.



### 3.5.3 - Oxidação pelo permanganato de potássio

Antes da oxidação pelo permanganato as funções hidroxilo fenólicas livres existentes nas amostras de lenhina foram protegidas por alquilação com dimetilsulfato, de modo a evitar a respectiva oxidação. Os fragmentos resultantes dos processos de oxidação com permanganato de potássio e peróxido de hidrogénio foram derivatizadas antes da sua quantificação por GC-MS. Esta derivatização consistiu numa esterificação efectuada com diazometano, após a qual a mistura foi injectada no cromatógrafo gasoso e os diferentes produtos foram separados. O cromatograma obtido para a amostra de referência da lenhina nativa (MWL) apresenta-se na figura III.36.

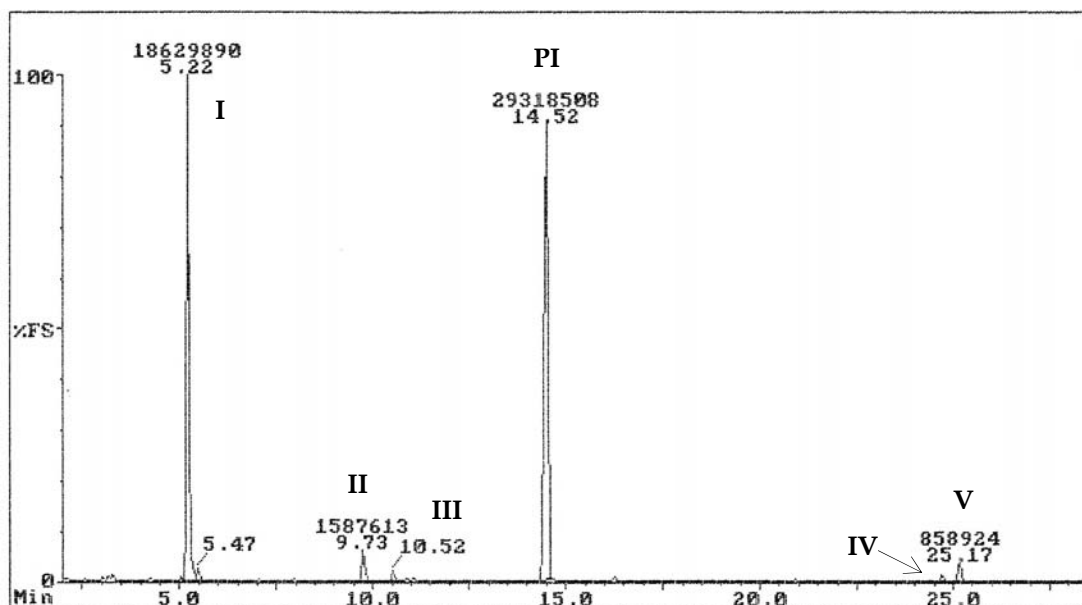


Figura III.36 - Cromatograma da separação dos produtos de oxidação pelo permanganato da amostra de MWL.

A partir dos cromatogramas obtidos para todas as amostras, identificaram-se os principais picos por espectrometria de massas. A estrutura química dos fragmentos maioritários detectados apresenta-se na figura III.37 - estruturas I a V. Estas estruturas revelaram a existência de dois tipos diferentes de moléculas. A primeira família é composta pelos grupos guaiacilo não condensados (estrutura I), que resultaram da degradação oxidativa dos grupos terminais ligados à cadeia macromolecular da lenhina através da cadeia propílica. O fragmento correspondente ao grupo hidroxifenilpropano foi detectado apenas em quantidades vestigiárias e somente em algumas amostras. A segunda família

(estruturas II a V) é constituída pelas estruturas que se denominam condensadas, ligadas à lenhina através das posições C<sub>5</sub> ou C<sub>6</sub>. Estas estruturas estão de acordo com o proposto por Gellerstedt (1992) para madeiras de resinosas. O grupo HPP, bem como o grupo S, são pouco abundantes na lenhina de madeiras de resinosas, razão provável para a sua fraca ou inexistente detecção nas nossas amostras, apesar de algumas referências à sua detecção existentes na literatura para outras espécies (Putz *et al.*, 2002, Bose *et al.*, 1999; Marques *et al.*, 1999; Bose *et al.*, 1998).

Executou-se a quantificação pelo método do padrão interno, usando o éster tetrametílico do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico. A estrutura do padrão interno (PI) apresenta-se também na figura III.37 - estrutura VI.

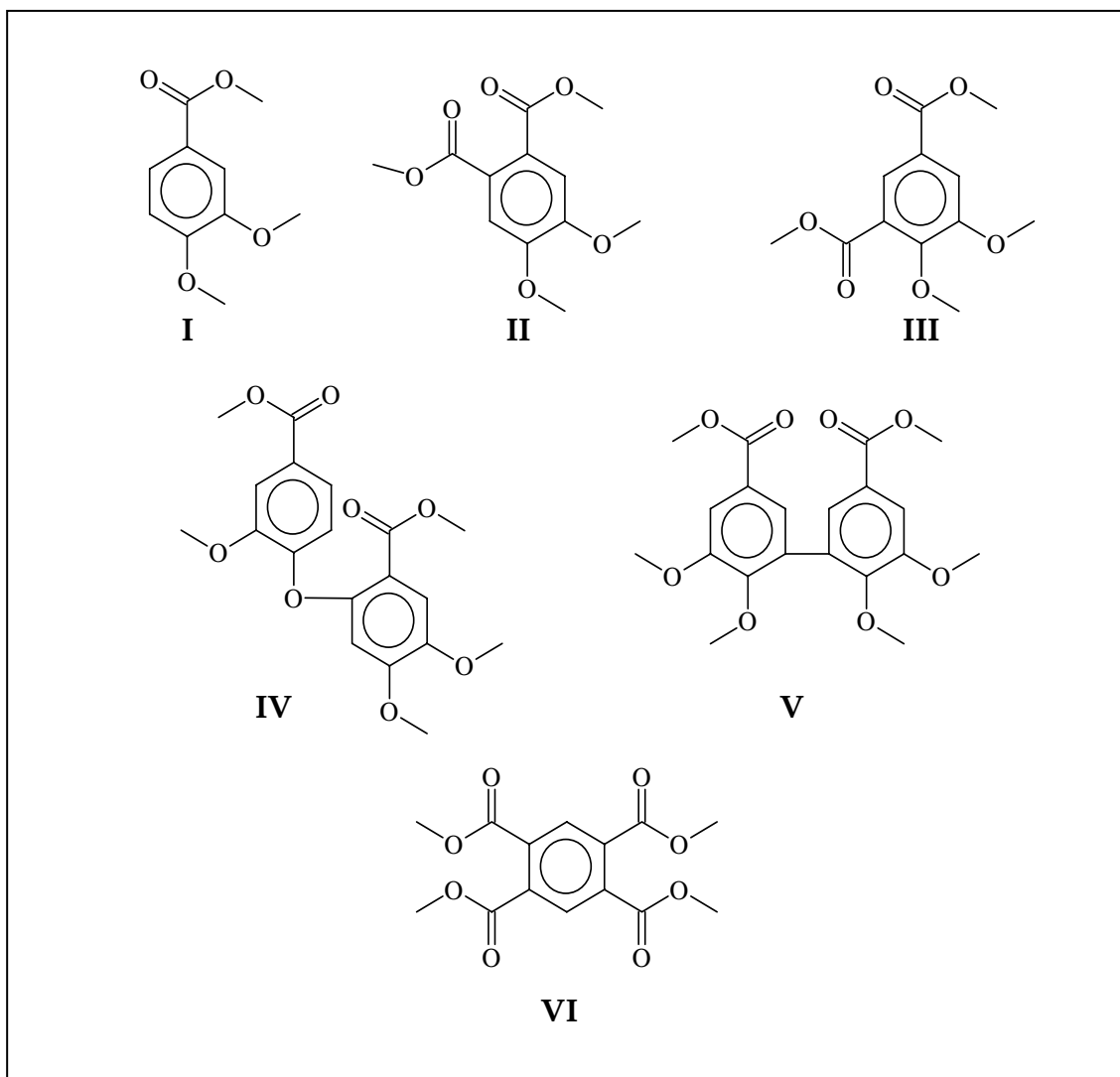


Figura III.37 - Esquemas das principais estruturas detectadas após oxidação pelo permanganato.

Na figura III.38 apresenta-se o espectro de massas da estrutura V resultante da oxidação pelo permanganato. Os principais fragmentos correspondentes a este éster e as respectivas massas estão identificados e compilados na tabela III.XVIII.

Tabela III.XVIII - Principais fragmentos de massa da estrutura V.

| m/z | Fragmento de massa                     | m/z | Fragmento de massa (cont.)             |
|-----|--|-----|--|
| 59  |  | 121 |  |
| 164 |  | 180 |  |
| 195 |  | 242 | $[ M - 3 CH_3 - 3 OCH_3 ]_+^{\bullet}$ |
| 268 | $[ M - 4 CH_3 - 2 OCH_3 ]_+^{\bullet}$ | 284 | $[ M - 5 CH_3 - OCH_3 ]_+^{\bullet}$   |
| 300 | $[ M - 6 CH_3 ]_+^{\bullet}$           | 315 | $[ M - 5 CH_3 ]_+^{\bullet}$           |
| 330 | $[ M - 4 CH_3 ]_+^{\bullet}$           | 345 | $[ M - 3 CH_3 ]_+^{\bullet}$           |
| 360 | $[ M - 2 CH_3 ]_+^{\bullet}$           | 375 | $[ M - CH_3 ]_+^{\bullet}$             |
| 390 |  | Ou  | $[ M ]_+^{\bullet}$                    |

Os resultados quantitativos da análise relativos às amostras de MWL e às lenhinas residuais apresentam-se na tabela III.XIX.

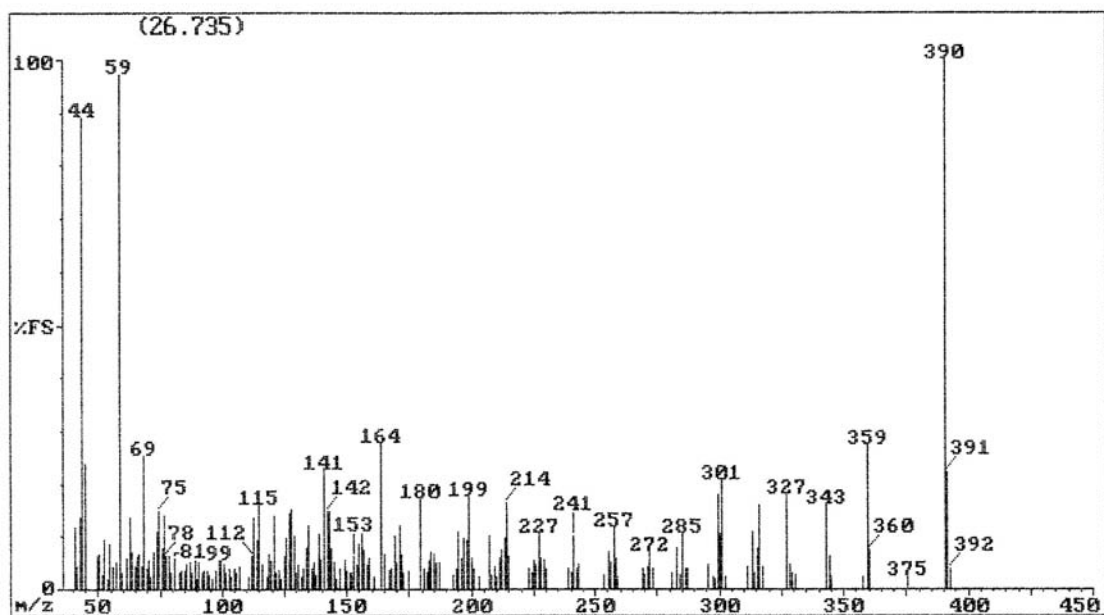


Figura III.38 - Espectro de massas da estrutura V.

Tabela III.XIX - Quantidade de fragmentos oxidados das lenhinas residuais, em percentagem relativamente à quantidade inicial das amostras de lenhina.

| Estruturas<br>Amostras | Teor de fragmentos de lenhina (%) |     |     |     |     |
|------------------------|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|
|                        | I                                 | II  | III | IV  | V   |
| MWL                    | 6,4                               | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 0,3 |
| MWLh                   | 9,8                               | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,1 |
| LR100                  | 10,0                              | 0,9 | 0,5 | 0,2 | 0,7 |
| LR400                  | 9,1                               | 3,8 | 1,1 | 1,1 | 2,4 |
| LR600                  | 9,3                               | 2,6 | 0,7 | 1,3 | 2,2 |
| LR1000                 | 9,6                               | 2,0 | 0,2 | 1,1 | 2,1 |
| LR1800                 | 10,5                              | 2,4 | 0,2 | 1,0 | 2,3 |
| LR5000                 | 5,3                               | 2,9 | 0,8 | 0,6 | 1,3 |
| LR8000                 | 6,5                               | 2,0 | 0,4 | 0,1 | 0,7 |

Os resultados mostram que os teores da estrutura não condensada I, que corresponde aos grupos terminais guaiacilo, aumentam na lenhina residual, relativamente ao valor exibido pela lenhina nativa (MWL). Este facto sugere a formação de novos grupos terminais

guaiacilo por quebra das ligações éter alquil-arílicas do tipo  $\alpha$ -O-4 e  $\beta$ -O-4, durante o processo de cozimento. No entanto, este fragmento também pode ser gerado pela oxidação dos dímeros do tipo  $\alpha$ -difenílmetano, provocada pelo permanganato de potássio, pelo que o seu valor não deve ser usado para quantificar absolutamente as unidades fenólicas não condensadas, mas apenas para avaliar a sua variação ao longo do processo (Lai *et al.*, 1999; Meguro *et al.*, 1998). O teor desta estrutura revelado pela MWLh, próximo dos teores encontrados para as lenhinas residuais, é provavelmente devido à hidrólise ácida das já referidas ligações éter.

As estruturas II a V, correspondentes às unidades condensadas da lenhina existem em maior quantidade nas lenhinas residuais do que na lenhina nativa (MWL e MWLh). Este aspecto pode ser logo avaliado qualitativamente a partir dos cromatogramas de separação dos fragmentos oxidados, como se exemplifica na figura III.39.

O aumento da frequência relativa das unidades condensadas pode dever-se, quer à formação de novas unidades condensadas durante o cozimento (por exemplo, a criação de ligações  $\alpha$ -5,  $\beta$ -6 ou 5-6), quer a uma maior resistência das unidades condensadas pré-existentes (4-O-5 ou 5-5') à hidrólise alcalina (Bose *et al.*, 1999).

Deve notar-se também que nas lenhinas residuais o teor da estrutura V, correspondente às unidades 5-5' é significativamente maior do que o teor da estrutura IV, correspondente às unidades 4-O-5. Este resultado pode dever-se ao facto de que as unidades 5-5', com ligações covalentes C—C entre anéis aromáticos sejam mais resistentes à degradação imposta pelas condições de cozimento kraft. Resultados similares já foram apresentados para madeira de outras espécies (Pinto *et al.*, 2002b).

A partir destes dados pode calcular-se a proporção de estruturas condensadas (estruturas II a V) relativamente à estrutura não condensada (estrutura I), designado por rácio C/nC. Estes valores são uma indicação do grau de condensação da lenhina e apresentam-se no gráfico da figura III.40.

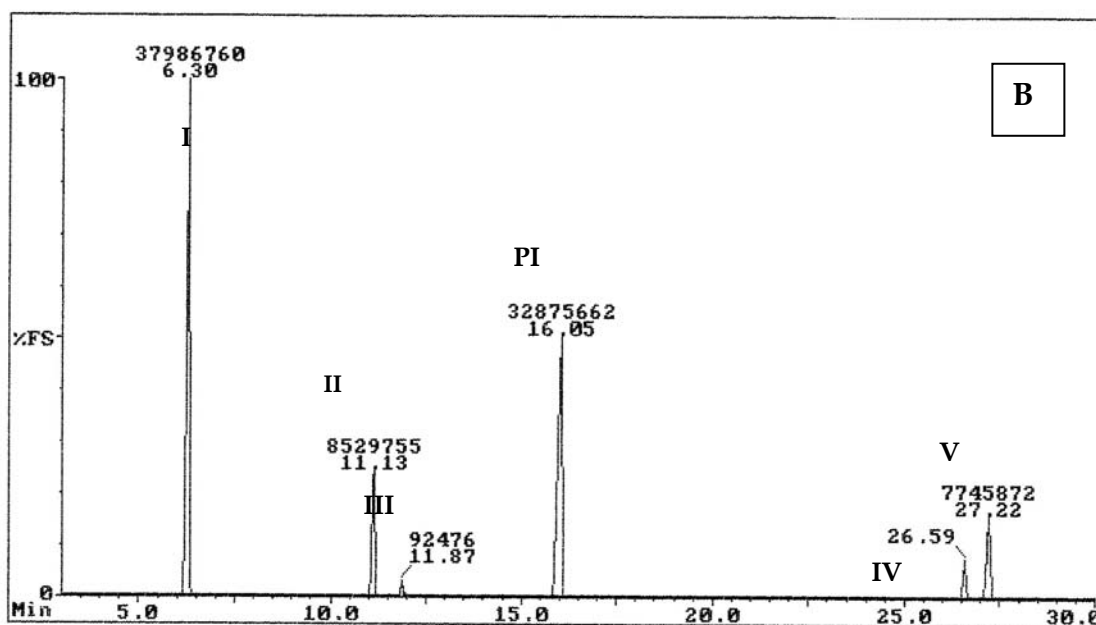
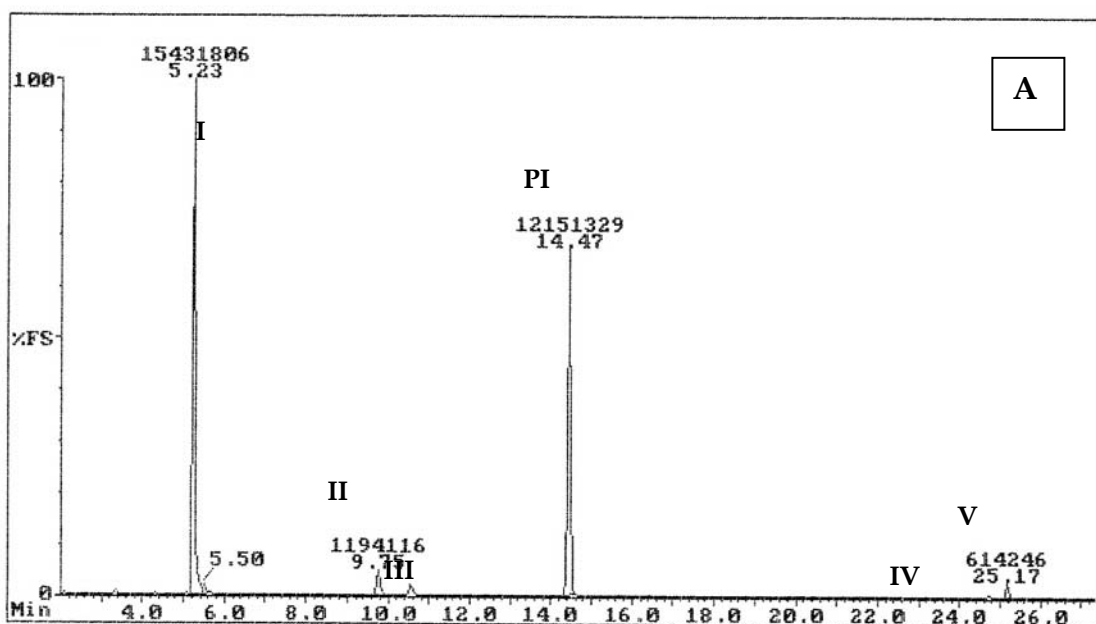


Figura III.39 - Cromatogramas dos produtos de oxidação detectados para amostras de lenhinas residuais em diferentes fases do cozimento: A - amostra LR100; B - amostra LR1800.

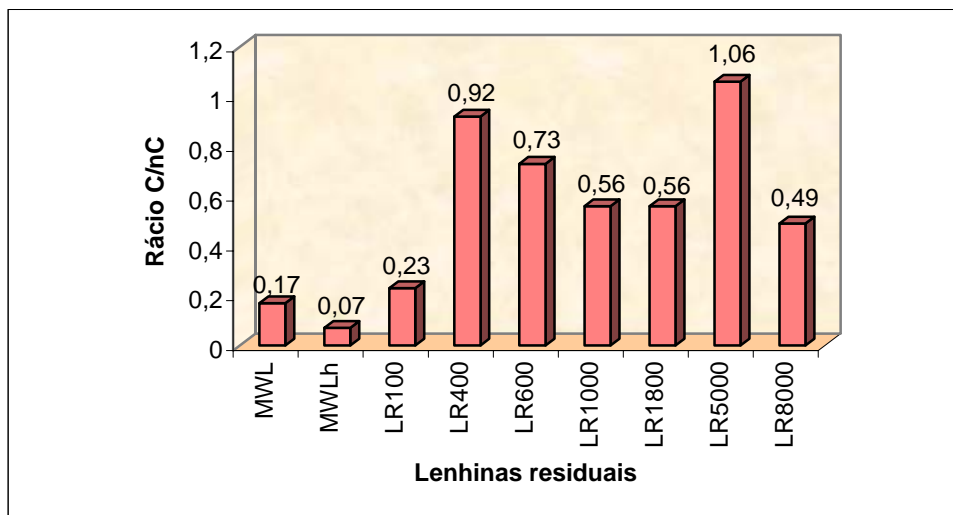


Figura III.40 - Rácio C/nC para a lenhina nativa e para as lenhinas residuais das pastas obtidas com diferentes graus de deslenhificação.

Verifica-se que este rácio é bastante mais reduzido no caso das amostras referentes à lenhina nativa, do que no caso das amostras das lenhinas residuais, o que está de acordo com dados da literatura (Bose *et al.*, 1998). É, contudo, inferior no caso da amostra de MWLh, pelo elevado valor do teor da estrutura I como se verificou, o que implica um menor valor absoluto do rácio C/nC.

O rácio mais elevado corresponde à amostra da lenhina residual da pasta mais deslenhificada (LR5000), o que está de acordo com uma estrutura da lenhina mais condensada para uma maior extensão de deslenhificação (Jiang e Argyropoulos, 1999; Froass *et al.*, 1996). O resultado inesperado para a amostra da lenhina residual obtida com um factor H mais elevado (LR8000) pode ser atribuído a uma intensiva degradação desta amostra de lenhina, como se irá verificar pelo seu espectro de RMN do  $^{13}\text{C}$ , o que compromete conclusões quantitativas.

Pelo facto desta técnica só poder detectar estruturas condensadas do tipo fenólico, há certamente, outras estruturas condensadas cuja presença não é detectada ou quantificada (Lai *et al.*, 2001).

Os resultados encontrados para as lenhinas dissolvidas estão agrupados na tabela III.XX.

Tabela III.XX - Quantidade de fragmentos oxidados das lenhinas dissolvidas, em percentagem relativamente à quantidade inicial de lenhina das amostras.

| Estruturas | Teor de fragmentos de lenhina (%) |     |       |     |     |
|------------|-----------------------------------|-----|-------|-----|-----|
|            | I                                 | II  | III   | IV  | V   |
| LD100      | 24,9                              | 4,0 | Vest. | -   | -   |
| LD400      | 14,9                              | 3,8 | 0,4   | 0,7 | 2,6 |
| LD600      | 12,7                              | 3,5 | 0,3   | 0,7 | 2,7 |
| LD1000     | 18,0                              | 5,9 | 1,0   | 1,0 | 2,1 |
| LD1800     | 11,1                              | 6,3 | 2,7   | 1,4 | 4,0 |
| LD5000     | 4,9                               | 1,4 | 0,2   | 0,2 | 0,7 |
| LD8000     | 10,2                              | 2,6 | 0,3   | 0,2 | 1,3 |

No que diz respeito a estas amostras, a ocorrência de maior relevância prende-se com o facto destas apresentarem conteúdos mais elevados da estrutura I comparativamente às lenhinas residuais, como se pode observar na figura III.41.

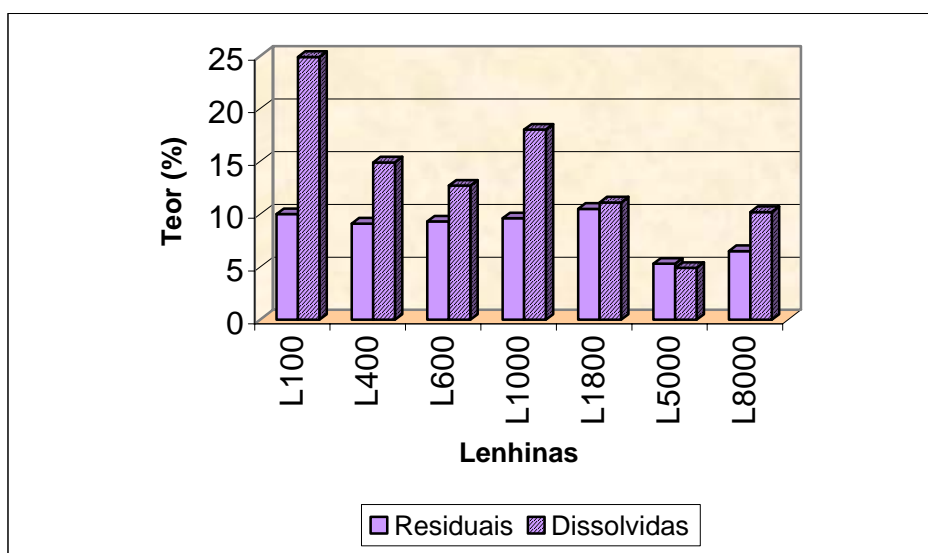


Figura III.41 - Teores de grupos guaiacilo terminais nas amostras de lenhinas residuais e dissolvidas ao longo do processo de deslenhificação.



Este facto deve-se às reacções de despolimerização conducentes à criação de novos grupos terminais guaiacilo, como se mencionou anteriormente, o que está de acordo com o teor de grupos —OH fenólicos quantificados pelo estudo RMN do  $^{13}\text{C}$  (tabela III.XXVI).

No tocante aos rácios C/nC destas lenhinas, pode observar-se no gráfico da figura III.42 que o seu valor é crescente até se atingir um nível de deslenhificação considerado normal, após o que decresce, talvez por permanecerem na lenhina residual os fragmentos mais condensados e, por isso, mais difíceis de despolimerizar.

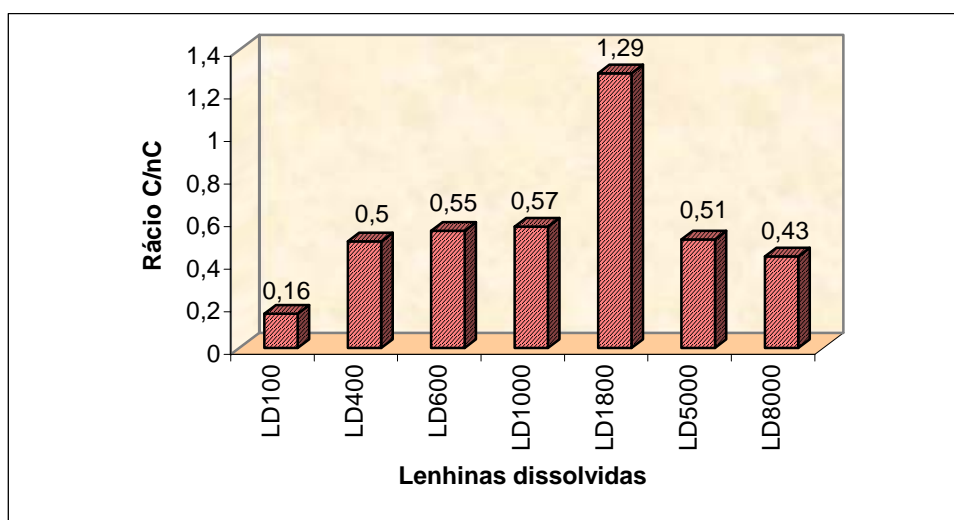


Figura III.42 - Rácio C/nC para as lenhinas dissolvidas obtidas com diferentes graus de deslenhificação.

Os resultados dos rendimentos obtidos no processo oxidativo e detecção por GC-MS apresentam-se na figura III.43.

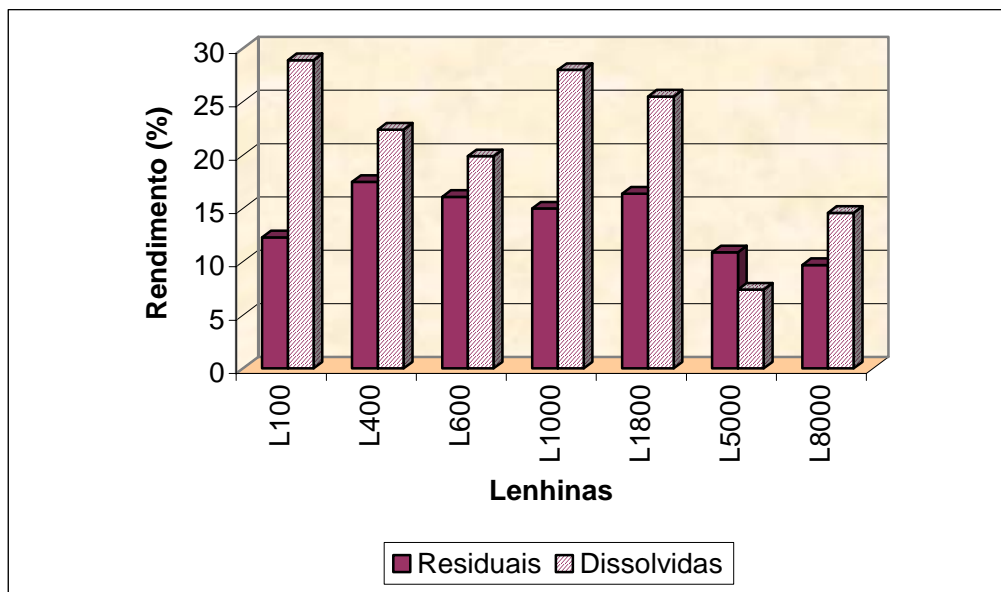


Figura III.43 - Rendimentos dos processos de oxidação pelo permanganato das amostras das lenhinas residuais e dissolvidas isoladas ao longo da deslenhificação.

Verifica-se que os rendimentos obtidos são de um modo geral baixos, variando entre 7,4% e 29,8%, reflectindo o facto deste método detectar somente as unidades com grupo hidroxilo fenólico livre, o que se situa na gama de 25 a 30% (Gellerstedt *et al.*, 1986). Os rendimentos encontrados estão de acordo com outros autores (Pinto, 2000) e são superiores no caso das lenhinas dissolvidas, particularmente nas fases de deslenhificação inicial e principal, o que se deve à detecção de grande quantidade de grupos guaiacilo (fragmento I), já registada na figura III.41, gerados pelas quebras de ligações  $\alpha$ -O-4 e  $\beta$ -O-4 em estruturas fenólicas e não fenólicas.

No final da deslenhificação os rendimentos da oxidação são mais baixos, mostrando que de entre as lenhinas do licor negro, a lenhina da fase residual é a que possui menor abundância de estruturas fenólicas, o que se deve ao envolvimento destes grupos em reacções de condensação, mais intensas na fase residual. Também a lenhina residual mostra um rendimento de oxidação baixo na fase de deslenhificação residual. Estes factos concorrem para o princípio de que à medida que as reacções de deslenhificação avançam, a lenhina residual se torna menos reactiva ao processo de oxidação pelo permanganato de potássio (Bose *et al.*, 1999).

### 3.5.4 - Pirólise analítica

O estudo de pirólise analítica realizado visou a identificação dos produtos de pirólise (relativos somente a algumas das pastas em estudo, todavia representativas das diferentes fases de deslenhificação) e a quantificação de alguns parâmetros que permitiram retirar ilações acerca da estrutura das lenhinas ao longo do processo de cozimento. Utilizou-se este método pela vantagem que reside na possibilidade da sua utilização directa sobre as pastas, obviando todo o processo de isolamento da lenhina (Ohra-aho *et al.*, 2005; Ohra-aho *et al.*, 2000; Meier e Faix, 1992) e pelo facto dos seus resultados reflectirem as alterações globais da lenhina durante os tratamentos químicos (Gonçalves *et al.*, 1997).

Na figura III.44 apresenta-se um pirograma de uma das amostras de pasta kraft de *Pinus pinaster*, obtido nas condições descritas em II.3.9. A cada pico foi atribuído um código, composto por um número e uma letra respeitantes ao grupo originário daquele fragmento: produtos obtidos pela degradação dos polissacáridos (c, cP e cH) e da lenhina (g ou h).

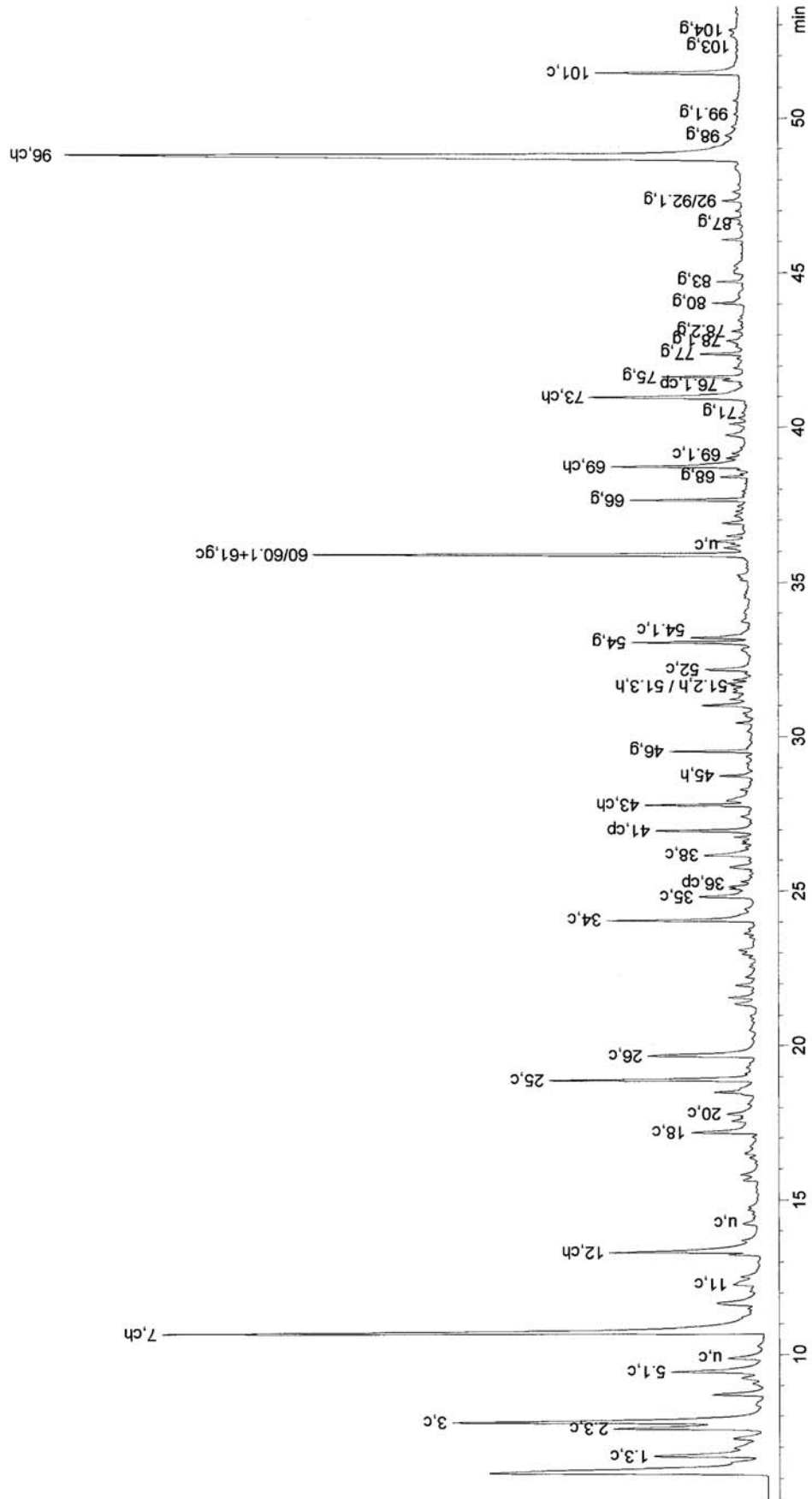


Figura III.44 - Pirograma de uma amostra de pasta de *Pinus pinaster* (BR400).

Na tabela III.XXI apresentam-se as atribuições dos picos identificados no pirograma.

Tabela III.XXI - Atribuições dos picos revelados no pirograma.

| Tempo retenção (min) | Nº de referência | Origem do fragmento | Fragmento   |
|----------------------|------------------|---------------------|---|
| 6,95                 | 1,3              | c                   | Acetaldeído   |
| 7,86                 | 2,3              | c                   | Propen-2-al   |
| 8,07                 | 3                | c                   | 2-Oxopropanal   |
| 9,75                 | 5,1              | c                   | 2,3-Butanodiona                                       |
| 10,19                | u                | c                   | Butan-2-ona ou desconhecido                           |
| 11,01                | 7                | cH                  | Hidroxiacetaldeído                                    |
| 12,42                | 11               | c                   | Ácido acético   |
| 13,68                | 12               | cH                  | Hidroxiopropanona                                     |
| 14,56                | u                | c                   | Desconhecido  |
| 17,52                | 18               | c                   | 3-Hidroxiopropanal                                    |
| 17,94                | 19               | c                   | 2-Oxo-3-butenal                                       |
| 18,17                | 20               | c                   | (3H)-Furan-2-ona                                      |
| 19,27                | 25               | c                   | 2-Hidroxi-3-oxobutanal                                |
| 20,05                | 26               | c                   | 2-Furaldeído, 2-furfural                              |
| 24,43                | 34               | c                   | Di-hidrometilfuranona                                 |
| 25,19                | 35               | c                   | Isómero da di-hidrometilfuranona                      |
| 25,53                | 36               | cP                  | Isómero do 4-hidroxi-5,6-di-hidropiran-(2H)-2-ona     |
| 26,56                | 38               | c                   | (5H)-furan-2-ona                                      |
| 27,15                | 40               | c                   | Derivado da $\gamma$ -lactona e desconhecido          |
| 27,35                | 41               | cP                  | 4-Hidroxi-5,6-di-hidropirano-(2H)-2-ona               |
| 28,18                | 43               | cH                  | 2-Hidroxi-1-metilciclopent-1-eno-3-ona                |
| 29,12                | 45               | h                   | Fenol   |
| 29,94                | 46               | g                   | Guaiacol  |
| 31,40                | 50,1             | c                   | Derivado do metilbutiraldeído                         |
| 32,06                | 51,2             | h                   | p-Cresol  |
| 32,12                | 51,3             | h                   | m-Cresol  |
| 32,43                | 51               | g                   | 3-metilguaiacol                                       |
| 32,58                | 52               | c                   | Derivado $\gamma$ -lactona                            |
| 33,48                | 54               | g                   | 4-Metilguaiacol                                       |
| 33,63                | 54,1             | c                   | Açúcar anidro   |
| 36,32                | 60/60,1 + 61     | g/c                 | Sobreposição; 4-Etilguaiacol                          |
| 36,56                | u                | c                   | Desconhecido  |
| 36,75                | u                | c                   | Desconhecido  |
| 37,33                | 64               | cH                  | 1,4:3,6-Di-anidroglucopirano                          |
| 37,71                | 65               | cP                  | 1,5 -Anidroarabinofuranose                            |
| 38,09                | 66               | g                   | 4-Vinilguaiacol                                       |
| 38,85                | 68               | g                   | Eugenol   |
| 38,95                | 68,1             | g                   | 4-Propilguaiacol                                      |
| 39,15                | 69               | cH                  | 5-Hidroximetil-2-furaldeído                           |
| 39,60                | 69,1             | c                   | Derivado $\gamma$ -lactona                            |
| 40,74                | 71               | g                   | (Z)-Isoeugenol  |
| 41,39                | 73               | cH                  | 2-Hidroximetil-5-hidroxi-2,3-di-hidropiran-(4H)-4-ona |
| 41,92                | 76,1             | cP                  | 1,5-Anidro- $\beta$ -D-xilofuranose                   |

| Tempo retenção (min) | Nº de referência | Origem do fragmento | Fragmento   |
|----------------------|------------------|---------------------|---|
| 42,11                | 75               | g                   | (E)-Isoeugenol  |
| 42,84                | 77               | g                   | Vanilina  |
| 43,28                | 78,1             | g                   | G—C=C=C   |
| 43,59                | 78,2             | g                   | Isómero do G—C=C=C                                      |
| 44,48                | 80               | g                   | Homovanilina  |
| 45,18                | 83               | g                   | Acetoguaiacona  |
| 46,53                | 87               | g                   | Guiacilacetona  |
| 47,46                | 89               | g                   | Propioguaiacona   |
| 47,79                | 92/92,1          | g                   | Isómero do álcool coniferílico; G—CO—CH=CH <sub>2</sub> |
| 48,05                | 92,2             | g                   | G—CO—CO—CH <sub>3</sub>                                 |
| 49,18                | 96               | cH                  | 1,6-anidro-β-D-glucopiranoose (levoglucosana)           |
| 49,89                | 98               | g                   | Álcool di-hidroconiferílico                             |
| 50,63                | 99,1             | g                   | Álcool (Z)-coniferílico                                 |
| 51,92                | 101              | c                   | Açúcar anidro desconhecido                              |
| 52,73                | 103              | g                   | Álcool (E)-coniferílico                                 |
| 53,28                | 104              | g                   | Coniferaldeído  |

Os fragmentos detectados nos primeiros 29 minutos da corrida derivam dos açúcares e são moléculas pequenas como o formaldeído, o acetaldeído, o propanal, a propanona e o ácido acético. Com tempos de retenção superiores aparecem os fragmentos derivados da lenhina, a partir do fenol (45, h) que deriva do grupo hidroxifenilpropano. Na zona final do pirograma aparecem os derivados do grupo guaiacilo. Nesta zona detectam-se ainda 2 fragmentos derivados dos polissacáridos, nomeadamente a levoglucosana (96, cH) com  $t_r \approx 49$  min, que é um oligossacárido derivado da celulose, e um outro fragmento correspondente a açúcar anidro ainda desconhecido (101, c) com  $t_r \approx 52$  min.

Para além da levoglucosana (96, cH), que é o produto mais abundante no pirograma, os fragmentos principais originados pelos polissacáridos são o hidroxiacetaldeído (7, cH) e o 2-oxopropanal (3, c).

A área relativa média de cada composto identificado está descrita na tabela do Anexo II.

Como marcadores das hexoses (Faix *et al.*, 1991a e 1991b) podem apontar-se os seguintes produtos:

- Hidroxiacetaldeído (7, cH),
- Hidroxipropanona (12, cH),
- 2-Hidroxi-1-metilciclopent-1-eno-3-ona (43, cH),
- 1,4:3,6-Dianidro-glucopiranoose (64, cH),

- 5-Hidroxiacetil-2-furaldeído (69, cH),
- 2-Hidroxiacetil-5-hidroxi-2,3-di-hidropirano-(4h)-4-ona (73, cH)
- Levoglucosana (96, cH).

A variação dos teores destes compostos ao longo da deslenhificação é mostrada no gráfico da figura III.45.

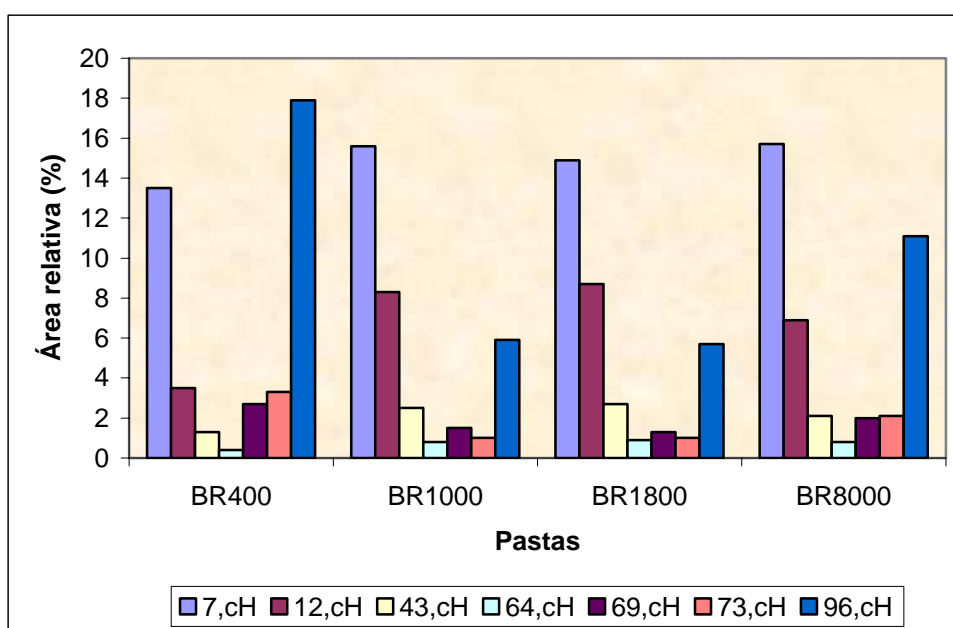


Figura III.45 - Variação do teor relativo dos fragmentos derivados das hexoses nas diferentes pastas ao longo da deslenhificação.

Pode observar-se que os fragmentos mais abundantes nestas pastas são o hidroxiacetaldeído e a levoglucosana, embora a evolução do seu teor ao longo do cozimento faça pressupor comportamentos diferentes frente à deslenhificação. A pasta BR400 apresenta uma composição média destes compostos semelhante à da madeira de *Pinus pinaster* determinados por Alves (2004), respectivamente 11,2%, 1,9%, 1,1%, 0,4%, 2,0%, 3,1% e 13%. À medida que a deslenhificação se processa a abundância relativa dos quatro primeiros marcadores aumenta e a dos últimos três diminui, exceptuando-se apenas a esta generalização a pasta BR8000, que neste estudo se tem revelado como fugindo ao comportamento exibido pelas outras pastas, o que pode realmente dever-se ao exagerado estado de degradação imposto pelo enorme factor H alcançado no cozimento.

Como principais marcadores das pentoses (Faix *et al.*, 1991a e 1991b) podem apontar-se os seguintes produtos:

- Isômero da 4-hidroxi-5,6-di-hidropiran-(2H)-2-ona (36, cP),
- 4-Hidroxi-5,6-dihidropiran-(2H)-2-ona (41, cP)
- 1,5-Anidroarabinofuranose (65, cP)
- 1,5-Anidro- $\beta$ -D-xilofuranose (76,1, cP)

Na figura III.46 apresenta-se a variação dos teores destes compostos ao longo da deslenhificação.

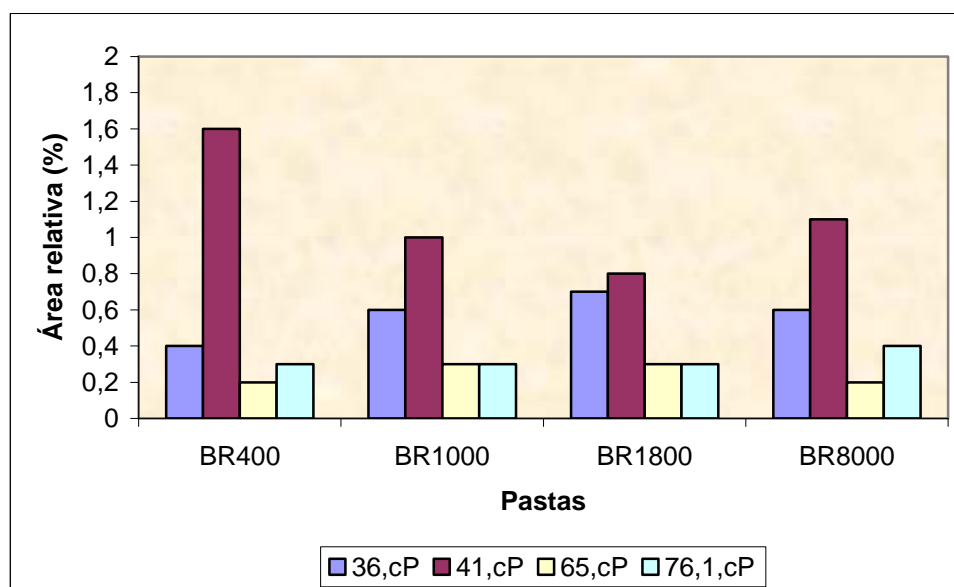


Figura III.46 - Variação do teor relativo dos fragmentos derivados das pentoses em diferentes pastas ao longo da deslenhificação.

Da análise dos dois gráficos anteriores, não obstante a diferença da escala do eixo das ordenadas que é dez vezes menor no 2º gráfico, infere-se imediatamente que os marcadores de pentoses são pouco expressivos nestas amostras, como seria de esperar, por se tratar de pastas produzidas a partir de madeira de resinosas, pobres em pentoses (Faix *et al.*, 1991a). Mais uma vez a pasta BR8000 exibe um comportamento fora da tendência verificada nas fases precedentes da deslenhificação.

No que concerne à lenhina, deve notar-se que não foram detectados quaisquer produtos de natureza siringílica. Tal resultado pode atribuir-se, certamente, à diminuta



quantidade destas unidades na lenhina nativa da madeira de *Pinus pinaster* e consequentemente na lenhina residual das pastas correspondentes.

O principal produto com origem no grupo hidroxifenilpropano é o fenol (45, h). Os produtos de natureza guaiacólica mais abundantes (Rio *et al.*, 2002, Martínez *et al.*, 2001, Faix *et al.*, 1990a e 1990b, Faix e Meier, 1989) são os seguintes:

- Guaiacol (46, g)
- 4-Metilguaiacol (54, g)
- 4-Vinilguaiacol (66, g)
- E- Isoeugenol (75, g)
- Vanilina (77, g)

Na figura III.47 apresenta-se a variação dos teores destes compostos ao longo da deslenhificação.

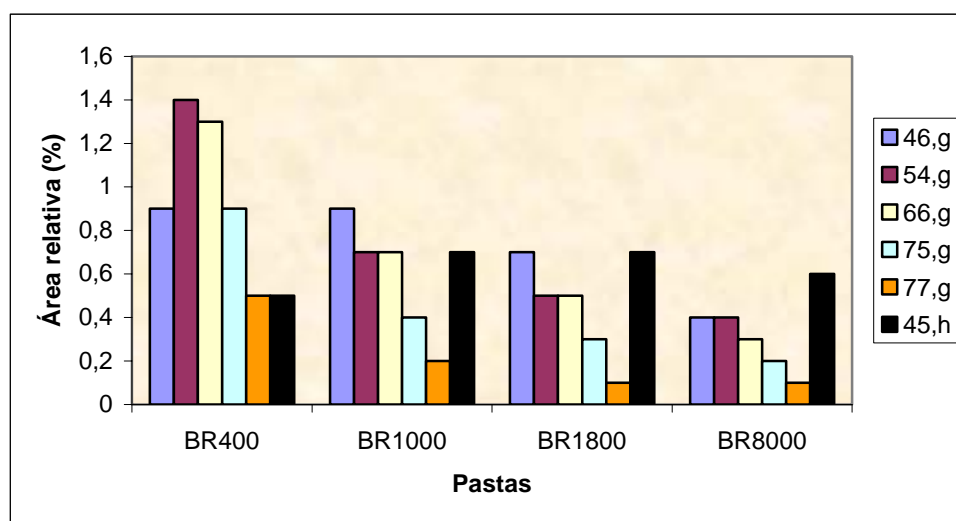


Figura III.47 - Variação do teor relativo dos principais fragmentos derivados da lenhina em diferentes pastas ao longo da deslenhificação.

Verifica-se que a proporção relativa dos fragmentos derivados do grupo guaiacilo varia inversamente com a extensão da deslenhificação, ao contrário do que se passa com a proporção relativa do fenol, derivado do grupo hidroxifenilpropano que aumenta ao longo do cozimento pelo menos até à fase de deslenhificação residual. Pode constatar-se que, durante o cozimento kraft, a abundância relativa do guaiacol (46, g) decresce menos do que a

abundância dos seus derivados principais apontados (54, g; 66, g; 75, g e 77, g) que, segundo Alves (2004), são, respectivamente, 2,2%, 2,5%, 2,9%, 1,9% e 1,9%. Este facto indica que a cadeia lateral alifática foi bastante degradada pelo cozimento, o que também se detectou nas análises de RMN do  $^{13}\text{C}$ .

Regista-se que nas pastas estudadas o coniferaldeído apresenta uma quantidade relativa (0-0,2%) muito inferior à detectada por Alves (2004) na madeira de *Pinus pinaster* (2,4%), não se revelando nestas pastas como um derivado guaiacílico maioritário.

Os pirogramas obtidos são, em termos de aspecto, semelhantes entre si para todas as amostras, excepto na intensidade dos picos, ou seja, na proporção relativa dos diferentes produtos.

A partir dos pirogramas foram efectuadas as seguintes quantificações:

- h - somatório das áreas dos picos derivados dos grupos p-hidroxifenilo
- g - somatório das áreas dos picos derivados dos grupos guaiacilo
- cH - somatório das áreas dos picos dos marcadores das hexoses
- c - somatório das áreas dos picos não atribuíveis nem a pentoses, nem a hexoses.

Foram determinados os seguintes parâmetros:

Razão h/g

Razão cP/cH

$$\text{Teor da lenhina} = \text{Py lenhina} = \frac{h + g}{c + cP + cH + g + h}$$

(%) h, calculado pelo seguinte sistema de equações:

$$\begin{cases} \frac{h}{g} = X \\ h + g = 100 \end{cases}$$

Onde X = valor determinado por pirólise.

Na tabela III.XXII apresentam-se os resultados obtidos na quantificação.

Tabela III.XXII – Resultados quantitativos obtidos por pirólise analítica para diferentes pastas ao longo da deslenhificação.

| Pastas | cP/cH | h/g  | Py lenhina (%) | h (%) |
|--------|-------|------|----------------|-------|
| BR400  | 6,0   | 0,12 | 9,9            | 11    |
| BR1000 | 6,1   | 0,24 | 6,6            | 20    |
| BR1800 | 5,9   | 0,33 | 5,4            | 24    |
| BR8000 | 5,7   | 0,35 | 4,1            | 26    |

No que diz respeito à qualidade da lenhina, determinada pela razão h/g, verifica-se que as pastas estudadas possuem um rácio h/g médio compreendido entre 0,12 e 0,35, aproximadamente duas a seis vezes superior ao rácio h/g médio de 0,061 determinado para a madeira de *Pinus pinaster* (Alves, 2004). O maior valor absoluto deste quociente nas pastas deve-se ao enriquecimento em unidades derivadas do fenilpropano devido ao processo de deslenhificação, de acordo com o descrito na literatura para processos como o cozimento kraft convencional e modificado, a deslenhificação com oxigénio e o branqueamento (Tamminen *et al.*, 2003, Ohra-aho *et al.*, 2000, Kleen *et al.*, 1996).

Este rácio é crescente ao longo da deslenhificação, o que sugere enriquecimento progressivo das unidades hidroxifenilpropano ao longo deste processo (figuras III.47 e III.48), talvez devido ao processo hidrolítico e/ou a uma remoção preferencial das unidades guaiacilo.

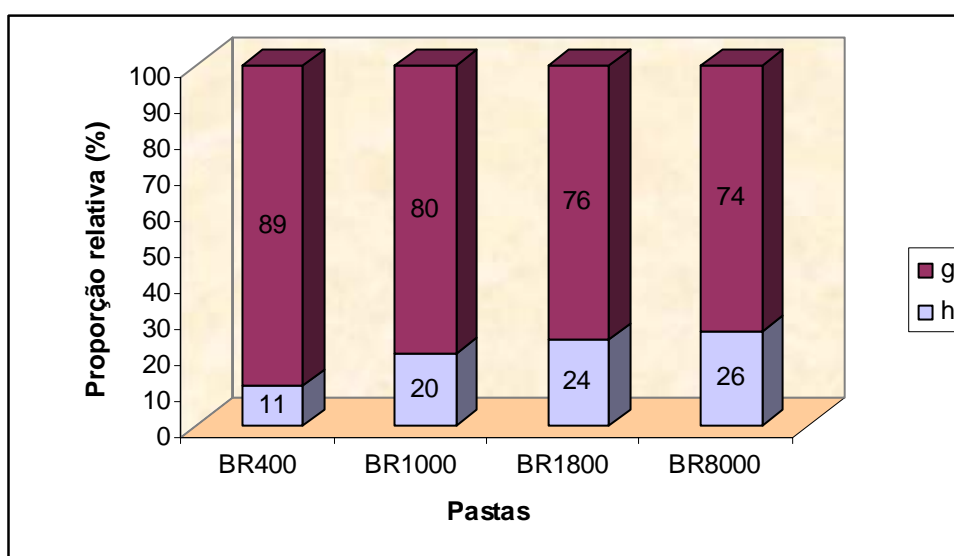


Figura III.48 – Proporção relativa das unidades g e h ao longo da deslenhificação.

É possível que os valores elevados deste rácio determinados directamente nas pastas excedessem os valores correspondentes determinados nas lenhinas, uma vez que os grupos H são mais hidrofílicos do que os grupos G e por isso não precipitem completamente durante o processo de isolamento da lenhina (Ohra-aho *et al.*, 2000).

A figura III.49 mostra a correlação existente entre o teor de lenhina determinado por pirólise analítica - Py lenhina - e o teor de lenhina quantificada pelo clássico índice Kappa. A elevada correlação obtida neste estudo ( $R^2=0,99$ ) mostra que, à semelhança do que tem sido referido por outros autores, este parâmetro obtido por pirólise analítica, está bem adequado para a quantificação do teor de lenhina (Alves *et al.*, 2006; Rodrigues *et al.*, 2001; Ohra-aho *et al.*, 2000).

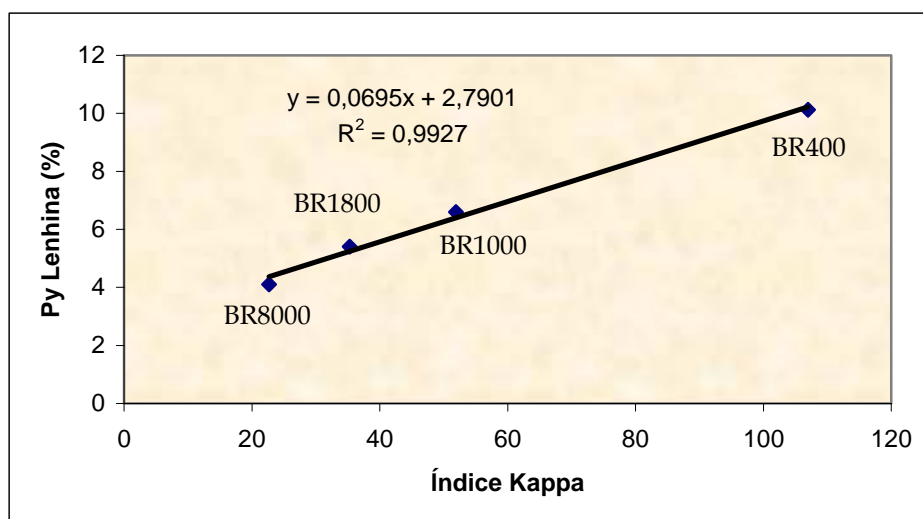


Figura III.49 - Correlação entre Py lenhina e o Índice Kappa.

A quantidade de lenhina (Py lenhina) está muito bem correlacionada com a qualidade da lenhina (rácio h/g) ao longo do cozimento ( $R^2=0,97$ ), como se pode observar na figura III.50, o que mostra que a extensão da deslenhificação envolve não apenas a remoção da lenhina, mas também uma remoção preferencial das unidades guaiacilo.

Nas figuras III.51 e III.52 podem observar-se boas correlações entre o factor de reflectância das pastas e a quantidade de lenhina residual ( $R^2=0,99$ ) e também entre a reflectância das pastas e a qualidade da lenhina residual ( $R^2=0,98$ ) ao longo da deslenhificação, até ao momento em que se atinge a deslenhificação residual.

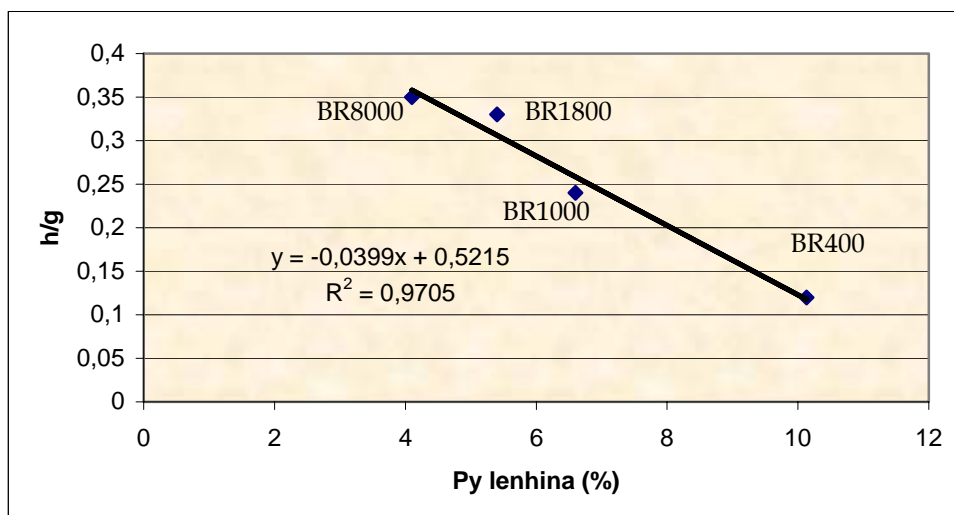


Figura III.50 - Correlação entre a quantidade e a qualidade da lenhina determinada por pirólise analítica.

A pasta obtida com o factor H exagerado de 8000 não segue esta tendência, talvez devido à exagerada degradação sofrida pelos vários componentes da pasta, tal como se detectou nas análises de RMN. Tal facto não é relevante para a correlação determinada ao longo do cozimento, até porque industrialmente não se atingem factores H tão elevados.

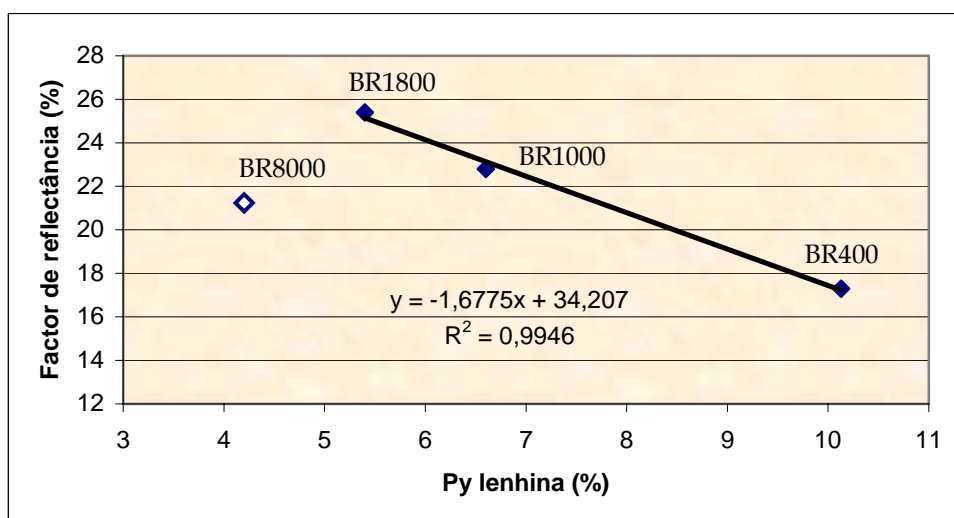


Figura III.51 - Correlação entre o factor de reflectância das pastas e a Py lenhina, ao longo da deslenhificação até factor H de 1800.

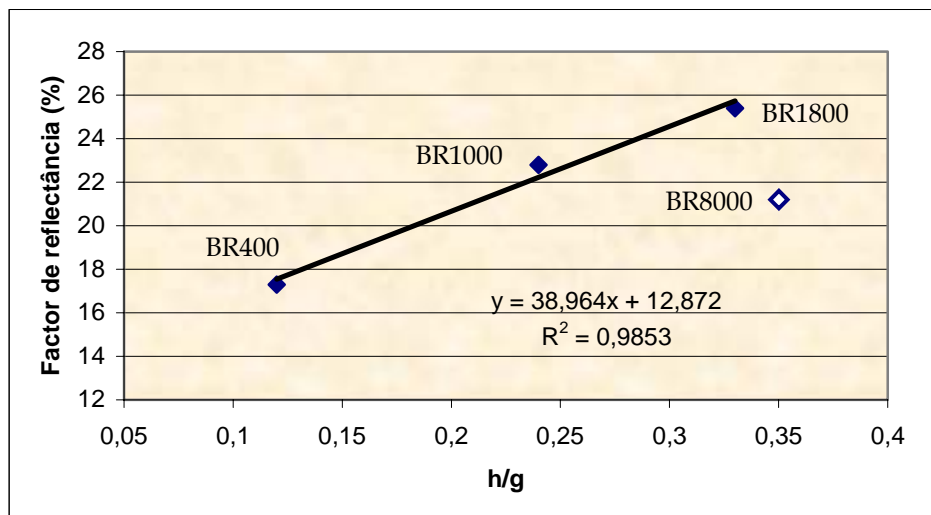


Figura III.52 - Correlação entre o factor de reflectância das pastas e o rácio h/g, ao longo da deslenhificação até factor H de 1800.

Foram determinadas correlações similares entre a intensidade da cor,  $L^*$ , e o teor e qualidade da lenhina residual como se mostra nas figuras III.53 e III.54, o que mostra mais uma vez a capacidade desta coordenada de cor para traduzir e acompanhar a evolução da cor das pastas até à deslenhificação final, tal como demonstrado em III.3.3.2.

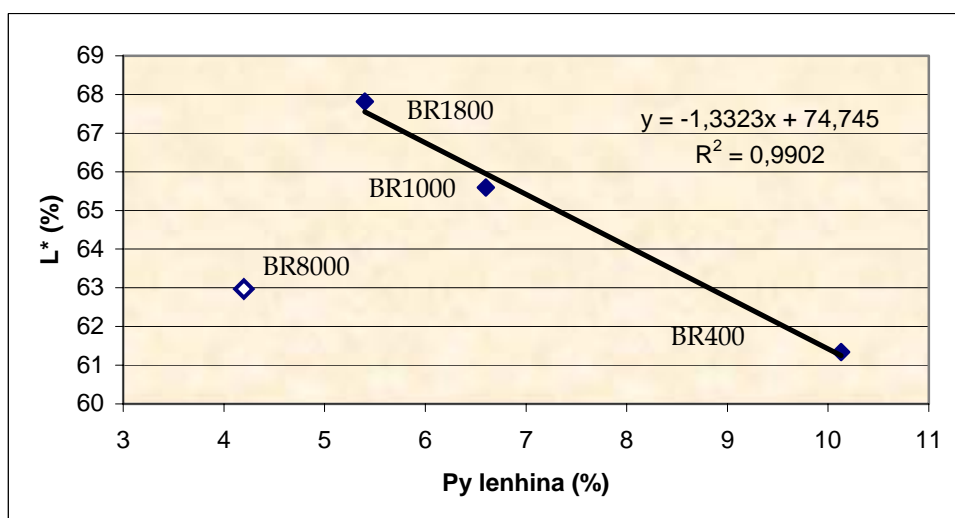


Figura III.53 - Correlação entre a intensidade da cor das pastas ( $L^*$ ) e a  $P_y$  lenhina, ao longo da deslenhificação até factor H de 1800.

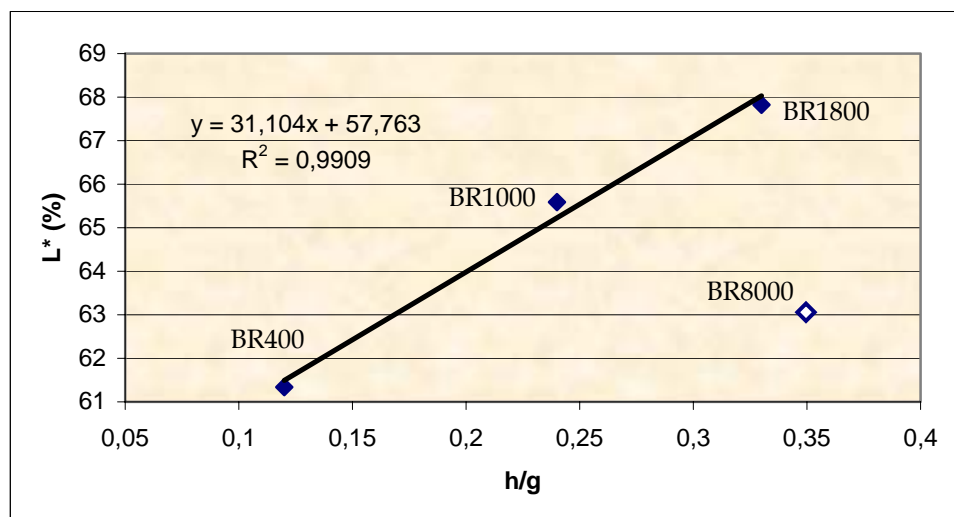


Figura III.54 - Correlação entre a intensidade da cor das pastas ( $L^*$ ) e o rácio  $h/g$ , ao longo da deslenhificação até factor H de 1800.

Relativamente ao rácio  $cP/cH$ , observou-se que este se mantém idêntico ao longo de todo o cozimento, o que parece indicar que não há, durante a deslenhificação, uma preferência de remoção ou preservação de algum tipo particular de açúcares.

### 3.5.5 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do $^{13}C$

Obtiveram-se espectros RMN do  $^{13}C$  de todas as amostras de lenhina em estudo, MWL, lenhinas residuais e lenhinas dissolvidas através de uma sequência IGD (Inverse Gated Decoupling) e também de uma sequência DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) para edição sub-espectral. A sequência específica, o método e os parâmetros experimentais foram seleccionados de acordo com Duarte e colaboradores, (2000) e Robert (1992). Usando uma sequência IGD evita-se o efeito dos substituintes dos prótons na intensidade de sinal, reflectindo esta apenas o número de um tipo específico de carbonos presente, o que permite a obtenção de informações quantitativas acerca do número de carbonos individuais. Os espectros RMN do  $^{13}C$  das amostras de lenhina são muito complexos com sinais muitas vezes largos e sobrepostos. Por esta razão torna-se difícil identificar correctamente um dado carbono ou um dado grupo de átomos de carbono. Nestes casos é impossível interpretar e integrar os espectros. A sequência DEPT segrega os espectros originais em três sub-espectros que mostram respectivamente os sinais correspondentes aos grupos  $-CH$ ,  $-CH_2$  e  $-CH_3$ . O quarto sub-espectro, correspondente aos carbonos

quaternários, pode ser obtido por subtração do espectro DEPT ao espectro IGD completo. Deste modo é possível obter informação que estaria imperceptível por sobreposição de sinais, facilitando-se a análise do espectro complexo (Bardet *et al.*, 1985). Para comparar os vários sub-espectros entre si a integração foi feita num nível comum de intensidade.

Os resultados obtidos foram usados para quantificar vários tipos de átomos de carbono e grupos funcionais nas lenhinas, bem como para observar diferenças nas intensidades de sinal de átomos de carbono particulares. Pela comparação das várias lenhinas tentou-se elucidar as alterações estruturais introduzidas pelo processo de deslenhificação. A análise das lenhinas dissolvidas correspondentes às lenhinas residuais pretendeu complementar o estudo destas alterações ao longo do cozimento. Utilizou-se, como termo de referência, a amostra de MWLh que consiste na lenhina MWL após tratamento por hidrólise ácida em meio orgânico efectuado em condições iguais às do isolamento da lenhina residual, para assim se obter um material padrão que sofreu o mesmo tipo de reacções infligidas às lenhinas residuais. A figura III.55 mostra o espectro RMN do  $^{13}\text{C}$  para a amostra de MWLh do *Pinus pinaster*.

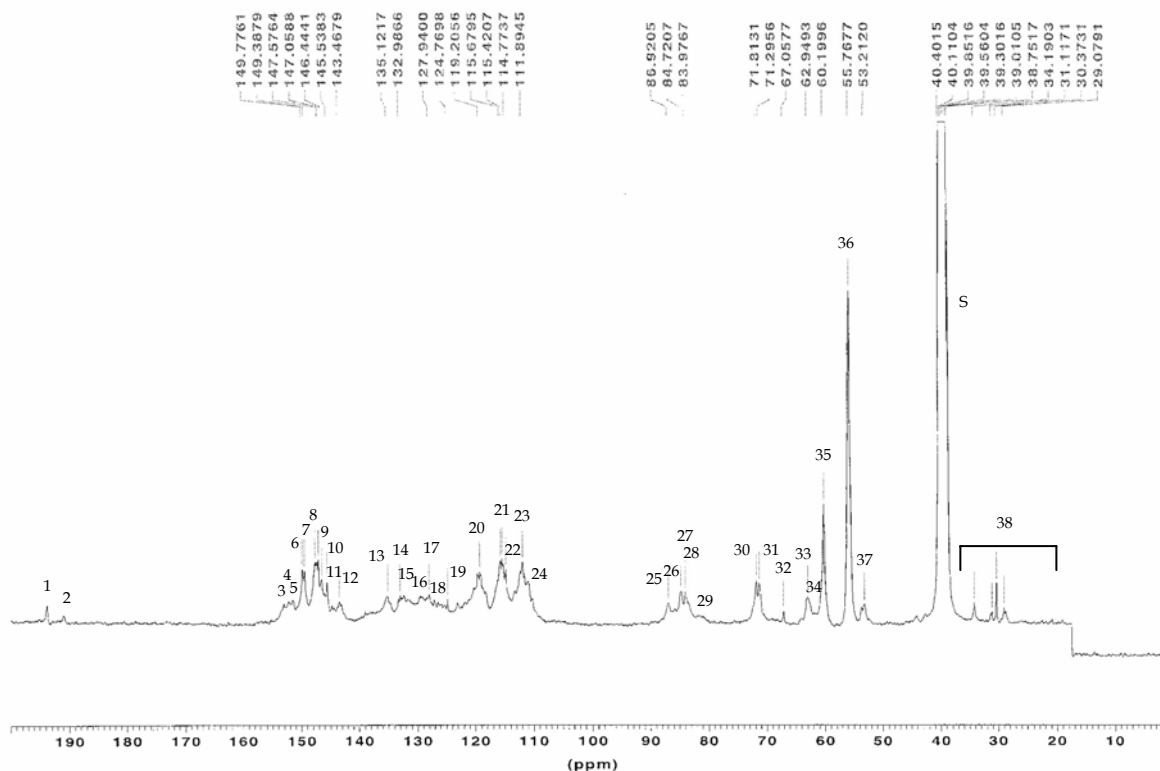


Figura III.55 - Espectro RMN do  $^{13}\text{C}$  da MWLh do *Pinus pinaster*.



É possível identificar nos espectros RMN do  $^{13}\text{C}$  da lenhina, quatro zonas principais distintas (Nimz *et al.*, 1981), nomeadamente:

- 200 - 165 ppm, em que se observam os sinais atribuídos aos grupos carbonílicos e carboxílicos,
- 165 - 100 ppm, onde se observam os sinais atribuídos aos carbonos aromáticos e olefínicos,
- 100 - 50 ppm, onde se registam os sinais atribuídos aos carbonos alifáticos ligados a átomos de oxigénio,
- 50 - 10 ppm, onde se encontram os sinais atribuídos ao carbono dos grupos  $-\text{CH}_2-$  e  $-\text{CH}_3$  das cadeias alifáticas saturadas.

A atribuição dos sinais nos espectros foi efectuada por comparação com os sinais de compostos modelo (monómeros e dímeros) que evidenciam as ligações inter-monoméricas e os grupos funcionais da lenhina.

A precisão da análise por IGD exige sinais bem resolvidos, com um mínimo de sobreposição e uma atribuição inequívoca.

A existência de uma boa linha de base e de uma boa relação sinal/ruído (que depende da concentração da amostra) são fundamentais à fiabilidade da integração.

Há vários sinais que, de modo geral, satisfazem estas condições. São eles:

- Os sinais dos átomos de carbono aromáticos (150 - 100 ppm).
- Os sinais dos átomos de carbono alifáticos ligados a átomos de oxigénio (100 - 56 ppm).
- Os sinais dos átomos de carbono dos grupos  $-\text{OCH}_3$  (56 - 55 ppm).
- Os sinais dos átomos de carbono quaternários e terciários.
- Os sinais dos grupos terminais  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ , centrados a 60 ppm.

Os sinais dos átomos de carbono aromáticos das unidades G, C<sub>6</sub>, C<sub>5</sub> e C<sub>2</sub> (122 - 108 ppm).

A tabela III.XXIII compila as diferentes atribuições dos picos detectados.

Tabela III.XXIII - Atribuições dos átomos de carbono no espectro RMN do  $^{13}\text{C}$  da amostra MWLh (Adaptado de Heuts, 1998; Robert, 1992).

| Sinal | Desvio Químico (ppm) | Atribuições   |
|-------|----------------------|---|
| 1     | 194,0                | $\gamma$ -CHO em cinamaldeído   |
| 2     | 191,0                | $\alpha$ -CHO em benzaldeído  |
| 3     | 153,0                | C3/C3' em unidades 5-5' <u>e</u>  |
| 4     | 152,0                | C $\alpha$ em cinamaldeído  |
| 5     | 151,5                | C3/C5 em unidades S $\beta$ -O-4 <u>e</u>   |
| 6     | 149,8                | C3 em unidades G <u>e</u>   |
| 7     | 149,4                | C3 em unidades G <u>e</u>   |
| 8     | 147,6                | C3 em unidades G <u>ne</u>  |
| 9     | 147,1                | C3/C5 em unidades S $\beta$ -O-4 <u>ne</u>  |
| 10    | 146,4                | C4 em unidades G <u>e</u>   |
| 11    | 145,5                | C4 em unidades G $\beta$ -O-4 <u>ne</u>   |
| 12    | 143,5                | C4/C4' em unidades 5-5' <u>e</u>  |
| 13    | 135,1                | C1 em unidades G $\beta$ -O-4 <u>e</u>  |
| 14    | 133,0                | C1 em unidades G $\beta$ -O-4 <u>ne</u>   |
| 15    | 132,4                | C5/C5' em unidades 5-5' <u>e</u>  |
| 16    | 130,0                | Vinilo Ar-CH=CH   |
| 17    | 128,0                | C $\alpha$ e C $\beta$ em Ar-CH=CH-CH <sub>2</sub> OH   |
| 18    | 126,1                | C $\beta$ em cinamaldeído   |
| 19    | 124,8                | C5/C5' em unidades 5-5' <u>ne</u>   |
| 20    | 119,2                | C6 em unidades G <u>e</u> e <u>ne</u>   |
| 21    | 115,7-115,4          | C5 em unidades G <u>e</u> e <u>ne</u>   |
| 22    | 114,8                | C3/C5 em unidades H benzoato  |
| 23    | 111,9                | C2 em unidades G  |
| 24    | 111,0                | C2 em unidades G-G estilbeno  |
| 25    | 86,9                 | C $\alpha$ em unidades $\beta$ -5   |
| 26    | 85,3                 | C $\alpha$ em unidades $\beta$ - $\beta$  |
| 27    | 84,7                 | C $\beta$ em unidades G $\beta$ -O-4 treo   |
| 28    | 84,0                 | C $\beta$ em unidades G $\beta$ -O-4 eritro   |
| 29    | 80-82                | C $\beta$ e C $\alpha$ em unidades $\beta$ -O-4 e $\alpha$ -O-4   |
| 30    | 71,8                 | C $\alpha$ em unidades $\beta$ -O-4 G e S   |
| 31    | 71,3                 | C $\gamma$ em unidades $\beta$ - $\beta'$   |
| 32    | 67,1                 | -OCH <sub>2</sub> em -OCH <sub>2</sub> -Ar-OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH,<br>em -OCH <sub>2</sub> -Ar-OCH <sub>2</sub> -COOH<br>e em -OCH <sub>2</sub> -R-OCH <sub>2</sub> -COOH |
| 33    | 62,9                 | C $\gamma$ em unidades $\beta$ -5 e $\beta$ -O-4 com $\alpha$ -C=O  |
| 34    | 61,7                 | C $\gamma$ em unidades álcool cinâmico  |
| 35    | 60,2                 | C $\gamma$ em unidades $\beta$ -O-4 S e G treo e eritro   |
| 36    | 55,8                 | O-CH <sub>3</sub>   |
| 37    | 53,2                 | C $\beta$ em unidades $\beta$ - $\beta'$ e $\beta$ -5   |
| 38    | 20-38                | -CH <sub>3</sub> e -CH <sub>2</sub> em cadeias alifáticas saturadas   |

A análise quantitativa permite elucidar acerca dos teores dos vários grupos hidroxilo que se podem encontrar na lenhina, nomeadamente os grupos —OH primários, —OH secundários e —OH fenólicos a partir da integração dos sinais alcoxilo revelados pelas amostras acetiladas.

Nos cálculos subjacentes à análise quantitativa foi usado como unidade básica o anel aromático, uma vez que todas as unidades monoméricas da lenhina o contêm. Os integrais das diferentes regiões com interesse foram relacionados com o integral da região aromática, calculando-se, assim, os valores para os vários grupos funcionais considerados importantes na estrutura da lenhina. Os resultados serão expressos em número por anel aromático.

Em seguida, as várias estruturas da lenhina são discutidas de um ponto de vista qualitativo, semi-quantitativo e quantitativo.

Nas figuras III.56, III.57 e III.58 mostram-se os espectros RMN do <sup>13</sup>C relativos às lenhinas nativas e às lenhinas residuais obtidas com diferentes níveis de deslenhificação.

Na tabela III.XXIV apresenta-se o estudo semi-quantitativo acerca das estruturas que melhor se visualizam nos espectros apresentados.

Tabela III.XXIV - Análise semi-quantitativa para as lenhinas nativas e residuais obtidas ao longo da deslenhificação.

| Amostras | Sinais       |              |              |              |  |              |             |             |             |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--|--------------|-------------|-------------|-------------|
|          | 7            | 8            | 12           | 15           | 16/17  | 19           | 35          | 37          | 38a         |
|          | 149,4<br>ppm | 147,6<br>ppm | 143,5<br>ppm | 132,4<br>ppm | <sup>130,0</sup><br>/<br><sup>128,0</sup><br>ppm | 124,8<br>ppm | 60,2<br>ppm | 53,2<br>ppm | 29,0<br>ppm |
| MWL      | +++          | +            | +            | +            | +  | +            | +++         | ++          | -           |
| MWLh     | +++          | +            | +            | +            | +  | +            | +++         | ++          | +           |
| LR100    | +++          | ++           | +            | +            | +  | +            | +++         | ++          | +           |
| LR400    | ++           | ++           | +            | +            | +  | +            | ++          | ++          | +           |
| LR600    | ++           | ++           | +            | +            | +  | +            | ++          | ++          | +           |
| LR1000   | ++           | ++           | +            | +            | +  | +            | ++          | ++          | +           |
| LR1800   | +            | +++          | ++           | ++           | ++   | ++           | ++          | ++          | +++         |
| LR5000   | +            | +++          | ++           | ++           | ++   | ++           | +           | +           | ++          |
| LR8000   | +            | +++          | ++           | ++           | +++  | +++          | +           | -           | ++++        |

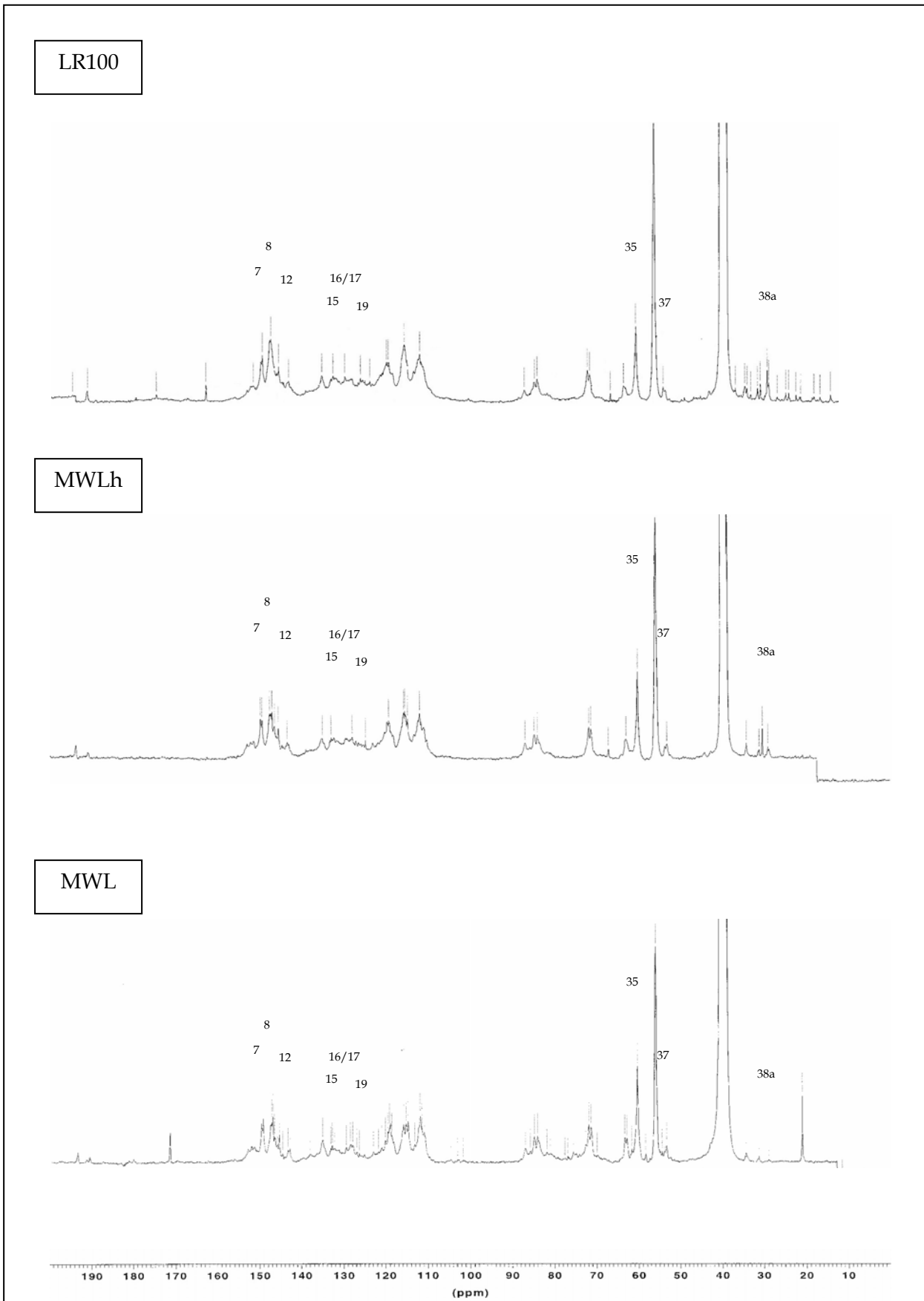


Figura III.56 - Espectros RMN do  $^{13}\text{C}$  da MWL, MWLh e LR100.

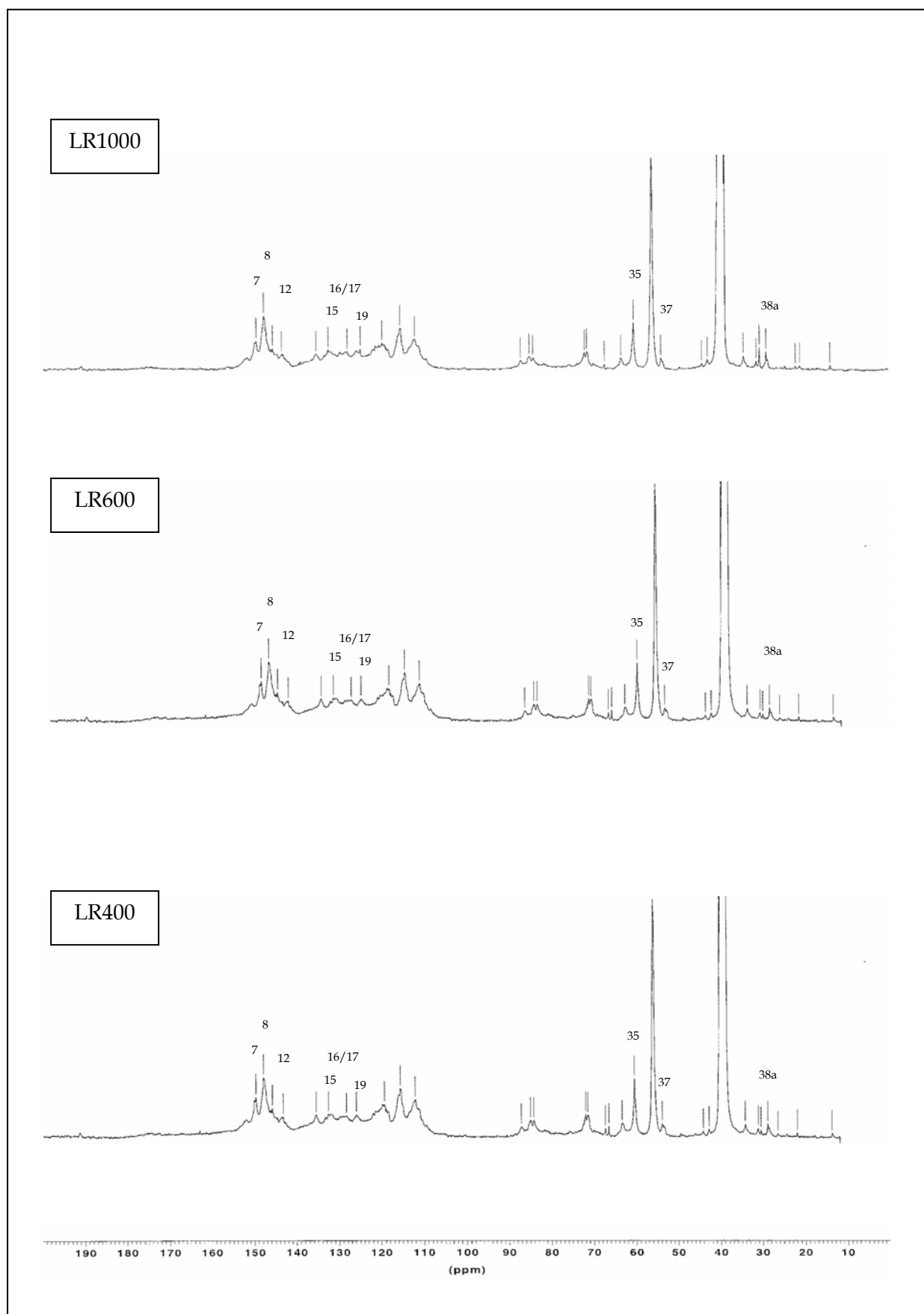


Figura III.57 - Espectros RMN do  $^{13}\text{C}$  da LR400, LR600 e LR1000.

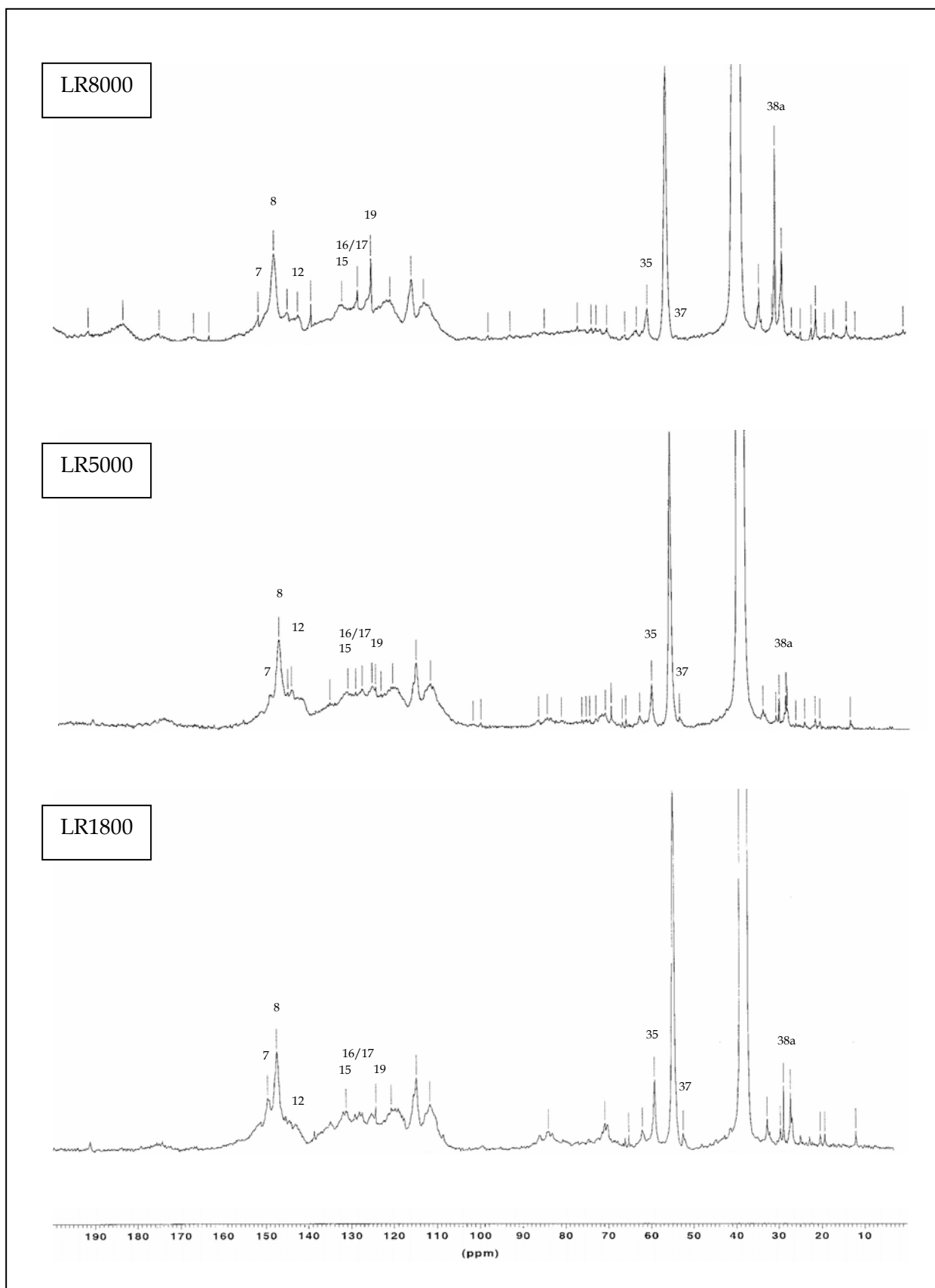


Figura III.58 - Espectros RMN do  $^{13}\text{C}$  da LR1800, LR5000 e LR8000.

De um modo geral pode apreciar-se que o espectro da MWL contém sinais relativamente finos, quer na região aromática, quer na região alifática, enquanto que a lenhina residual, sobretudo em estágios avançados do cozimento, possui sinais mais alargados, sugerindo uma heterogeneidade química superior e uma estrutura alterada (Froass *et al.*, 1996).

### Região Aromática

As estruturas fenólicas são algumas das mais importantes unidades da lenhina, uma vez que elas são mais reactivas do que as estruturas não fenólicas face aos reagentes de cozimento e branqueamento.

É importante estabelecer a relação entre as estruturas fenólicas e não fenólicas para pesquisar alterações químicas na macromolécula. Nos espectros RMN do  $^{13}\text{C}$ , estes grupos correspondem aos sinais a 147,6 ppm (C3 em unidades G ne) e a 149,4 ppm (C3 em unidades G e), respectivamente.

No cozimento kraft forma-se uma grande quantidade de estruturas fenólicas devido à quebra das ligações  $\beta$ -O-4 (Gellerstedt e Lindfors, 1984). Na lenhina residual das pastas cruas o elevado conteúdo em estruturas fenólicas pode ver-se como um sinal pontiagudo e bem definido a 147,6 ppm. Como se verifica na tabela III.XXIV, este sinal aumenta de intensidade ao longo de todo o cozimento, desde os instantes iniciais até à fase de deslenhificação residual prolongada, ao passo que o sinal a 149,4 ppm diminui durante a deslenhificação. Estes factos mostram a ruptura evidente das ligações  $\beta$ -aril-éter (Toven e Gellerstedt, 1999). Não existe diferença notória entre estes picos na MWL e na MWLh, o que indica que o processo de hidrólise ácida não conduziu a significativas quebras de ligação  $\beta$ -O-4 e criação de novos grupos —OH fenólicos, como se poderá confirmar pela figura III.56 e pela tabela III.XXV.

No espectro RMN do  $^{13}\text{C}$  alguns sinais que pertencem às estruturas condensadas podem distinguir-se facilmente. Na região aromática, o sinal mais forte é a 124,8 ppm e pertence às estruturas C5/C5' em estruturas 5-5' ne. Para além deste sinal, há outros sinais atribuídos às estruturas bifenilo (Drumond *et al.*, 1989; Robert, 1992), nomeadamente a 143,5 ppm e 132,4 ppm. Estes sinais permitem realizar apenas uma análise semi-quantitativa, devido à sua largura e sobreposição com sinais vizinhos. No entanto, pode verificar-se, pelas figuras III.56 a III.58 e pela tabela III.XXIV, que a sua intensidade aumenta ao longo do cozimento. O aumento relativo destes sinais durante a deslenhificação, sobretudo na fase de

deslenhificação residual, indica a acumulação destas estruturas condensadas durante o cozimento. Esta ocorrência deve-se, talvez, a uma degradação preferencial das ligações éter que são facilmente hidrolisáveis, ao contrário das ligações C—C, que são mais estáveis.

Os átomos de carbono vinílicos estão localizados na região aromática do espectro e são muito difíceis de distinguir de outros carbonos insaturados. A sequência DEPT pode facilitar a atribuição desses carbonos. Os sinais em 130,0 e 128,0 ppm são atribuíveis a estruturas estireno e/ou estilbeno. A presença de carbonos vinílicos na lenhina residual das pastas cruas é esperada, embora os teores destas estruturas nas lenhinas residuais sejam muito baixos, notando-se, porém, um incremento no final da deslenhificação. Estas ligações múltiplas podem formar-se por ruptura da ligação  $C\gamma-C\beta$ , com libertação de formaldeído, ou por rupturas sulfidolíticas das ligações  $\beta-O-4$ . As estruturas estilbeno e éter enólico podem ainda ser formadas como resultado das reacções de eliminação nas estruturas  $\beta-5$  e  $\beta-1$  durante o cozimento (Gellerstedt *et al.*, 1984; Gierer, 1980).

#### Grupos Carboxilo

O teor de grupos carboxilo nas lenhinas residuais e lenhinas dissolvidas da pasta kraft é muito baixo ou praticamente inexistente (sinais entre 167 ppm e 174 ppm), bem como na lenhina nativa, o que mostra que nesta fase a lenhina ainda não está oxidada. Observa-se que a partir da fase de deslenhificação residual (LR1800) estes dois sinais começam a ser perceptíveis. Na LR8000 ainda são mais notórios, o que revela uma maior oxidação e degradação daquela lenhina (Heuts, 1998).

#### Átomos de carbono alifáticos ligados a átomos de oxigénio

Os átomos de carbono das cadeias laterais que possuem uma ligação ao oxigénio estão centrados a cerca de 80-87 ppm, 70-72 ppm e 60-63 ppm, traduzindo as posições  $C\beta$ ,  $C\alpha$  e  $C\gamma$ , respectivamente. Pode observar-se nos espectros das figuras III.56 a III.58 que, de modo genérico, estes sinais diminuem progressivamente no decorrer do processo de deslenhificação, o que traduz uma alteração severa da estrutura da cadeia lateral durante e evolução do cozimento. Estas alterações são devidas à eliminação do grupo hidroximetilo da posição terminal ( $C\gamma$ ) com a libertação de formaldeído durante o cozimento e à transformação dos carbonos com ligação ao oxigénio em carbonos saturados sem ligação ao oxigénio (Gellerstedt *et al.*, 1999).



A ligação mais abundante na lenhina nativa é a ligação  $\beta$ -O-4. Durante o processo de deslenhificação grande parte destas ligações é quebrada, como já vimos, o que resulta na fragmentação da macromolécula. Nos espectros RMN do  $^{13}\text{C}$  da lenhina a presença de estruturas  $\beta$ -O-4 é revelada pelo sinal a 60,2 ppm. Na tabela III.XXIV evidencia-se a diminuição da intensidade relativa destes picos ao longo do cozimento.

#### Grupos $-\text{CH}_x$ Alifáticos

Na região espectral abaixo do sinal correspondente ao grupo metoxilo (55,8 ppm) podem encontrar-se grupos  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ . Nas lenhinas submetidas a cozimentos alcalinos estes carbonos existem em quantidades consideráveis, enquanto que na MWL esta região espectral apenas contém o sinal a 53,2 ppm ( $\text{C}\beta$  em  $\beta$ -1 e  $\beta$ -5). Este sinal em particular diminui durante o cozimento acabando por não ser visível na lenhina LR8000. Este facto mostra a quebra destas ligações e a degradação imposta pelo processo de cozimento, cujo prolongamento conduziu a uma degradação drástica da cadeia lateral das unidades básicas da lenhina. O maior grupo de sinais correspondentes a esta região alifática consiste nos carbonos metilénicos situados entre 20 ppm e 38 ppm. Entre estes, o sinal 38 a 29 ppm é o maior de todos e alguns autores consideram-no originado pelo grupo diguaiacilmetano com ligação 5-5'. Este tipo de estrutura pode ser formada durante o cozimento através da condensação com o formaldeído (Sipilä *et al.*, 2001). Mas não se pode excluir a hipótese de que a hidrólise ácida usada na extracção da lenhina pode também provocar esta reacção de condensação. Este sinal é inexistente na MWL e aparece com uma intensidade ligeiramente superior na MWLh, como se esperava. No entanto, este sinal sofre um incremento maior durante o cozimento, sobretudo a partir da fase de deslenhificação residual, onde se torna extremamente notório. Este pormenor permite-nos associá-lo às reacções de condensação típicas da fase final do cozimento, mais do que às reacções provocadas pela hidrólise ácida do isolamento da lenhina residual da pasta crua. Há, contudo, outros autores que atribuem este sinal a grupos metileno de ácidos gordos, que mesmo estando presentes como contaminantes em teores fracos, são suficientes para produzir um sinal de forte intensidade (Zhang e Gellerstedt, 2001; Sun e Tomkinson, 2001; Lopes *et al.*, 2000). De qualquer modo, como este pico apresenta uma intensidade crescente ao longo da deslenhificação e não parece razoável que haja uma acumulação destes contaminantes extractáveis no decorrer do processo, parece lógico não fazer liminarmente esta atribuição aos grupos metileno dos

extractáveis no presente caso. A atribuição definitiva e inequívoca deste pico só seria possível utilizando de métodos de espectroscopia de RMN 2D ou 3D, devido à sua maior segurança na atribuição dos picos (Marlin *et al.*, 2005; Liitiä *et al.*, 2003; Capanema *et al.*, 2001).

#### Estruturas Aldeído

Encontram-se teores muito pequenos de carbonos aldeídicos nas lenhinas analisadas. Eles existem em quantidades mínimas na lenhina nativa (MWL e MWLh), como cinamaldeído e vanilina/benzaldeído, detectados a 194 ppm e 191 ppm, respectivamente. O primeiro destes compostos sofre degradação durante o cozimento e, por isso, não se detecta nos espectros das diferentes lenhinas residuais. A vanilina pode, contudo, sobreviver ao longo do cozimento, pelo que o sinal correspondente persiste nas amostras, embora com uma intensidade gradualmente menor. Tal facto está de acordo com o determinado por outros investigadores (Gellerstedt *et al.*, 1999).

No tocante aos espectros das lenhinas dissolvidas, podem também apontar-se algumas características particulares. A figura III.59 apresenta um espectro RMN do  $^{13}\text{C}$  correspondente a uma destas amostras.

O sinal a 147,6 ppm correspondente às unidades fenólicas é ainda mais pronunciado na lenhina dissolvida do cozimento kraft do que nas lenhinas residuais porque estas estruturas são as mais hidrofílicas e, por isso, partem mais facilmente no licor.

A quantidade de estruturas não fenólicas, ou seja, estruturas eterificadas (149,4 ppm) é, pelo contrário, muito mais reduzida nas amostras, por se encontrarem ainda por despolimerizar na rede tridimensional da lenhina na parede celular (Gellerstedt *et al.*, 1984).

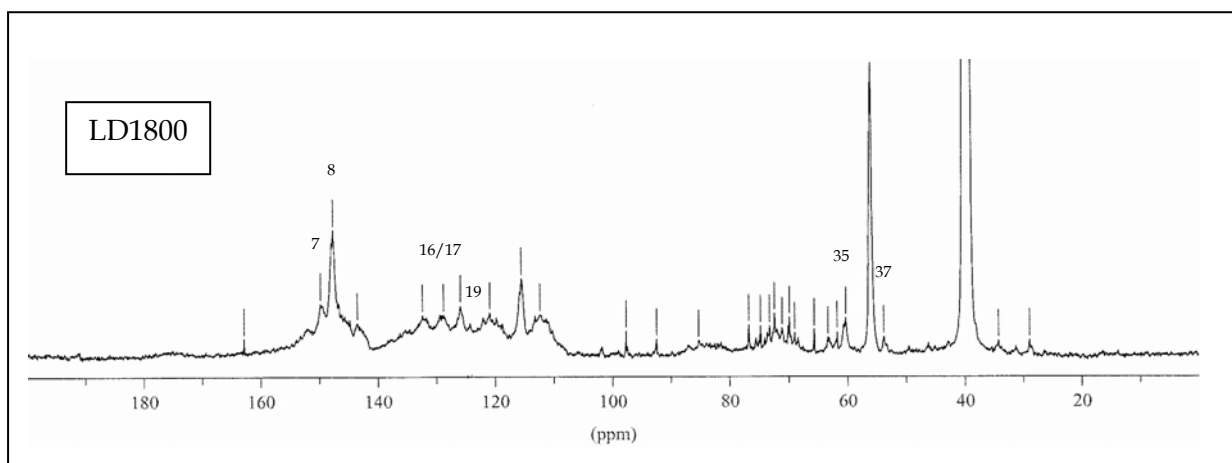


Figura III.59 - Espectro RMN do  $^{13}\text{C}$  da lenhina dissolvida obtida no cozimento de referência, com factor H de 1800.

O sinal 19 a 124,8 ppm correspondente a algumas estruturas condensadas do tipo fenólico é ainda mais pronunciado na lenhina dissolvida do que na lenhina residual, sendo este resultado suportado por dados de análise de degradação oxidativa (Gellerstedt e Lindfors, 1984) e pelo verificado nas presentes análises de oxidação com  $\text{KMnO}_4$  até à fase de deslenhificação final (*vide* figuras III.40 e III.42).

Os sinais a 130,0 ppm e 128,0 ppm correspondentes às estruturas estireno e/ou estilbeno são mais intensos nas lenhinas dissolvidas do que nas correspondentes lenhinas residuais, talvez devido à maior solubilização das estruturas éter enólico (Sipillä, 2002; Gellerstedt *et al.*, 1999).

No caso das lenhinas dissolvidas no licor kraft os teores relativos das estruturas contendo  $\text{C}_\gamma$  (60,2 ppm) são menores, demonstrando também o elevado grau de degradação da cadeia lateral das lenhinas dissolvidas (Sipillä, 2002).

O sinal atribuído aos carbonos do grupo  $\text{—CH}$  pertencente às estruturas  $\beta\text{—}\beta$  e  $\beta\text{—}5$  intactas, localizado a 53,2 ppm, apresenta uma maior intensidade no caso das lenhinas residuais em comparação com as lenhinas dissolvidas. Isto indica uma certa conversão destas estruturas para estilbenos e demonstra que a lenhina residual foi menos exposta ao licor de cozimento relativamente à lenhina dissolvida que parte em solução.

Os resultados quantitativos dos espectros, obtidos com uma precisão de  $\pm 5\%$ , estão compilados nas tabelas III.XXV e III.XXVI reportando-se, respectivamente, às lenhinas residuais e às lenhinas dissolvidas.

As lenhinas residuais apresentam valores de carbonos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  muito abaixo de 1, valor que traduziria uma cadeia lateral completa. Estes valores para a MWL são respectivamente 0,88, 0,91 e 0,87, mostrando que esta lenhina ainda não sofreu degradação da cadeia lateral. No gráfico da figura III.60 mostra-se a evolução do valor do somatório do número de carbonos da cadeia lateral ao longo do cozimento e a sua comparação com as amostras MWL e MWLh.

Pode observar-se através dos valores exibidos pela MWL e MWLh que o processo de hidrólise ácida causa degradação da cadeia lateral, embora haja, para além desta, um decréscimo genérico do conteúdo destes carbonos ao longo do cozimento, maioritariamente sentido desde a deslenhificação principal, o que indica a progressiva degradação da estrutura da cadeia lateral da lenhina.

Tabela III.XXV - Valores quantitativos para os diferentes grupos funcionais nas amostras de lenhinas residuais, avaliados por RMN do  $^{13}\text{C}$  e expressos por grupo aromático.

|   | MWLh          | LR100         | LR400         | LR600         | LR1000        | LR1800        | LR5000        | LR8000 |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------|
| C $\alpha$  | 0,36          | 0,33          | 0,42          | 0,47          | 0,38          | 0,45          | 0,30          | a)     |
| C $\beta$   | 0,60          | 0,45          | 0,47          | 0,52          | 0,41          | 0,35          | 0,20          | a)     |
| C $\gamma$  | 0,43          | 0,37          | 0,44          | 0,51          | 0,43          | 0,29          | 0,21          | 0,15   |
| C3 $\underline{e}$ /C4 $\underline{e}$ +C3 $\underline{ne}$ | 0,54          | 0,49          | 0,40          | 0,41          | 0,34          | 0,47          | 0,23          | 0,15   |
| C—O   | 1,74          | 1,39          | 1,34          | 1,48          | 1,25          | 1,20          | < 0,70        | a)     |
| Cter./Cquat.  | 2,77/<br>3,33 | 2,63/<br>3,37 | 2,41/<br>3,60 | 2,22/<br>3,78 | 2,62/<br>3,38 | 2,10/<br>3,90 | 2,25/<br>3,75 | a)     |
| OH primários  | 0,55          | 0,61          | 0,48          | 0,40          | 0,38          | 0,36          | 0,30          | a)     |
| OH secundários  | 0,23          | 0,21          | 0,17          | 0,17          | 0,20          | 0,19          | 0,14          | a)     |
| OH fenólicos  | 0,25          | 0,30          | 0,31          | 0,33          | 0,47          | 0,50          | 0,48          | a)     |
| OH totais   | 1,03          | 1,12          | 0,96          | 0,90          | 1,05          | 1,05          | 0,92          | a)     |

a) Não foi possível fazer a quantificação devido à elevada degradação sofrida pela lenhina desta amostra.

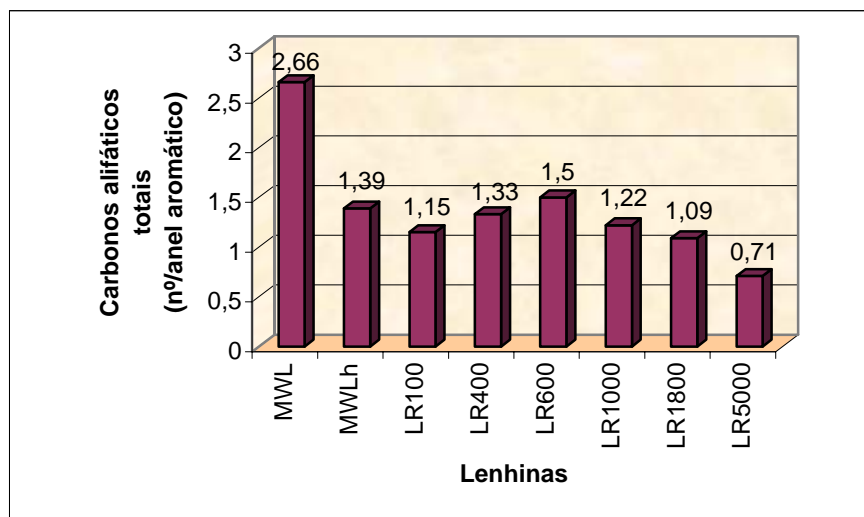


Figura III.60 - Evolução do somatório do número de carbonos da cadeia lateral ao longo da deslenhificação.

A diminuição do conteúdo de C $\gamma$  durante a deslenhificação, mais evidente durante a deslenhificação residual, está de acordo com os dados da literatura (Gellerstedt *et al.*, 1984) e

pode ser atribuído à quebra das ligações entre C $\beta$ -C $\gamma$ , com libertação de formaldeído, como se mostrou na figura I.28.

A quantidade de estruturas condensadas presentes nas lenhinas pode analisar-se pela quantificação dos carbonos quaternários aromáticos. Assim, a presença de um substituinte em C5 resulta num anel aromático com um total de 4 carbonos quaternários uma vez que a cadeia lateral e os 2 substituintes com oxigénio (grupo fenólico e grupo metoxilo na lenhina guaiacilo) providenciam 3 destes carbonos. Os resultados obtidos mostram que o rácio C terciário aromático/C quaternário aromático decresce com a deslenhificação, o que implica um aumento dos carbonos quaternários. Este facto está de acordo com uma estrutura mais condensada da lenhina para maiores extensões de deslenhificação, como também foi observado por outros grupos de trabalho, relativamente a outras espécies de madeira (Argyropoulos *et al.*, 1999; Jiang e Argyropoulos, 1999; Froass *et al.*, 1996; Granata e Argyropoulos, 1995).

O sinal correspondente ao rácio C $\underline{3e}$ /C $\underline{4e}$ +C $\underline{3ne}$  é representativo do quociente entre as estruturas eterificadas e não eterificadas e indica a quebra das ligações éter alquil-arílicas ao longo da deslenhificação. Este resultado corrobora os valores respeitantes às ligações éter alifáticas C—O, que também decresce.

A despolimerização é coerente com o aumento dos grupos hidroxilo fenólicos observado para níveis de deslenhificação elevados, devido à quebra das estruturas  $\beta$ -O-4, tal como se esperava (Pu *et al.*, 2001; Pan e Sano, 2000; Froass *et al.*, 1998).

Obtiveram-se menos resultados quantitativos das amostras de lenhinas dissolvidas, o que se deve a uma degradação extensa destas amostras que originam sinais RMN do  $^{13}\text{C}$  de integração difícil. Contudo, os resultados obtidos encontram-se na tabela III.XXVI.

Tabela III.XXVI - Valores quantitativos para os diferentes grupos funcionais nas amostras de lenhinas dissolvidas, avaliados por RMN do  $^{13}\text{C}$  e expressos por grupo aromático.

|                | LD100 | LD400 | LD600 | LD1000 | LD1800 | LD5000 |
|----------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| C $\gamma$     | 0,17  | 0,17  | 0,16  | 0,17   | 0,17   | 0,19   |
| OH primários   | 0,47  | 0,41  | 0,39  | 0,39   | 0,38   | 0,29   |
| OH secundários | 0,39  | 0,26  | 0,28  | 0,34   | 0,37   | 0,17   |
| OH fenólicos   | 0,51  | 0,41  | 0,44  | 0,60   | 0,60   | 0,54   |
| OH totais      | 1,37  | 1,08  | 1,11  | 1,33   | 1,35   | 1,00   |

O teor de  $C_\gamma$  é igualmente menor nas lenhinas dissolvidas, ao passo que o teor de grupos hidroxilo fenólicos é mais elevado do que os teores homólogos nas lenhinas residuais, como facilmente se constata nos gráficos das figuras III.61 e III.62.

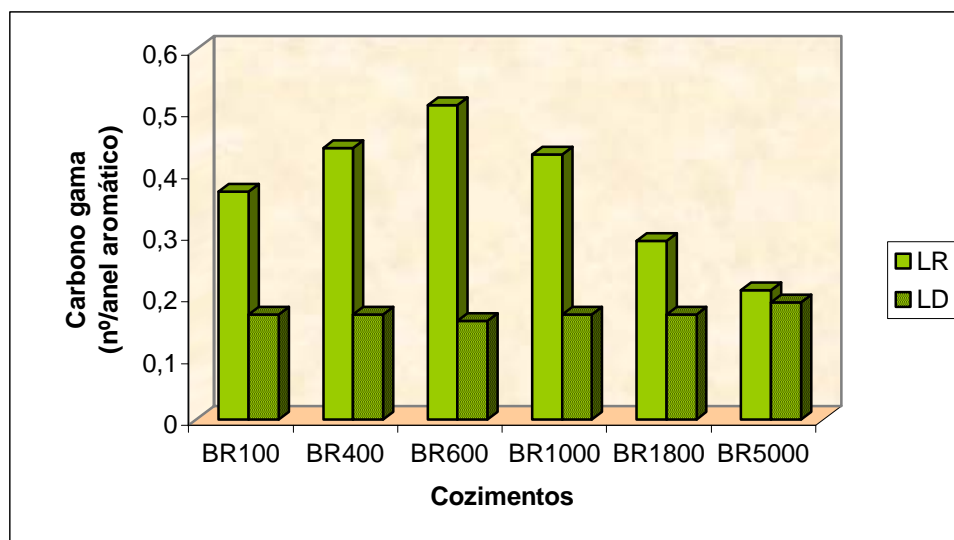


Figura III.61 - Comparação entre o teor de carbonos gama nas lenhinas residuais e dissolvidas ao longo da deslenhificação.

Estes resultados estão de acordo com as reacções propostas para o cozimento kraft, nomeadamente a reacção de quebra da ligação  $C\beta-C_\gamma$  e a despolimerização por clivagem das ligações éter (Fengel e Wegener, 1989; Gellerstedt *et al.*, 1984).

O gráfico da figura III.62 corrobora os resultados já apresentados na análise da oxidação pelo permanganato de potássio (figuras III.41 e III.43).

Pelos resultados expostos, observa-se que o cozimento conduz a uma lenhina residual que, de modo global, foi degradada similarmente à lenhina dissolvida. Todavia, pode assumir-se que a degradação sofrida pelas lenhinas dissolvidas é mais extensa do que a sofrida pela lenhina remanescente nas fibras, ou que a lenhina com menor cadeia lateral e possuidora de grupos hidroxilo fenólicos livres é preferencialmente extraída da pasta. A permanência da lenhina residual nas fibras pode dever-se à sua elevada massa molecular, à falta de grupos hidrofílicos em quantidade suficiente, à presença de algumas ligações remanescentes aos açúcares insolúveis ou ao facto das estruturas  $\beta$ -O-4 remanescentes serem mais refractárias à hidrólise por serem constituídas sobretudo pelo isómero treu, mais estável, conforme proposto por Jiang e Argyropoulos (1994).

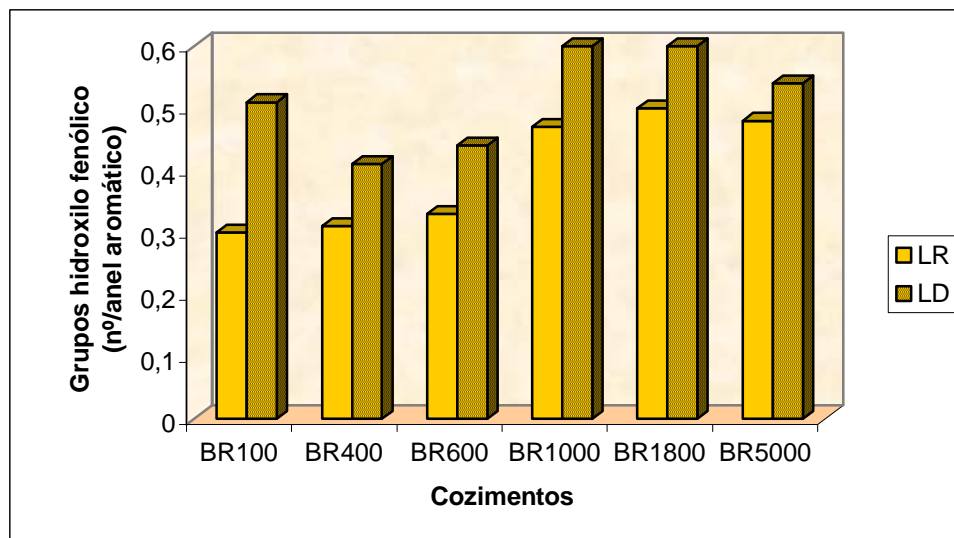


Figura III.62 – Comparação entre o teor de grupos hidroxilo fenólico nas lenhinas residuais e dissolvidas ao longo da deslenhificação.

### 3.5.6 Caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise de componentes principais (PCA)

#### 3.5.6.1 - Análise qualitativa e semi-quantitativa por FTIR

Os espectros das amostras de lenhina revelaram a presença das principais bandas que caracterizam a sua estrutura. Podem distinguir-se essas bandas no espectro da figura III.63, correspondente à amostra da MWL, mais representativa da lenhina de *P. pinaster* inalterada.

No espectro da figura III.63 podem distinguir-se as seguintes bandas:

- banda a cerca de 3415  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída aos grupos —OH;
- banda entre 2850 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ , representando os grupos —CH; —CH<sub>2</sub> e —CH<sub>3</sub>;
- duas bandas a 1710 e 1670  $\text{cm}^{-1}$ , caracterizando as funções carbonilo não conjugadas e conjugadas, respectivamente.
- banda a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente às vibrações do anel aromático; (G condensado > G eterificado)
- banda a 1514  $\text{cm}^{-1}$ , que prova a presença do grupo G;
- banda a 1460  $\text{cm}^{-1}$ , representando os grupos metilo e metileno;
- banda a 1425  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à vibração da ligação C—H dos anéis aromáticos;

- h. banda a  $1270\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao alongamento dos anéis G + C=O;
- i. banda a  $1220\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a ligações C—C + C—O + C=O; (G condensado > G eterificado)
- j. banda a  $1140\text{ cm}^{-1}$ , típica para grupos G, devida a deformações no plano das ligações C—H aromáticas; (G condensado < G eterificado)
- l. banda a  $1090\text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença de ligações C—O em álcoois secundários alifáticos e éteres alifáticos;
- m. banda a  $1030\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a deformações no plano das ligações C—H dos anéis aromáticos, de grande intensidade para os grupos G e deformações da ligação C—O em álcoois primários;
- n. bandas em  $865$  e  $820\text{ cm}^{-1}$ , específicas para o alongamento das ligações C—H nas posições 2, 5 e 6, nos grupos G.

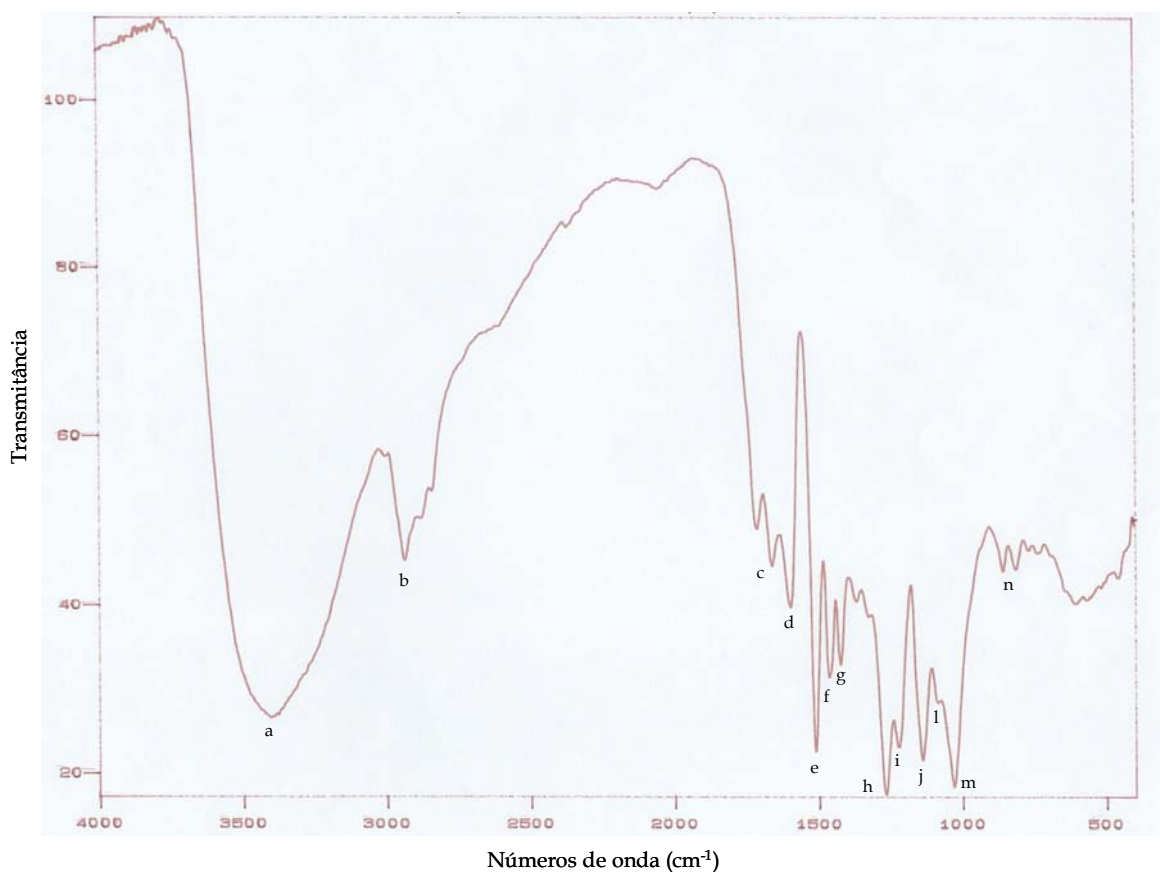


Figura III.63 - Espectro FTIR da MWL.



Na figura III.64 agrupam-se os espectros correspondentes a algumas das lenhinas residuais obtidas nas diferentes fases da deslenhificação. Nesta figura pode verificar-se que a similitude entre os vários espectros é grande, quer relativamente às lenhinas das pastas entre si, quer entre estas e a MWL. A análise da figura aponta para a complexidade dos espectros e para a dificuldade em executar um estudo distintivo e preciso dos espectros FTIR de lenhinas em geral e destes espectros, em particular. No entanto, tentou fazer-se uma análise qualitativa de comparação entre todas as amostras das lenhinas residuais em estudo, destacando-se na tabela III.XXVII os principais aspectos distintivos.

Tabela III.XXVII – Aspectos distintivos dos espectros FTIR das lenhinas residuais ao longo da deslenhificação.

| Alterações | Nº onda banda (cm <sup>-1</sup> ) | Evolução na transformação madeira-pasta |                         |                           |                       |
|------------|-----------------------------------|---|-------------------------|---------------------------|-----------------------|
|            |                                   | MWL                                     | Deslenhificação inicial | Deslenhificação principal | Deslenhificação final |
| 1          | 820 e 865                         | ●                                       | ⇒                       | ⇩                         | ⇩                     |
| 2          | 1030                              | ●                                       | ⇒                       | ⇩                         | ⇩⇩                    |
| 3          | 1090                              | ○                                       | ↗                       | ⇒                         | ⇒                     |
| 4          | 1140                              | ●                                       | ⇒                       | ⇒                         | ⇩                     |
| 5          | 1220                              | ●                                       | ⇒                       | ⇒                         | ↗                     |
| 6          | 1515                              | ●                                       | ⇒                       | ⇩                         | ⇩⇩                    |
| 7          | 1710                              | ●                                       | ⇩                       | ⇒                         | ↗                     |

Legenda:

- banda bem visível;
- banda praticamente inexistente;
- ⇒ banda com intensidade semelhante;
- ↗ aumento da intensidade da banda;
- ⇩ diminuição da intensidade da banda;
- ⇩⇩ diminuição acentuada da intensidade da banda.

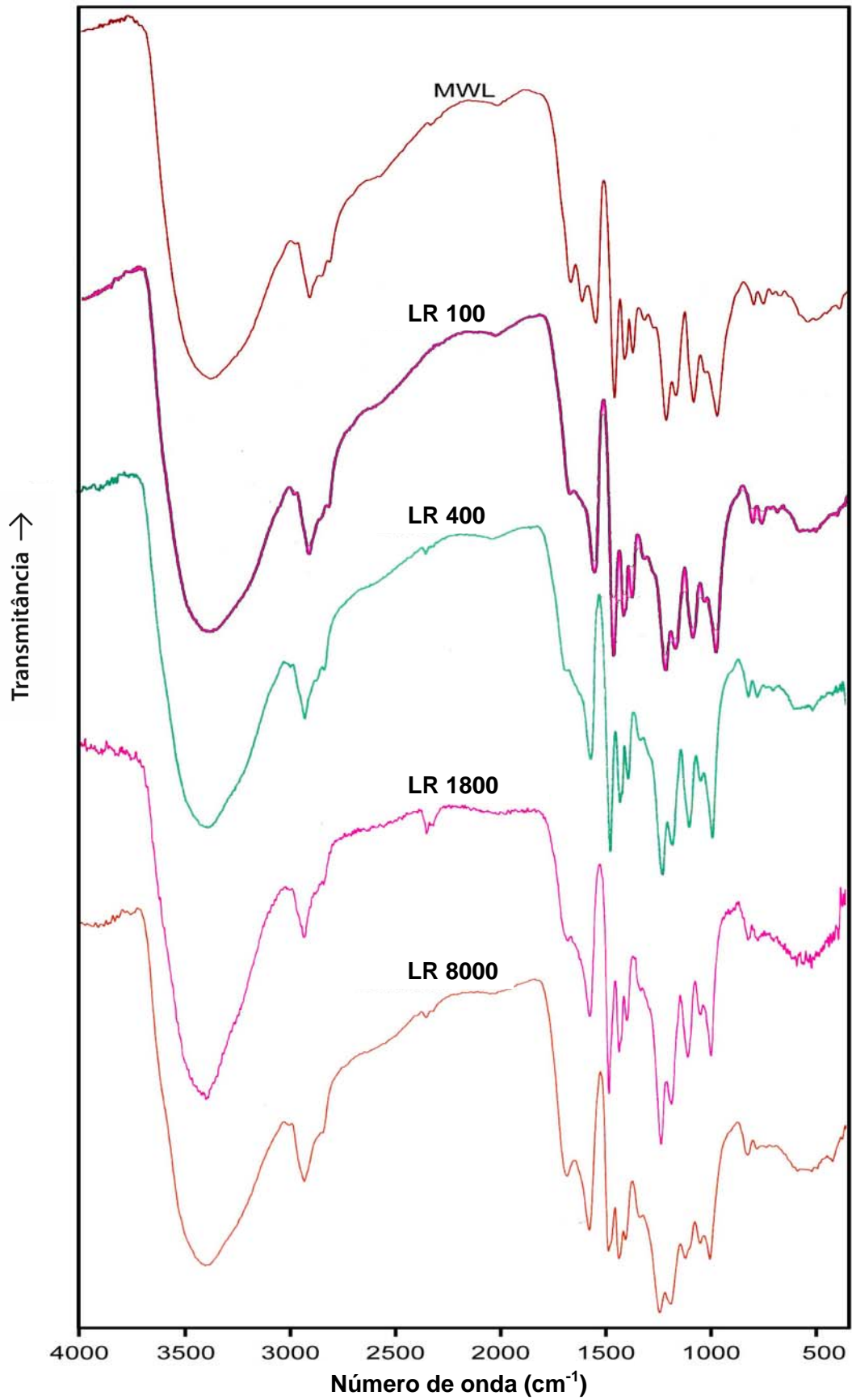


Figura III.64 - Espectros FTIR da MWL e das lenhinas residuais ao longo do processo de cozimento.

A alteração 1 conduz à ideia do desaparecimento progressivo das deformações da ligação C—H fora do plano nas posições 2, 5 e 6 nos grupos G. Tal facto sugere uma diminuição da substituição no anel aromático que pode eventualmente dever-se à condensação, como se verifica nas análises de RMN do  $^{13}\text{C}$  (tabela III.XXV) e nas análises da oxidação pelo permanganato (figura III.40).

A alteração 2 aponta para uma diminuição das deformações da ligação C—O em álcoois primários, o que corrobora a existência de reacções de degradação do  $\text{C}_\gamma$ , como se mostrou pelas análises de RMN do  $^{13}\text{C}$  (tabela III.XXV).

A alteração 3 indica-nos o aumento das ligações C—O em álcoois secundários alifáticos durante a deslenhificação inicial e a manutenção dessas estruturas ao longo do cozimento. Esta alteração deve-se à diminuição das ligações éter ao longo da deslenhificação, pela quebra das ligações  $\beta\text{-O-4}$  e  $\alpha\text{-O-4}$  (reacções esquematizadas nas figuras I.24, I.25 e I.27).

A alteração 4 parece indicar que na deslenhificação final diminuem as deformações no plano das ligações C—H dos anéis aromáticos, típicas do grupo G, o que sugere que nesta fase os anéis aromáticos se apresentam mais condensados.

A alteração 5 mostra que no final do cozimento a intensidade desta banda é superior, o que está de acordo com o proposto por Faix (1992a) quando considera que a banda é superior no caso dos anéis guaiacilo condensados relativamente à intensidade da banda dos anéis eterificados, e corrobora em absoluto a alteração 4, que aponta para uma maior condensação nesta fase final.

A alteração 6 mostra que a partir da deslenhificação principal e sobretudo na deslenhificação final existe uma degradação da macromolécula da lenhina, diminuindo, assim, a intensidade da banda típica para os grupos guaiacilo (Kirk e Chang, 1975).

A alteração 7 indica que na deslenhificação final há um aumento dos grupos C=O, possivelmente em virtude do aumento das reacções de condensação com os açúcares (Lai, 1991) ou das reacções de oxidação sofridas pela lenhina durante o cozimento kraft.

O grau de condensação da lenhina também pode ser avaliado através da espectroscopia FTIR. Faix (1991) propôs o cálculo de um índice de *cross-linking* a partir dos dados espectrais, utilizando o quociente entre o somatório das absorvâncias dos sete mínimos (1550, 1484, 1440, 1395, 1300, 1177 e 1070  $\text{cm}^{-1}$ ) e das absorvâncias dos seis máximos (1510, 1463, 1423, 1329, 1224 e 1140  $\text{cm}^{-1}$ ), tendo este sido utilizado por outros autores (Seca, 1999; Faix *et al.*, 1994).

A partir dos valores de transmitância determinados para estas amostras calcularam-se também os respectivos índices de *cross-linking*, utilizando o quociente entre os mínimos e os máximos homólogos. Estes índices correspondem aos graus de condensação das lenhinas no decorrer do cozimento e apresentam-se no gráfico da figura III.65.

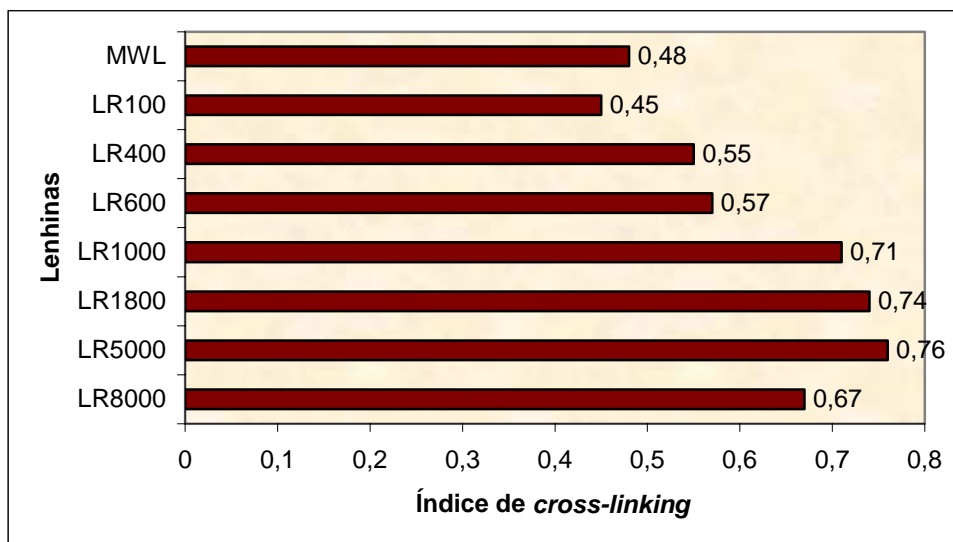


Figura III.65 - Índices de *cross-linking* das lenhinas residuais ao longo da deslenhificação.

Os valores encontrados revelam um grau de condensação crescente ao longo do cozimento, até ao máximo de deslenhificação alcançado para o cozimento BR5000, o que corrobora os resultados da análise qualitativa de FTIR, as análises de RMN do  $^{13}\text{C}$  e o ensaio de oxidação pelo permanganato de potássio. O facto da amostra LR8000 apresentar um índice inferior ao exibido pela amostra LR5000, tal como aconteceu no caso do rácio C/nC, pode estar relacionado com a grande degradação desta amostra, já evidenciada em III.3.5.5.

Na figura III.66 apresentam-se os espectros FTIR das lenhinas dissolvidas correspondentes às amostras de lenhinas residuais analisadas na figura III.64. Comparando a evolução destes dois conjuntos durante o processo de deslenhificação podem apontar-se algumas modificações. Entre as bandas n e m, a cerca de  $976\text{ cm}^{-1}$ , as lenhinas dissolvidas apresentam uma banda ligeira, que, segundo Faix (1992a), é correspondente à deformação no plano das unidades estruturais comportando o isómero trans do tipo  $\text{—HC=CH—}$ .

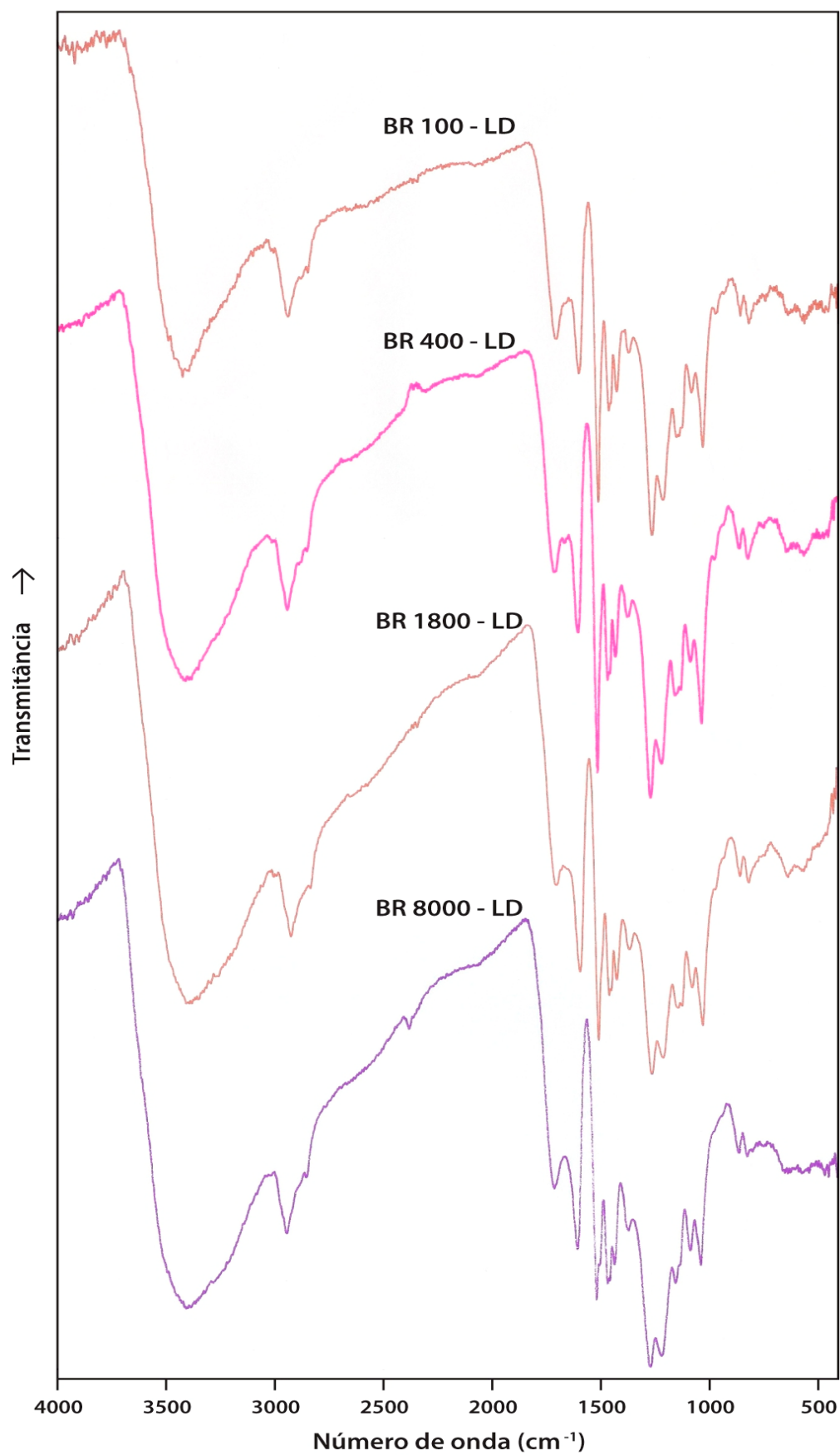


Figura III.66 - Espectros FTIR das lenhinas dissolvidas ao longo do processo de cozimento.

À semelhança do verificado na alteração 2 das lenhinas residuais também se nota, nas lenhinas dissolvidas, uma diminuição da intensidade das deformações da ligação C—O em álcoois primários, em virtude da degradação do C $\gamma$ , facto já divulgado para outras espécies (Ibarra *et al.*, 2005).

As lenhinas dissolvidas apresentam uma intensidade superior da banda l, a 1086 cm<sup>-1</sup>, o que denota o aumento das ligações C—O em álcoois secundários alifáticos, evidenciando que estas foram sujeitas a uma despolimerização por quebra das ligações  $\alpha$ -O-4 e  $\beta$ -O-4 ainda superior à experimentada pelas lenhinas residuais.

Na figura III.66 observa-se que todas as amostras possuem, em 1140 cm<sup>-1</sup>, duas bandas mal resolvidas, rombas e pequenas, ao passo que as correspondentes lenhinas residuais apresentam naquela gama de número de onda apenas uma banda, perfeita. Esta diferença pode indiciar um nível diferente de degradação e, eventualmente, de condensação dos anéis aromáticos, parecendo que as lenhinas dissolvidas possuem uma lenhina mais condensada do que as correspondentes residuais e nativa.

Na gama de números de onda, entre 1230 e 1221 cm<sup>-1</sup>, as bandas correspondentes às lenhinas dissolvidas são de maior intensidade, o mesmo acontecendo com a banda a 1605-1593 cm<sup>-1</sup>, apontando ambas para uma condensação superior destas lenhinas. Estes factos foram também assinalados por outros autores (Ibarra *et al.*, 2005).

Verifica-se que as lenhinas dissolvidas apresentam, até à fase de deslenhificação final, uma maior intensidade da banda a 1515 cm<sup>-1</sup> do que as correspondentes lenhinas residuais, e a partir deste ponto a deslenhificação acarreta degradação dos grupos guaiacilo nos dois conjuntos de amostras, uma vez que é notória a diminuição da intensidade desta banda.

Observa-se que as lenhinas dissolvidas apresentam a 1710 cm<sup>-1</sup> uma banda mais intensa do que as correspondentes lenhinas residuais, como foi verificado também por Ibarra e colaboradores (2005), o que se pensa dever-se a uma maior condensação com os açúcares. De facto, pode observar-se na tabela III.XVII e na figura III.33 que as lenhinas dissolvidas possuem maior teor de açúcares residuais.

De modo idêntico ao realizado para as lenhinas residuais, também se calcularam os índices de *cross-linking* das lenhinas dissolvidas, que se apresentam na figura III.67.

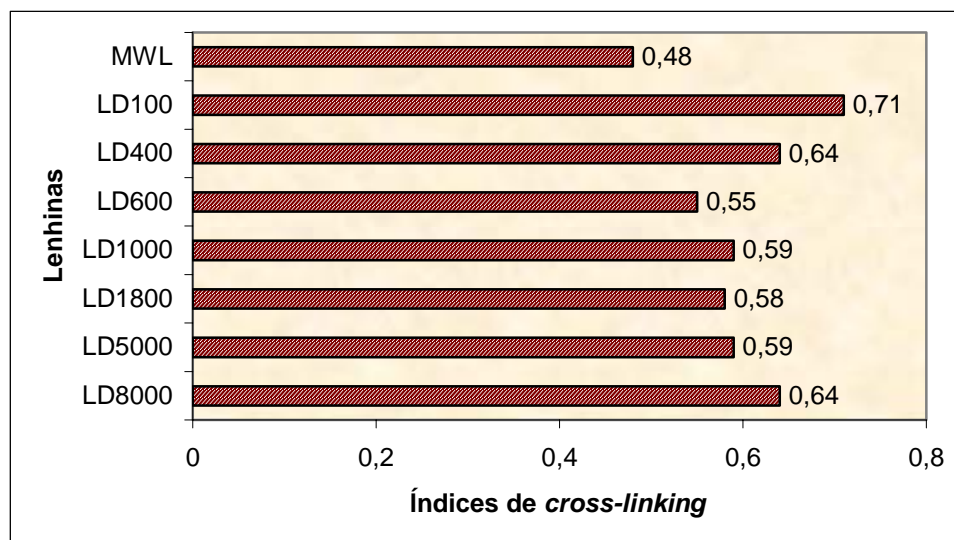


Figura III.67 – Índices de *cross-linking* das lenhinas dissolvidas ao longo da deslenhificação.

Os resultados exibidos neste gráfico mostram que a reticulação é mais elevada no caso das lenhinas dissolvidas até à deslenhificação principal, corroborando algumas avaliações qualitativas anteriormente expostas, embora não apresente uma tendência nítida de crescimento ou decréscimo no decorrer do processo, tal como se verificou para as amostras de lenhina residual. Esta verificação está de acordo com o facto destas lenhinas dissolvidas, também designadas por lenhinas kraft, apresentarem maiores alterações estruturais do que as lenhinas residuais relativamente à lenhina nativa, como tem sido proposto por outros investigadores (Ibarra *et al.*, 2005; Gellerstedt *et al.*, 1988; Gellerstedt e Gustafsson, 1987).

#### 3.5.6.2 - Análise PCA dos espectros FTIR

O método das componentes principais visa transformar um conjunto de variáveis iniciais correlacionadas entre si, isto é, os valores das absorvâncias ao longo da região espectral analisada, noutra conjunto com um menor número de variáveis não correlacionadas, ortogonais, designadas por componentes principais, diminuindo-se, deste modo, a complexidade da interpretação dos dados, ou seja, o espectro global de absorção no infravermelho. Os coeficientes das componentes principais, que se designam por *loadings* ou peso dos factores, definem cada uma das componentes principais (novas variáveis derivadas) que, por sua vez, explicam a variação máxima nos dados originais. As componentes principais são calculadas por ordem decrescente de importância, sendo que a

primeira componente principal (PC1) explica a máxima variância dos dados, a segunda (PC2) explica a máxima variância ainda não explicada pela primeira, e assim sucessivamente, até à última componente que terá, uma contribuição mínima para a explicação da variância total dos dados. Normalmente as três primeiras componentes principais explicam mais de 90% da variância entre as amostras.

Para o presente estudo e de acordo com o trabalho de Benar e colaboradores (1999), podemos considerar que os dados a analisar, obtidos no espectrómetro FTIR, se agrupam numa matriz  $\mathbf{X}$ , onde cada linha corresponde ao espectro registado para cada amostra de lenhina e onde as colunas consistem nas absorvâncias relativas, ocorridas para cada número de onda. As várias amostras de lenhina, agrupadas para cada estudo foram distribuídas num sistema de 1866 eixos correspondentes a todos os números de onda registados nos espectros. Esta matriz original é decomposta em 2 matrizes, como se mostra na figura III.68, respectivamente os *scores* ( $\mathbf{T}$ ) e os *loadings* ( $\mathbf{P}$ ), cujo produto  $\mathbf{TP}'$  (onde  $\mathbf{P}'$  significa a matriz  $\mathbf{P}$  transposta) representa os dados primitivos, sem que ocorra qualquer alteração das relações inter-amostras. Em notação vectorial, a matriz  $\mathbf{X}$  pode representar-se pelo somatório dos produtos  $\mathbf{t}_n$  e  $\mathbf{p}_n'$ , onde  $\mathbf{p}_n$  representa os pesos dos factores. A primeira componente principal (PC1) expressa pelo produto  $\mathbf{t}_1\mathbf{p}_1'$ , descreve a máxima variância existente entre as amostras e a segunda componente principal ( $\mathbf{t}_2\mathbf{p}_2'$ ), ortogonal à primeira, descreve o máximo da variação não descrita pela PC1 e assim por diante até  $\mathbf{t}_n\mathbf{p}_n'$ .

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccc}
 \boxed{\mathbf{X} = \text{espectro IV}} & \begin{array}{c} 1866 \\ \text{---} \\ 13 \end{array} & = \\
 & & \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{t}_1} \\ \begin{array}{c} 1 \\ \text{---} \\ 13 \end{array} \end{array} \\
 & & \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{p}_1} \\ \begin{array}{c} 1866 \\ \text{---} \\ 1 \end{array} \end{array} + \\
 & & \\
 \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{t}_2} \\ \begin{array}{c} 1 \\ \text{---} \\ 13 \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{p}_2} \\ \begin{array}{c} 1866 \\ \text{---} \\ 1 \end{array} \end{array} + \dots + \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{t}_{13}} \\ \begin{array}{c} 1 \\ \text{---} \\ 13 \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{p}_{13}} \\ \begin{array}{c} 1866 \\ \text{---} \\ 1 \end{array} \end{array}
 \end{array}
 \end{array}$$

Figura III.68 - Representação da matriz  $\mathbf{X}$  (dados do espectro IV) em linguagem vectorial. (Adaptado de Benar *et al.*, 1999).



Esta ferramenta permite revelar, claramente, os aspectos que causam a variação entre os dados. Assim, os resultados do PCA são visualizados em gráficos de *scores* e *loadings*. Os *scores*, são a projecção de cada amostra de lenhina nos eixos das componentes principais, representando as respectivas coordenadas neste novo espaço, onde o eixo das abcissas é a componente principal 1 e o eixo das ordenadas é a componente principal 2. Através da representação gráfica dos *scores* podem, até, individualizar-se *clusters* ou grupos homogêneos nos dados, reflectindo uma semelhança ou dissemelhança entre as amostras de lenhinas. Quanto mais afastados os *clusters*, maior será a distinção entre elas. Por outro lado, o gráfico dos *loadings* correspondentes mostra o peso de cada variável original, os números de onda, na respectiva componente (PC1, PC2, ...) dando a interpretação química para a classificação da lenhina no gráfico dos *scores*, sendo que, quanto maiores os picos observados nos gráficos dos *loadings*, maior é a importância daquelas bandas para a composição do valor do *score*. Identificadas essas bandas, pode retirar-se a informação necessária para, em última análise, se relacionar a componente principal com uma propriedade física ou físico-química que é a responsável pela distinção entre as amostras.

Podem realizar-se estudos de PCA nos espectros completos, antes ou após normalização pela absorção típica para a lenhina que geralmente corresponde às vibrações do anel aromático, numa zona entre 1505 e 1515  $\text{cm}^{-1}$ . Podem também excluir-se do estudo de PCA algumas regiões dos espectros, nomeadamente as regiões do início do espectro entre 400 - 700  $\text{cm}^{-1}$ , onde há pouca incidência de absorção típica dos compostos orgânicos, a região entre 1914 - 2392  $\text{cm}^{-1}$  onde a absorção é devida ao  $\text{CO}_2$  e as regiões acima de 3720  $\text{cm}^{-1}$  onde não se verificam bandas de absorção. Por vezes, também se exclui a zona das distensões das ligações O—H e C—H entre 2394 e 3718  $\text{cm}^{-1}$ , por poder estar afectada pelo teor de humidade da amostra.

Pelos estudos de PCA efectuados a um conjunto de 33 espectros respeitantes a amostras e réplicas de lenhinas dissolvidas e residuais obtidas com diferentes graus de deslenhificação, utilizando-se quer o espectro completo (entre 401 e 3998  $\text{cm}^{-1}$ ), quer o espectro da região das impressões digitais (entre 615 e 1900  $\text{cm}^{-1}$ ), verificou-se pelos gráficos dos *scores* de PC2 *versus* PC1 que os resultados foram muito semelhantes, como se observa nas figuras III.69 e III.70, não se observando a existência de nenhum *cluster* individualizado.

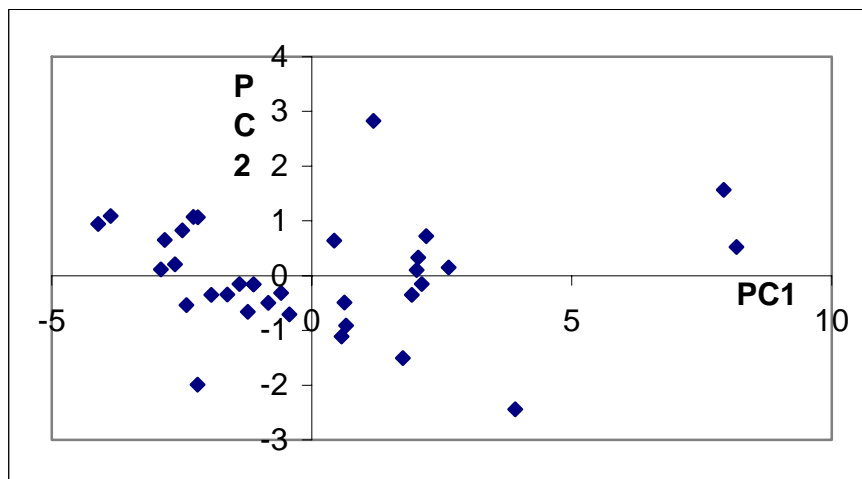


Figura III.69 - Gráfico dos *scores* de PC2 *versus* PC1 na análise dos espectros completos.

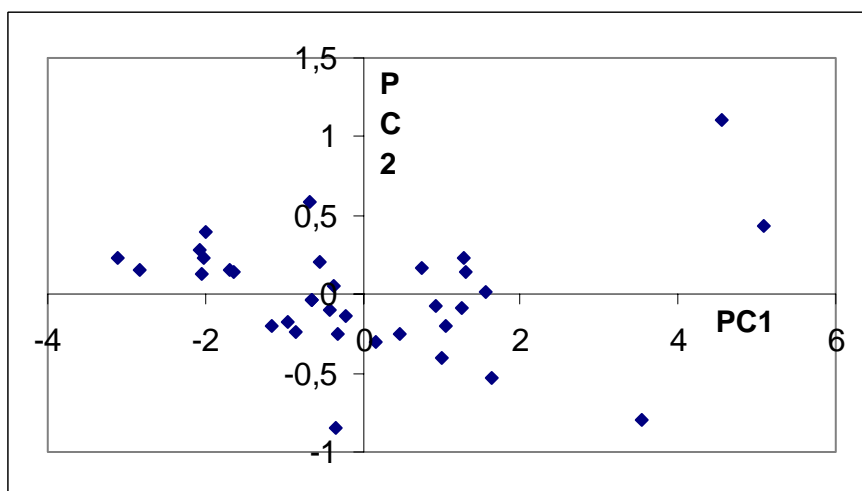


Figura III.70 - Gráfico dos *scores* de PC2 *versus* PC1 na análise dos espectros na região das impressões digitais.

Foram também analisados os espectros das lenhinas residuais e dissolvidas separadamente, tendo sido possível verificar a existência de uma dependência da variação do factor H em relação a PC1, havendo entre eles uma correlação logarítmica com  $R^2=0,82$ , no caso das lenhinas dissolvidas, como se mostra na figura III.71.

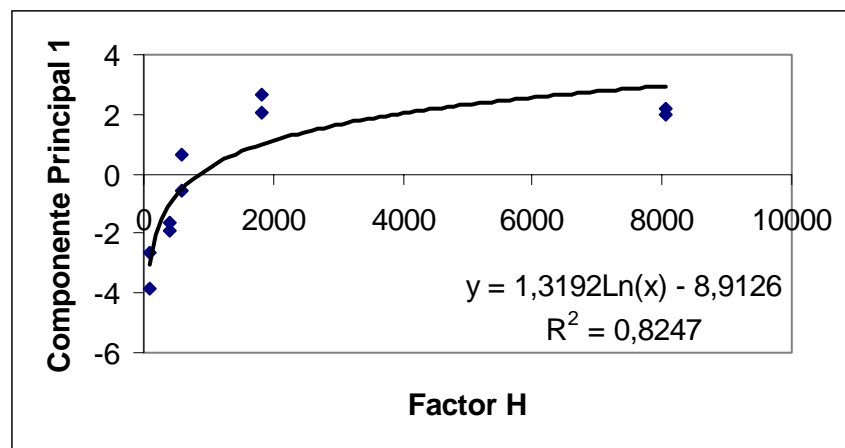


Figura III.71 – Representação da correlação entre o factor H e a PC1, no caso das lenhinas dissolvidas.

No que diz respeito aos espectros da lenhina residual, verificou-se não existir uma tão próxima correspondência com as componentes principais, o que se alterou, significativamente, com a normalização dos espectros. Assim, após normalização, pode verificar-se que a PC3 passou a ter uma importância significativa, como se vê pela figura III.72, onde é perceptível o mesmo comportamento logarítmico que se poderá considerar complementar ao de PC1 para as lenhinas dissolvidas, até com um coeficiente de correlação superior:  $R^2=0,91$ .

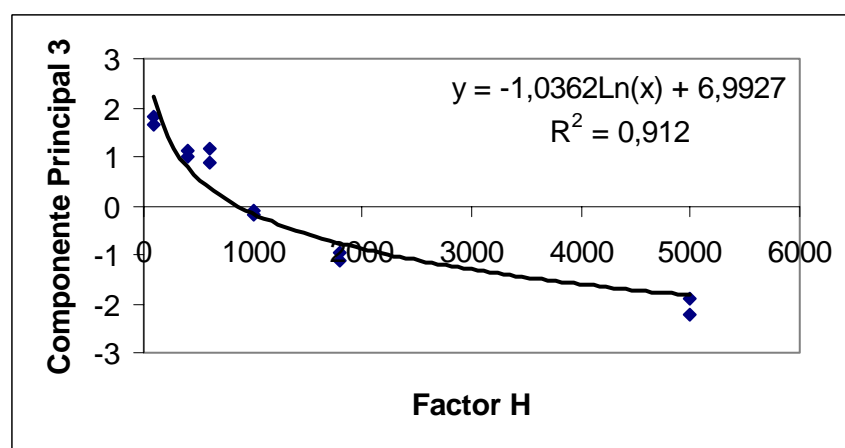


Figura III.72 – Representação da correlação entre o factor H e a PC3, no caso das lenhinas residuais.

Como se mostra na figura III.73, verifica-se que no domínio da PC1 há pouca informação, registando-se uma certa heterogeneidade significativa, até à região de 780  $\text{cm}^{-1}$ . No entanto, são perceptíveis algumas contribuições efectivas, nomeadamente em 1203, 1280 e em 1520  $\text{cm}^{-1}$ , registadas de modo oposto à contribuição da banda de 1550  $\text{cm}^{-1}$  (acima e abaixo do eixo das abcissas), explicando, no seu conjunto, as principais diferenças estruturais entre estas lenhinas. Estas bandas são, respectivamente, as bandas **i**, **h** e **e**, assinaladas em III.3.5.6.1, relativamente à figura III.63.

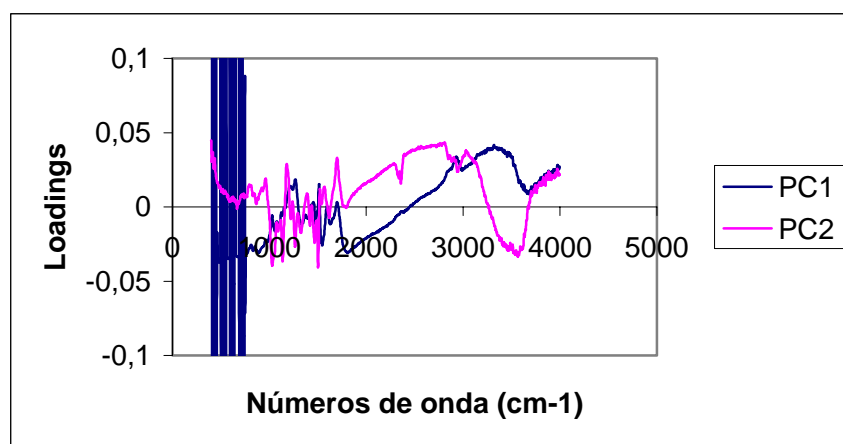


Figura III.73 - Gráfico dos loadings de PC1 e PC2 no caso das lenhinas residuais.

Já em PC2 podemos considerar a existência de mais informação, destacando-se as contribuições das bandas em 1140, 1269 e 1504  $\text{cm}^{-1}$ , bem como das bandas opostas em 1090 e 1709  $\text{cm}^{-1}$ . Esta informação está mais explícita quando se observa o gráfico do *loading* da PC3 (figura III.74), porque, de facto, a contribuição para a componente principal 3 é nitidamente dependente de bandas isoladas, como é o caso da banda de vibração do esqueleto aromático em 1512  $\text{cm}^{-1}$  e a banda de deformação no plano da ligação C—O, em 1032  $\text{cm}^{-1}$ . Notam-se ainda outras bandas contribuintes, embora com menor importância, pelo seu afastamento relativo ao eixo das abcissas, que se localizam em 1269 e 1140  $\text{cm}^{-1}$  e que correspondem ao grupo G e às ligações C—H no anel aromático. Estas bandas distintivas das lenhinas determinadas pela análise de PCA atestam as alterações ocorridas ao longo do processo de deslenhificação, já referidas e comentadas em III.3.5.6.1, nomeadamente as alterações 2 a 7.

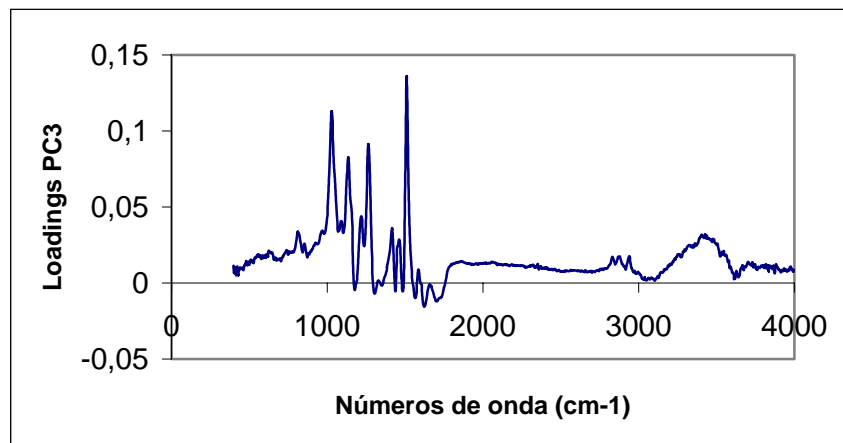


Figura III.74 – Gráfico dos *loadings* de PC3 no caso das lenhinas residuais.

Com base na informação das bandas de absorção explicativas da variação estrutural destas lenhinas isoladas ao longo do processo de deslenhificação e nos dados quantitativos de RMN do  $^{13}\text{C}$  para as mesmas lenhinas, verificou-se existir uma relação logarítmica entre os *scores* da PC3 e os decréscimos do teor de grupos  $\text{—OH}$  primários e de ligações  $\text{C—O}$  ao longo da deslenhificação, de aspecto semelhante à relação logarítmica entre os *scores* da PC3 e o factor H, no caso das lenhinas residuais, como se observa na figura III.75.

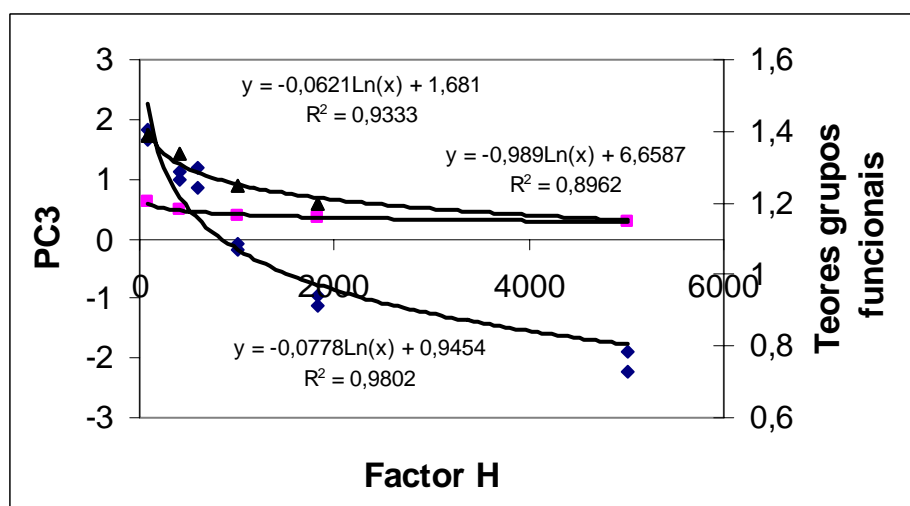


Figura III.75 – Relação entre PC3 e o factor H, o teor de grupos hidroxilo primários e o teor de ligações  $\text{C—O}$  das lenhinas residuais. Simbologia: losango azul - PC3; quadrado rosa - teor de  $\text{—OH}$  primários; triângulo preto - teor de ligações  $\text{C—O}$ .

Correlacionando a componente principal 3 com o teor de ligações C—O, verifica-se existir uma correlação muito boa, com  $R^2=0,99$  (figura III.76), mostrando que a explicação da variância dada pela PC3 reflecte plenamente as alterações químicas sofridas ao longo do processo e detectadas pela análise de RMN do  $^{13}\text{C}$ . A equação da recta de correlação pode até servir para prever o teor de ligações C—O em função da análise da PC3.

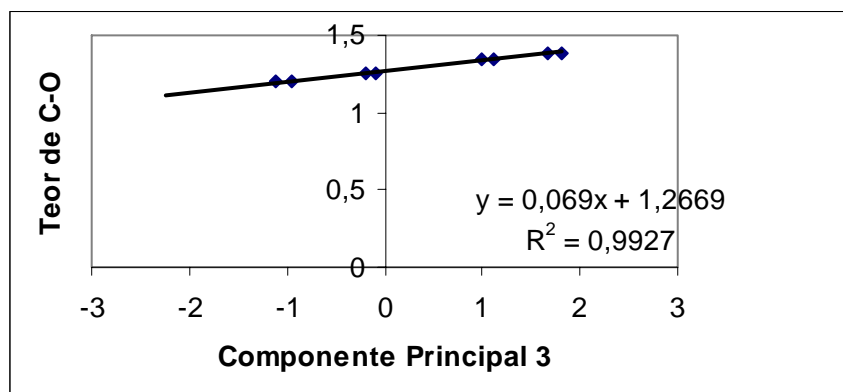


Figura III.76 - Relação entre PC3 e o teor de ligações C—O das lenhinas residuais.

Existem também correlações lineares entre PC3 e outros teores determinados por RMN do  $^{13}\text{C}$ , nomeadamente os grupos —OH primários, com um coeficiente de correlação de 0,90 (figura III.77), com o teor de hidroxilos fenólicos, com um coeficiente de correlação de 0,93 (figura III.78) e com o teor de carbono gama, com um coeficiente de correlação de 0,90 (figura III.79).

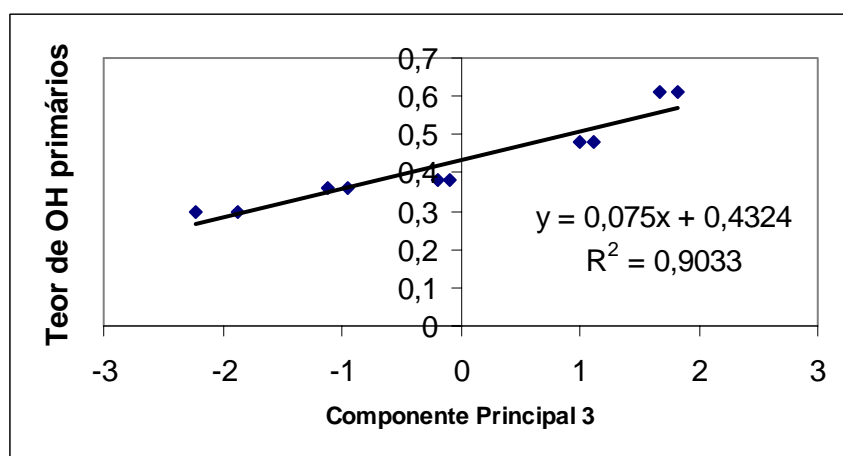


Figura III.77 - Relação entre PC3 e o teor de grupos —OH primários das lenhinas residuais.

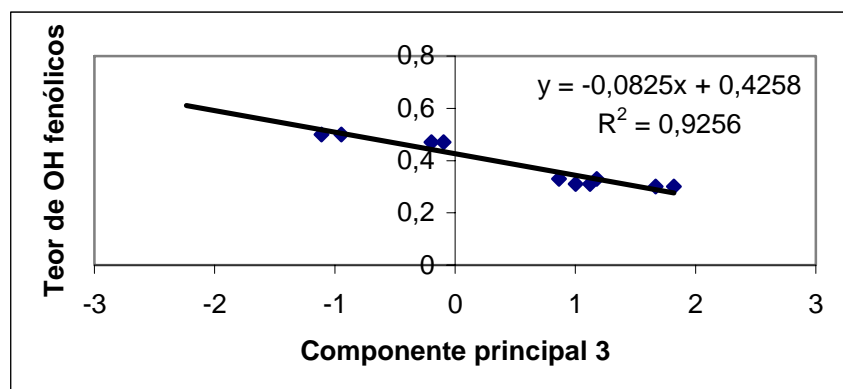


Figura III.78 – Relação entre PC3 e o teor de grupos —OH fenólicos das lenhinas residuais.

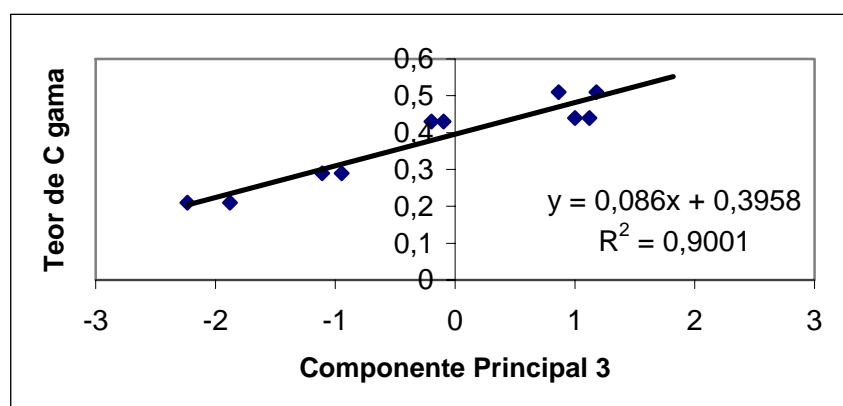


Figura III.79 – Relação entre PC3 e o teor de C $\gamma$  das lenhinas residuais.

No caso das lenhinas dissolvidas, elas apresentam-se mais degradadas e, assim, a informação química quantitativa que foi possível obter pelas análise de RMN do  $^{13}\text{C}$  é menor, pelo que só foi viável verificar a relação com o teor de —OH primários que, embora sendo uma correlação linear é, contudo, mais imperfeita do que as observadas nas lenhinas residuais, visto apresentar um coeficiente de correlação bastante inferior ( $R^2=0,68$ ).

Foram ainda obtidas correlações entre as alterações da lenhina residual determinadas por FTIR e PCA e o factor de reflectância das correspondentes pastas cruas, tendo-se verificado coeficientes de correlação aceitáveis para valores de factor H até 1800 ( $R^2=0,92$ ), como se exemplifica na figura III.80. O facto da correlação não ser verificada para valores superiores a 1800 não é demasiado importante, visto que, na indústria, não é usual obter factores H superiores a este valor.

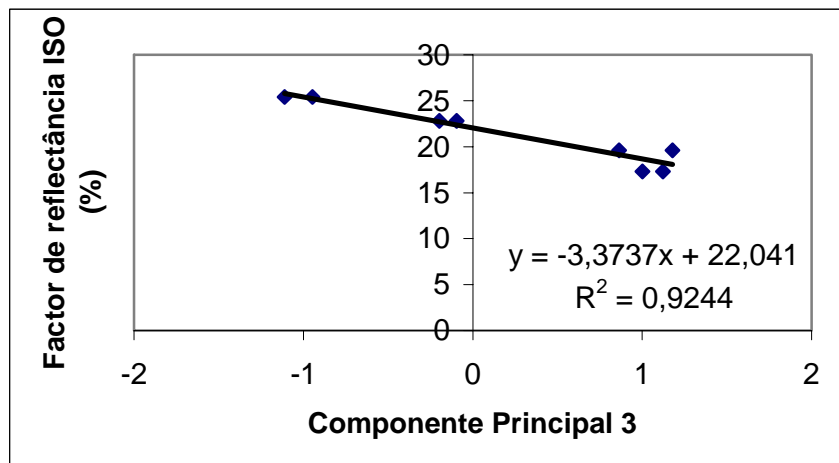


Figura III.80 – Relação entre o factor de reflectância das pastas e a PC3.

### 3.6 - Conclusões parciais

O cozimento kraft de *Pinus pinaster* desenvolve-se em três fases distintas, podendo obter-se níveis de deslenhificação de 25% na fase inicial, 65% na fase principal e 5% na fase final, o que possibilita uma deslenhificação acumulada de 25, 90 e 95% no final de cada uma das três fases consecutivas.

A selectividade deste processo é baixa nas fases de deslenhificação inicial e final, onde a taxa de dissolução dos polissacáridos foi, respectivamente, 1,6 e 1,2 vezes superior à taxa de dissolução da lenhina, facto corroborado pela análise de açúcares contaminantes das lenhinas residuais.

O prolongamento exagerado do cozimento, sem alteração das condições processuais, não permite alcançar maior grau de deslenhificação e provoca uma degradação exagerada da lenhina residual, o que pode impedir a sua utilização em análise estrutural quantitativa e influenciar a sua reactividade frente a agentes de deslenhificação aplicados posteriormente ao cozimento.

A curva de reflectância espectral das pastas cruas corresponde a um papel na gama de cor do amarelo, devido à absorção selectiva registada na zona do azul.

As pastas mais deslenhificadas, obtidas em cozimentos com um factor H superior a 1800, exibem uma diminuição global da reflectância ao longo de todo o espectro visível e um aumento de absorção da radiação na zona do azul e do vermelho, acentuando a sua cor amarela e conferindo-lhe um tom acastanhado.



Até ao final da deslenhificação principal a reflectância das pastas cruas é sistematicamente incrementada, sendo diminuída na deslenhificação final, com decréscimos diferenciados para os diferentes comprimentos de onda do espectro visível.

A intensidade da cor das pastas cruas, caracterizada pela coordenada cromática  $L^*$ , aumenta até à etapa de deslenhificação final, mimetizando a tendência seguida pela reflectância espectral e pelo grau de brancura ISO.

A diferença de cor entre a madeira e as pastas cruas produzidas é menor no caso da pasta BR1800, que classificámos como deslenhificação *standard* e que parece o ponto ideal para a interrupção da deslenhificação. Após este nível de deslenhificação, o factor de reflectância das pastas diminui consideravelmente.

O cozimento parece permitir a remoção de cromóforos que absorvem em baixos comprimentos de onda (400-475 nm) e a criação de outros cromóforos que absorvem numa gama de comprimentos de onda mais elevados (530-700 nm).

Há correlações muito elevadas entre vários parâmetros de avaliação da cor das pastas e o teor de lenhina remanescente nas pastas cruas até se atingir a etapa de deslenhificação final. Estas correlações verificam-se, nomeadamente, entre a intensidade da cor ( $L^*$ ) e o teor de lenhina residual, entre a diferença global de cor ( $\Delta E^*_{ab}$ ) e o índice Kappa e entre o factor de reflectância (ou grau de brancura ISO) e o índice Kappa das pastas cruas.

O estudo das alterações estruturais da lenhina foi realizado após isolamento da lenhina residual por hidrólise ácida e da lenhina kraft pela sua precipitação do licor negro.

A lenhina residual das pastas foi isolada com um rendimento final médio de 48%, tendo-se verificado perdas significativas de lenhina nas operações subsequentes ao processo hidrolítico. A hidrólise ácida provoca uma degradação elevada da fracção polissacarídica, superior a 80%. A análise elementar e a determinação dos açúcares residuais das lenhinas isoladas mostram que este processo permite o isolamento da lenhina com baixos níveis de contaminação.

Todas as lenhinas (residuais e dissolvidas) registam um aumento do teor de carbono na etapa de deslenhificação final, com a conseqüente diminuição do teor de oxigénio, compatível com um maior grau de condensação da lenhina. As lenhinas kraft possuem um teor de enxofre superior ao das lenhinas residuais.

O teor relativo dos açúcares residuais da lenhina indica a natureza das hemiceluloses a ela ligadas, nomeadamente galactoglucomananas, arabinogalactanas e arabinoglucuronoxilanas. Parece existir uma preferência da ligação entre as

arabinoglucuronoxilanas e a lenhina desta espécie e uma predominância do corte daqueles LCCs ao nível da cadeia principal xilosídica. No tocante às galactoglucomananas, parece que a quebra de ligação ocorre, principalmente, ao nível das ligações entre as unidades de galactose das ramificações e as unidades de manose da cadeia principal.

O elevado teor de glucose encontrado como contaminante das lenhinas sugere a existência de ligações entre a celulose e a lenhina também nesta espécie.

A análise estrutural efectuada às lenhinas ao longo do processo de deslenhificação mostrou que a natureza da lenhina residual e da lenhina dissolvida é muito influenciada pela extensão da deslenhificação. A lenhina nativa da madeira e as lenhinas residuais das pastas são estruturalmente diferentes.

A quantidade e a qualidade da lenhina residual (determinadas por pirólise analítica) até à fase de deslenhificação final apresentam correlações muito fortes com o factor de reflectância das pastas cruas e as respectivas intensidades de cor.

Foi possível identificar ao longo da deslenhificação kraft um conjunto alargado de alterações estruturais, nomeadamente:

- o aumento do grau de condensação da lenhina residual, sendo mais elevado o teor de unidades 5-5' do que o teor das unidades 4-O-5;
- o aumento da quantidade de estruturas condensadas, sobretudo na deslenhificação final; de todas as lenhinas residuais a que apresenta maior rácio de estruturas condensadas/estruturas não condensadas é a lenhina da pasta onde ocorreu maior nível de deslenhificação;
- o enriquecimento da lenhina residual em unidades hidroxifenilpropano; a extensão da deslenhificação envolve não apenas a remoção da lenhina mas também uma remoção preferencial das unidades guaiacilo;
- o aumento do teor de grupos hidroxilo fenólicos;
- o aumento da quantidade de estruturas estireno e/ou estilbeno;
- o aumento do teor de grupos carboxilo e carbonilo, sobretudo na fase final de deslenhificação;
- o aumento do teor de estruturas difenilmetano, principalmente na deslenhificação residual;
- a diminuição da quantidade de estruturas  $\beta$ -O-4;
- a diminuição da substituição no anel aromático;

- a diminuição da quantidade de estruturas  $\beta$ -1 e  $\beta$ -5;
- a degradação consecutiva da cadeia lateral alifática das unidades da lenhina;
- a formação de novos carbonos alifáticos sem ligação a átomos de oxigênio;
- o aumento do teor de grupos hidroxilo primários;
- a degradação das estruturas aldeído, sendo o cinamaldeído mais sensível à degradação do que a vanilina.

Todas estas alterações estruturais mostram que as lenhinas residuais apresentam uma heterogeneidade química superior e uma estrutura modificada relativamente à MWL.

As lenhinas kraft apresentam alterações estruturais ainda mais intensas. Relativamente às lenhinas residuais as lenhinas dissolvidas possuem maior teor de unidades fenólicas terminais, menor quantidade de estruturas eterificadas, maior teor de estruturas condensadas do tipo fenólico e maior teor de estruturas estireno e/ou estilbeno. Denotam ainda uma maior degradação da cadeia lateral.

O método da oxidação com permanganato de potássio apresenta rendimentos de oxidação inferiores a 30%, pelo facto de detectar somente as unidades com grupo hidroxilo fenólico livre, sendo os rendimentos superiores nas lenhinas dissolvidas em virtude da maior hidrofília destas unidades. Este método comporta uma grande manipulação química, o que pode comprometer a fiabilidade da análise.

O teor de lenhina obtido por pirólise analítica (Py lenhina) é um parâmetro adequado para quantificar a lenhina residual das pastas em virtude da elevada correlação que apresenta com o índice Kappa.

A técnica FTIR-PCA pode ser avaliada na substituição de técnicas de análise estrutural da lenhina por via húmida, mais demoradas e, por vezes, mais dispendiosas.

Um outro aspecto que pode ser realçado é o de que, na generalidade, todas as técnicas utilizadas para caracterizar as lenhinas são concordantes entre si.



## 4 - INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE COZIMENTO SOBRE A ESTRUTURA DA LENHINA

### 4.1 - Introdução

Este capítulo é dedicado à segunda abordagem efectuada e visa estabelecer os efeitos das modificações do processo de cozimento kraft sobre a estrutura da lenhina residual e a cor das pastas cruas.

Ao longo das últimas décadas a comunidade científica tem discutido sistematicamente a origem da cor da pasta kraft. Sabe-se que, durante este tipo de cozimento, se dão reacções que originam grupos cromofóricos, capazes de absorver a luz, que se localizam tanto na lenhina residual das pastas, como na lenhina dissolvida no licor negro. Os grupos cromofóricos remanescentes nas fibras devem ser posteriormente removidos durante o processo multi-etápico do branqueamento. Todavia, a natureza destes grupos ainda não foi claramente estabelecida, porque a análise destes compostos na matriz heterogénea da pasta, bem como os processos de isolamento destes materiais corados sob uma forma intacta é muito difícil, se não impossível. Tem-se admitido que os cromóforos responsáveis pela coloração da pasta e licores kraft derivam sobretudo da lenhina e também de produtos da degradação de algumas das suas unidades estruturais. A cor escura deve-se, para alguns autores, à redeposição da lenhina do licor negro sobre as fibras e ao escurecimento da lenhina da fibra durante o cozimento, no momento em que existem baixas concentrações de base (Pasco e Suckling, 2001). No entanto, foi demonstrado que a cor se deve também parcialmente a produtos de degradação dos açúcares (Chirat *et al.*, 2002; Suckling e Pasco, 1999; Ziobro, 1990) e tem sido colocada a hipótese de se dever também aos compostos extractáveis (Forsskahl *et al.*, 1998). Uma parte dos extractáveis é dissolvida no licor kraft, mas a maior parte dos extractáveis lipofílicos permanecem na pasta e são degradados durante o branqueamento, sobretudo no caso das folhosas (Speranza *et al.*, 2002; Peng *et al.*, 1999). Estes compostos extractáveis têm, possivelmente, uma influência na cor, tal como foi apontado por alguns autores (Dai *et al.*, 2001; Gellerstedt e Al-Dajani, 2001;).

Na procura do objectivo primordial de relacionar o processo de cozimento com a coloração das pastas cruas de pinheiro bravo e com a respectiva estrutura da lenhina residual, produziram-se pastas em condições distintas, recorrendo a digestores com diferentes princípios de funcionamento (digestor descontínuo ou *batch* - BR e digestores de

fluxo contínuo - FTR), promovendo diversos pré-tratamentos das estilhas (extracções com solventes orgânicos e macerações com soluções ácidas, básicas e tampão) e utilizando surfactantes de vários tipos (aniónicos, catiónicos, anfotéricos e não iónicos) como aditivos de cozimento.

Podemos dizer que este fragmento do trabalho se desenrolou a dois níveis distintos, já que, antes da realização dos cozimentos em digestor laboratorial de grande capacidade, se utilizaram nalguns casos mini-digestores para a escolha das condições correctas de operação e para produção mais expedita de uma grande variedade de pastas. O recurso a mini-digestores foi utilizado no estudo dos pré-tratamentos da madeira e na aditivação do cozimento com surfactantes.

Pretendeu-se que as pastas finais apresentassem um grau de deslenhificação semelhante (I.K.≈35) de forma a estabelecer uma comparação directa entre a qualidade das lenhinas isoladas. Contudo, ao usar o reactor *batch* para os cozimentos convencionais e modificados verificou-se que, mantendo as condições de operação, não era possível obter exactamente a mesma taxa de deslenhificação, pelo que os índices Kappa se registaram dentro do intervalo 29,6 a 35,9.

O isolamento das lenhinas (residuais e dissolvidas), a sua análise estrutural e a caracterização da cor das pastas cruas foram efectuados segundo as técnicas e metodologias já descritas nos capítulos precedentes.

Foi produzida uma pasta laboratorial de outra espécie de pinheiro (*Pinus sylvestris*) através de um cozimento *batch* convencional realizado nas mesmas condições do cozimento BR de *Pinus pinaster*, de modo a obter uma pasta que pudesse servir como referência, por se tratar da matéria-prima lenhosa concorrente da madeira de pinheiro nacional.

Utilizou-se ainda, para comparação, uma pasta crua industrial de pinheiro bravo, possuidora de um teor de lenhina semelhante.

O trabalho experimental desenvolvido permitiu avaliar o efeito da utilização de surfactantes sobre o processo de deslenhificação kraft (Baptista *et al.*, 2004), o efeito dos extractáveis da madeira nas propriedades da pasta kraft (Baptista *et al.*, 2006a) e o efeito das condições de cozimento sobre a estrutura da lenhina desta espécie (Baptista *et al.*, 2006b). Estes aspectos são essenciais para apreciação da origem da coloração das pastas cruas e para o estabelecimento da contribuição de cada um destes grupos de componentes químicos nas características finais da pasta e no seu comportamento face a agentes deslenhificantes a aplicar após o cozimento. São também um ponto de partida para desenvolver novos

conhecimentos sobre tecnologias capazes de tornar a produção de pasta crua de pinheiro bravo nacional mais competitiva no espaço europeu e menos causadora de poluição em fases de processamento subsequentes.

#### **4.2 - Cozimentos kraft convencionais realizados em diferentes tipos de reactores**

Com o objectivo de produzir um conjunto de pastas utilizando diferentes condições e processos, começaram por se utilizar dois tipos diferentes de reactores laboratoriais: um reactor descontínuo ou *batch* (BR) e um digestor de leito fixo e fluxo contínuo ou *flow-through* (FTR).

Decidiu usar-se neste estudo, para representar os cozimentos realizados em condições descontínuas, a pasta BR1800 produzida na primeira série de cozimentos, relatados no capítulo precedente. O digestor foi inicialmente carregado com as aparas e os reagentes químicos sob a forma de licor branco, de acordo com as especificações descritas em II.2.2. Tendo decorrido o tempo de cozimento necessário para a obtenção do factor H objectivo (1800) procedeu-se à recolha de uma amostra de licor negro, à despressurização e ao esvaziamento do reactor. A pasta produzida passará, de agora em diante, a designar-se por **BR**.

Tendo este factor H de 1800 como alvo, foram realizados vários cozimentos em digestor de fluxo contínuo nos laboratórios da EFPG, segundo o descrito em II.2.3.3. O digestor de pequena capacidade foi carregado com as estilhas finas, fechado e colocado no banho para aquecimento. O licor branco foi continuamente alimentado ao reactor, com um caudal fixo, sob pressão de uma corrente de azoto. O caudal de entrada de licor branco foi controlado pelo caudal permanente de remoção do licor negro. As pastas cruas obtidas nos múltiplos ensaios realizados neste reactor FTR foram misturadas de modo a obter uma massa de pasta suficiente para realizar *a posteriori* os ensaios de caracterização físico-química.

Nestes cozimentos foram recolhidas amostras de licor negro nas três principais fases de deslenhificação, com o intuito de obter amostras de lenhinas kraft produzidas em digestor contínuo e correspondentes a diferentes níveis de deslenhificação. Estas amostras destinaram-se a posteriores estudos comparativos com lenhinas kraft obtidas com idênticos graus de deslenhificação, mas num processo descontínuo.

Na tabela III.XXVIII apresentam-se os resultados dos cozimentos realizados nestes dois reactores. Os valores indicados para o reactor FTR representam valores médios, calculados para os diferentes cozimentos realizados.

Para além das diferenças que se irão observar na estrutura das lenhinas residuais e dissolvidas correspondentes aos dois tipos de reactor, verifica-se que o cozimento realizado no digestor de leito fixo e fluxo contínuo se revelou um processo mais eficaz do que o cozimento realizado no digestor descontínuo, apesar de se ter obtido o mesmo nível de deslenhificação (George, 2000).

Tabela III.XXVIII - Caracterização dos cozimentos *batch* e *flow-through* de *P. pinaster*.

| Cozimento | Factor H | I.K. | Rendimento pasta (%) | Incozidos (%) | pH licor negro | A.R. (g/L) |
|-----------|----------|------|----------------------|---------------|----------------|------------|
| BR        | 1830     | 35,3 | 40,2                 | 3,1           | 12,66          | 3,4        |
| FTR       | 1800     | 35,9 | 41,5                 | 0,12          | n.d.           | n.d.       |

n.d. - não determinado

O reactor FTR, ao eliminar em contínuo o licor negro e, com ele, os produtos da reacção e fornecendo constantemente um licor branco fresco, permite obter uma deslenhificação mais eficaz, que se traduz num maior rendimento em pasta e num teor de incozidos substancialmente menor. Este resultado deve-se ao facto do reactor de fluxo contínuo aplicar alguns princípios do cozimento prolongado, nomeadamente uma concentração constante em iões hidroxilo e uma fraca concentração de lenhina dissolvida no licor de cozimento.

### 4.3 - Cozimentos kraft modificados

#### 4.3.1 - Estudos preliminares em mini-digestores

##### 4.3.1.1 - Cozimentos usando estilhas pré-extraídas

Na tentativa de perceber o papel que os compostos extractáveis podem ter no desenvolvimento da coloração das pastas cruas de pinheiro bravo e na sua fraca branqueabilidade, realizaram-se três conjuntos de experiências distintas, a saber:



A - cozimentos kraft da madeira original, sem qualquer tratamento prévio, para produção de uma pasta de referência;

B - cozimentos kraft da madeira após extracção sólido/líquido com solventes orgânicos de características diferenciadas no que diz respeito à sua acção sobre a madeira e capazes de extrair diferentes famílias de compostos extractáveis. Utilizaram-se várias estratégias de extracção, nomeadamente:

B.1 - extracção das estilhas com solventes orgânicos não *swelling*, sós ou em mistura, como o éter etílico, o diclorometano, a acetona, o nitrometano e a mistura etanol/tolueno;

B.2 - extracção das estilhas com solventes orgânicos *swelling*, como a piridina, a N,N-dimetilacetamida e a N,N-dimetilformamida;

B.3 - extracção das estilhas com sequências de solventes de polaridade crescente;

B.4 - cozimentos kraft de estilhas submetidas a outros processos de extracção, utilizando soluções aquosas ácidas e básicas.

A descrição pormenorizada dos mini-digestores laboratoriais utilizados neste trabalho, bem como os procedimentos que possibilitaram a realização dos ensaios encontram-se em II.2.3.1 e II.2.3.2. Todos os cozimentos foram realizados, no mínimo, em duplicado. O cozimento de referência foi realizado em quintuplicado.

Este estudo reveste-se de um carácter teórico e académico, uma vez que não seria possível, a sua aplicação prática, a nível industrial. A extracção prévia das aparas com um ou vários solventes orgânicos, não seria exequível, nem de um ponto de vista técnico, nem numa perspectiva económica. No entanto, as extracções com solventes aquosos ácidos ou básicos já seriam passíveis de implementar, sobretudo, o pré-tratamento básico, por se tratar do pH usado na operação de cozimento. Uma das motivações que nos levaram a este estudo foi a remoção de extractáveis alcançada por Mahagaonkar e Suss (1999) noutra espécie de pinheiro.

Os cozimentos foram analisados através dos rendimentos em pasta e em incozidos. Os licores negros foram também analisados no que diz respeito ao pH final e ao teor de álcali residual. As quinze pastas distintas produzidas foram caracterizadas em termos de índice Kappa, viscosidade intrínseca, grau de polimerização da celulose e factor de reflectância ISO.

As condições de pré-tratamento com tampão alcalino que propiciaram a obtenção da pasta mais clara foram seleccionadas para a realização de um cozimento *batch* em digestor laboratorial de grande capacidade, com vista ao estudo comparativo das pastas e análise estrutural das lenhinas kraft modificadas (pontos III.4.5 e III.4.7).

As pastas que foram produzidas com um maior factor de reflectância foram escolhidas para se proceder aos testes de branqueabilidade (III.5).

Os resultados obtidos nos diferentes cozimentos efectuados estão compilados na tabela III.XXIX.

Os resultados dos cozimentos efectuados com estilhas previamente submetidas a tratamentos com soluções aquosas ácidas e básicas encontram-se agrupados na tabela III.XXX.

Tabela III.XXIX - Caracterização dos cozimentos com estilhas pré-extraídas com solventes orgânicos.

| Ensaio | Tipo de extracção       | Rendimento pasta (%) | Teor incozidos (%) | pH final licor negro | Álcali residual (g/L) |
|--------|-------------------------|----------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|
| R      | Nenhuma                 | 41,6                 | 6,2                | 13,44                | 5,15                  |
| E1     | Éter dietílico (ED)     | 41,6                 | 4,9                | 13,16                | 3,80                  |
| E2     | Diclorometano (DCM)     | 38,2                 | 9,1                | 13,44                | 5,05                  |
| E3     | Etanol/Tolueno (E/T)    | 36,4                 | 8,0                | 13,48                | 5,37                  |
| E4     | Acetona (Ac)            | 39,4                 | 7,6                | 13,51                | 5,14                  |
| E5     | ED - DCM - E/T - Ac     | 42,1                 | 5,2                | 13,21                | 3,68                  |
| E6     | Dimetilacetamida (DMAc) | 43,0                 | 6,0                | 13,34                | 6,14                  |
| E7     | Dimetilformamida (DMF)  | 41,3                 | 8,2                | 13,49                | 6,77                  |
| E8     | Piridina (Pi)           | 41,0                 | 5,0                | 13,37                | 5,52                  |
| E9     | Nitrometano (NM)        | a)                   | a)                 | 11,40                | 0,27                  |
| E10    | DCM - E/T - Ac - NM     | a)                   | a)                 | 11,24                | n.d.                  |

a) o cozimento não se processou.

Tabela III.XXX - Caracterização dos cozimentos com estilhas pré-tratadas com soluções aquosas.

| Ensaio | Tipo de extracção                | Rendimento pasta (%) | Teor incozidos (%) | pH final licor negro | Álcali residual (g/L) |
|--------|----------------------------------|----------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|
| PT1    | Ácido, pH=5                      | 39,2                 | 4,8                | 13,19                | 4,06                  |
| PT2    | Base, pH=9                       | 40,7                 | 5,4                | 13,23                | 4,35                  |
| PT3    | Tampão bórax, pH=9<br>24 h, 25°C | 43,0                 | 3,9                | 12,15                | 3,75                  |
| PT4    | Tampão bórax, pH=9<br>24 h, 50°C | 45,4                 | 1,5                | 12,67                | 5,15                  |
| PT5    | Tampão bórax, pH=9<br>60 h, 25°C | 43,8                 | 1,5                | 12,48                | 5,50                  |
| PT6    | Tampão bórax, pH=9<br>60 h, 50°C | 43,8                 | 2,5                | 12,58                | 6,35                  |

Uma análise genérica das duas tabelas mostra que existiram algumas diferenças nos cozimentos, tendo sido estas impostas pelo tipo de solvente utilizado na extracção das aparas. Assim, pode verificar-se que o teor de incozidos é substancialmente menor no caso das estilhas que sofreram pré-tratamentos inorgânicos, como mostra a figura III.81.

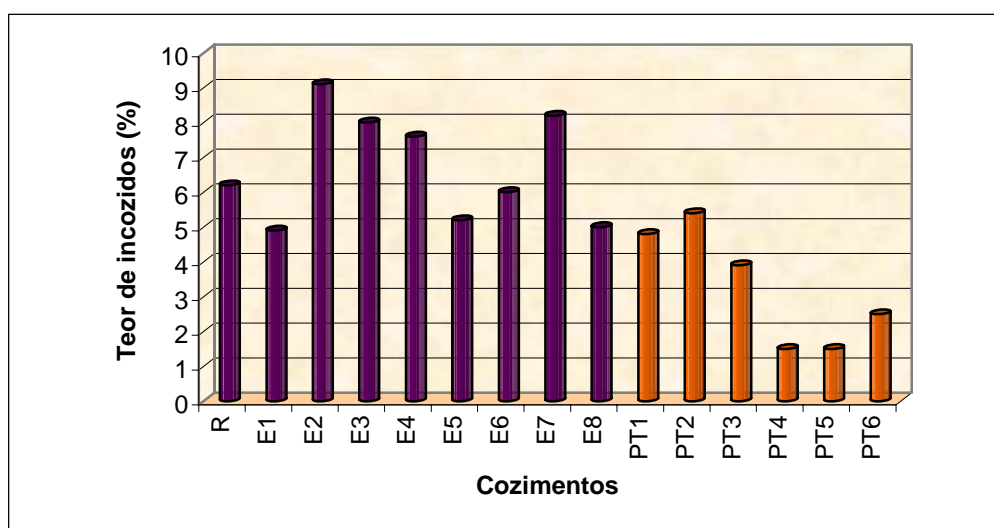


Figura III.81 - Comparação do teor de incozidos obtidos nos cozimentos com estilhas pré-tratadas.

Este facto parece indicar que estes pré-tratamentos iniciam, efectivamente, o processo de deslenhificação, que por esta razão consegue ser mais pronunciado do que nos outros cozimentos, como se pode perceber pelos respectivos índices Kappa (figura III.82).

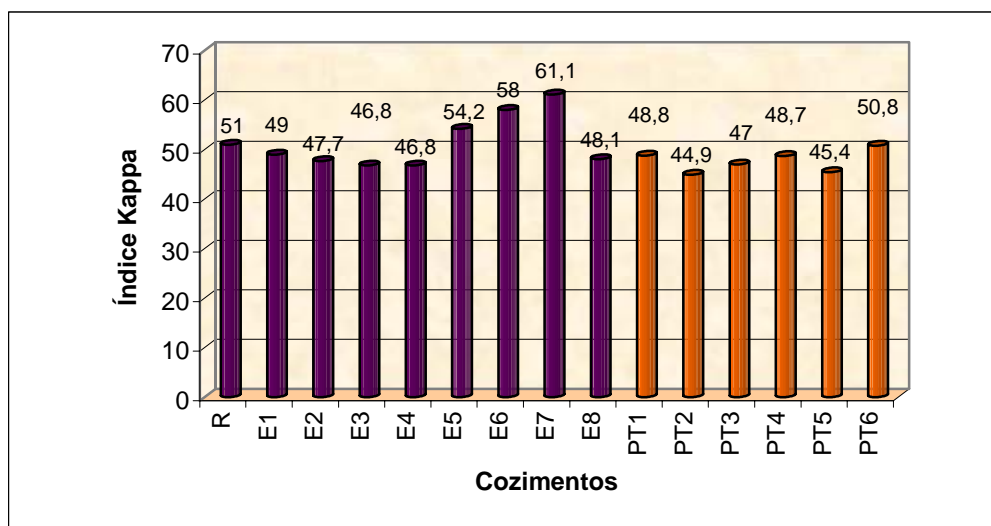


Figura III.82 - Comparação dos graus de deslenhificação alcançados nos cozimentos com estilhas pré-tratadas.

Um outro aspecto a observar é o de que a utilização destes pré-tratamentos não causa grandes alterações na viscosidade intrínseca das várias pastas produzidas, em comparação com a pasta de referência, o que parece indicar que este pré-tratamento da madeira tem um fraco impacto sobre a celulose. Verificou-se que as extracções da madeira com solventes orgânicos tiveram ainda um efeito menor sobre a viscosidade das pastas do que os pré-tratamentos inorgânicos (figura III.83), onde se apreciam as menores viscosidades das pastas correspondentes (PT1 - PT6). Parece que este tipo de pré-tratamento permitiu que o cozimento se tornasse mais agressivo para os polissacáridos. A degradação polissacarídica é mais evidente no caso dos cozimentos das estilhas tratadas inicialmente com ácido ou base, parecendo que o pré-tratamento com tampão provoca um leve efeito de preservação das cadeias de celulose.

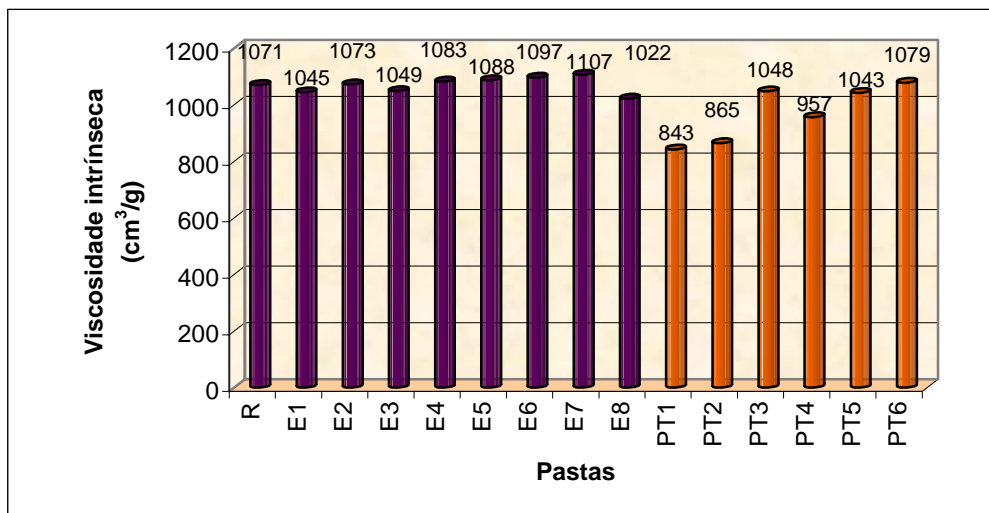


Figura III.83 - Comparação das viscosidades das pastas produzidas nos cozimentos com estilhas pré-tratadas.

#### 4.3.1.1.1 - Cozimentos após extração das estilhas com solventes orgânicos

Em alguns casos as pastas produzidas a partir de estilhas pré-extraídas exibiram um factor de reflectância mais elevado do que a pasta de referência, como se pode observar na figura III.84. Estes resultados distintos atribuem-se às características específicas dos solventes usados, nomeadamente à sua capacidade extractiva. Os melhores resultados obtiveram-se com os solventes que proporcionam uma maior remoção de extractáveis e, de modo especial, os que pertencem ao grupo dos compostos lipofílicos, o que está de acordo com os resultados obtidos por Peng e colaboradores (1999). O diclorometano (E2) remove os extractáveis lipofílicos tal como a cetona (E4) e a mistura etanol/tolueno (E3). No entanto, esta mistura extrai também alguns compostos mais polares, sendo considerada como a que possibilita a mais completa remoção de extractáveis da madeira e da pasta (Norma TAPPI T 204 cm-97 - Solvent extractives of wood and pulp). Contudo, nenhum solvente simples pode remover todas as famílias de compostos extractáveis, pelo que as extracções sucessivas são muitas vezes vantajosas. Tal não aconteceu no caso do ensaio E5, onde nada de benéfico se alcançou em termos de factor de reflectância, nem no que diz respeito a uma maior facilidade de deslenhificação ou preservação dos polissacáridos (figuras III.84, III.82 e III.83, respectivamente).

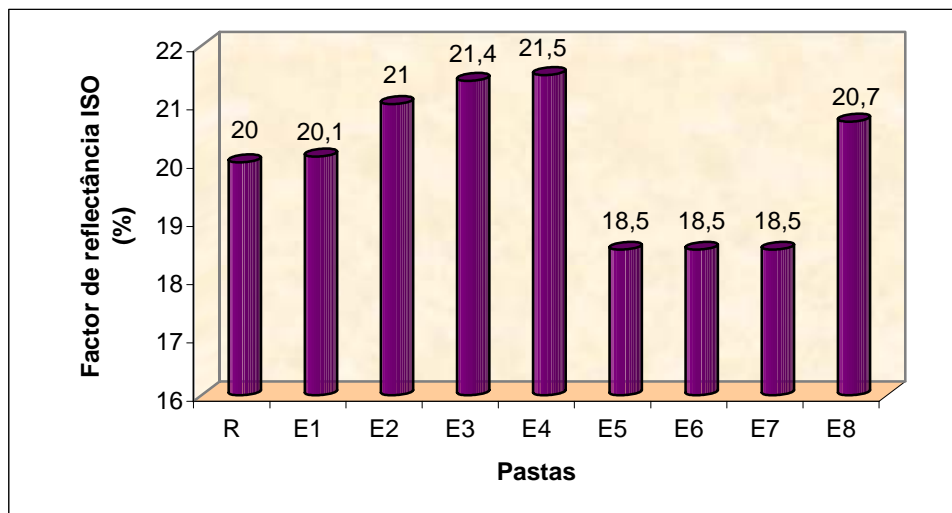


Figura III.84 - Factores de reflectância das pastas produzidas nos cozimentos com estilhas pré-extraídas com solventes orgânicos.

O diclorometano, a acetona e a mistura etanol/tolueno, em especial, os dois últimos solventes, parecem remover alguns compostos extractáveis que influenciam o factor de reflectância das pastas. Estes compostos podem ser degradados pela temperatura a que se processa o cozimento e os seus produtos de degradação térmica podem estar envolvidos na coloração das pastas. No entanto, deve notar-se que os índices Kappa das pastas com maiores factores de reflectância também decresceram (figura III.82), o que também pode explicar, por si mesmo, o incremento no grau de brancura das pastas. Este facto pode sugerir uma diminuição ou até mesmo uma exclusão do papel desempenhado pelos produtos de degradação dos compostos extractáveis.

De qualquer modo, a diminuição do índice kappa que se fez sentir significa uma facilidade de deslenhificação acrescida, o que deve atribuir-se, pelo menos parcialmente, à remoção dos extractáveis, o que conduz a uma mais fácil penetração do licor nas aparas.

A remoção dos extractáveis pode também contribuir para o decréscimo do índice Kappa por outra via, uma vez que estes compostos podem ser oxidados pelo permanganato de potássio durante a determinação do índice Kappa (Ala-Kaila *et al.*, 2003). No entanto, estes níveis mais elevados de deslenhificação estão reflectidos nos rendimentos em pasta que são mais baixos. Os teores de incozidos determinados é que não seguem a tendência esperada, uma vez que são, em valor absoluto, superiores ao da pasta de referência, como se observa na figura III.81.

Outro dos aspectos revelados por estes pré-tratamentos diz respeito à selectividade do processo de cozimento, que parece ser melhor nos ensaios realizados com a madeira extraída com acetona (figura III.85).

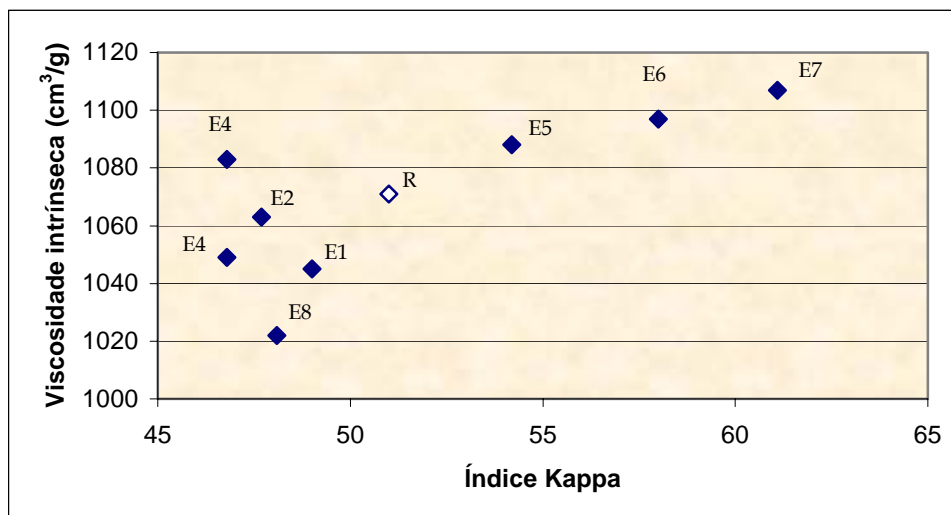


Figura III.85 - Selectividade dos cozimentos efectuados com estilhas pré-extraídas com solventes orgânicos.

Este resultado parece estar em desacordo com outras investigações (Gellerstedt e Al-Dajani, 2001), onde a remoção dos extractáveis com acetona não influenciou a selectividade do processo de cozimento. Esta contradição pode ser, todavia, atribuída à diferença das espécies utilizadas nos dois estudos.

Os solventes orgânicos mais polares (E6-E8) deveriam ter a capacidade de intumescer a madeira e, conseqüentemente, de remover mais compostos extractáveis e de facilitar a deslenhificação. Contudo, os fracos resultados exibidos por estas pastas não confirmam esta expectativa.

É de realçar o facto de que os cozimentos efectuados com estilhas pré-extraídas com nitrometano, utilizado como solvente isolado ou utilizado na finalização da sequência de solventes, não puderam originar pasta, apesar da carga alcalina ter sido consumida, o que se pode confirmar pelo baixo teor de álcali residual do licor negro, que se contabilizou em 0,27g/L.

Considerando todos os resultados obtidos nesta parte do trabalho, pode concluir-se que as extracções com acetona e etanol/tolueno são as que parecem ser mais eficientes, uma vez que o factor de reflectância das pastas correspondentes mostraram um aumento de cerca

de 7%, quando comparados com as pastas de referência. Por esta razão foram escolhidas as pastas E3 e E4 para prosseguir as investigações sobre os aspectos de branqueabilidade.

#### 4.3.1.1.2. - Cozimentos realizados com estilhas pré-tratadas com soluções inorgânicas

Os tratamentos alcalinos das pastas cruas antes do branqueamento têm sido investigados no sentido de possibilitarem a diminuição do conteúdo em lenhina (*alkaline leaching*) (Ala-Kaila *et al.*, 2003; Li e MacLeod, 1993a; Li e MacLeod, 1993b) e do teor de extractáveis (Ala-Kaila *et al.*, 2003; Nelson *et al.*, 1998). Estes autores realizaram tratamentos em condições mais drásticas no tocante a temperatura e pH do que as utilizadas neste estudo, onde se fez um ataque mais suave, mas durante um período de reacção mais alargado.

Apesar destas diferenças e do facto do tratamento ser aplicado directamente na madeira, onde a acessibilidade para a penetração de químicos é mais reduzida, verificou-se que alguns tratamentos realizados durante 24 h propiciaram a obtenção de pastas com um factor de reflectância melhorado em cerca de 10%, como se pode constatar no gráfico da figura III.86.

Os extractos obtidos por filtração das estilhas após os pré-tratamentos de maior duração ou efectuados a temperatura superior apresentavam uma coloração castanha muito acentuada. A secagem do resíduo extraído possibilitou o cálculo do valor médio de perda de massa de madeira provocada pelos pré-tratamentos, que se situou nos 4%. Como se mencionou atrás, este pré-tratamento pode remover tanto os extractáveis como a lenhina e os incrementos do factor de reflectância apenas podem atribuir-se parcialmente à remoção dos extractáveis. Os índices Kappa alcançados após os tratamentos alcalinos foram mais baixos do que o da referência (figura III.82), o que pode atribuir-se à remoção dos extractáveis e, conseqüentemente, a uma melhor penetração do licor branco e/ou à remoção da lenhina. De qualquer modo, verificou-se uma diminuição do teor de incozidos em todos os ensaios, com decréscimos mais significativos no caso dos pré-tratamentos com solução tampão (PT3 a PT6), como se observa na figura III.81, o que pode dever-se a um cozimento mais homogéneo.



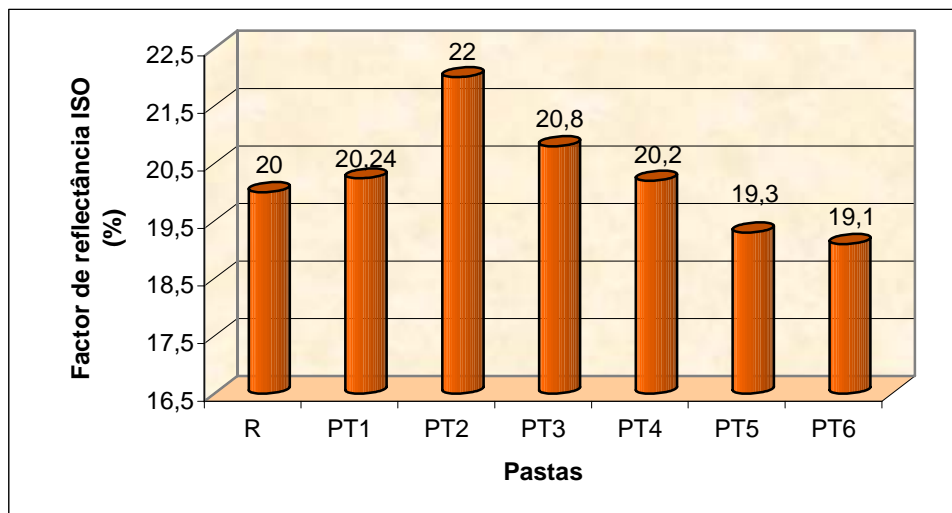


Figura III.86 - Factores de reflectância das pastas produzidas nos cozimentos com estilhas pré-tratadas com soluções aquosas ácidas (PT1) e básicas (PT2-PT6).

O baixo teor de incozidos é, pois, a principal diferença que se pode anotar entre os dois tipos de pré-tratamentos das estilhas, já que no caso das extracções com solventes orgânicos se verificou que o teor de incozidos foi substancialmente superior ao determinado no caso do cozimento de referência. Estes factos sugerem que os pré-tratamentos alcalinos removem um certo tipo de lenhina, o que se torna vantajoso para o processo de deslenhificação. O efeito desta remoção no factor de reflectância não é sempre similar, uma vez que os ensaios com maiores tempos de reacção (60h) deram origem a pastas com menores índices Kappa, relativamente à pasta de referência, mas sem qualquer vantagem no que diz respeito ao factor de reflectância. Isto pode ser explicado pela degradação da estrutura da lenhina e/ou dos extractáveis e da respectiva deposição destes produtos de degradação na superfície da fibra, tornando-se mais difíceis de remover pelo processo de cozimento.

No que concerne à selectividade dos cozimentos, que se apresenta no gráfico da figura III.87, pode verificar-se que os cozimentos efectuados com estilhas pré-tratadas com solução tampão alcalino se revelaram, no geral, mais selectivos do que o cozimento de referência, na medida em que, mantendo a viscosidade das pastas num nível semelhante ao daquele, proporcionaram uma melhor deslenhificação. Os tratamentos realizados após pré-tratamentos com ácidos e bases sem tamponação do meio foram menos selectivos, como seria de esperar, pelo facto de imporem uma maior degradação da celulose, apesar de permitirem deslenhificações mais acentuadas.

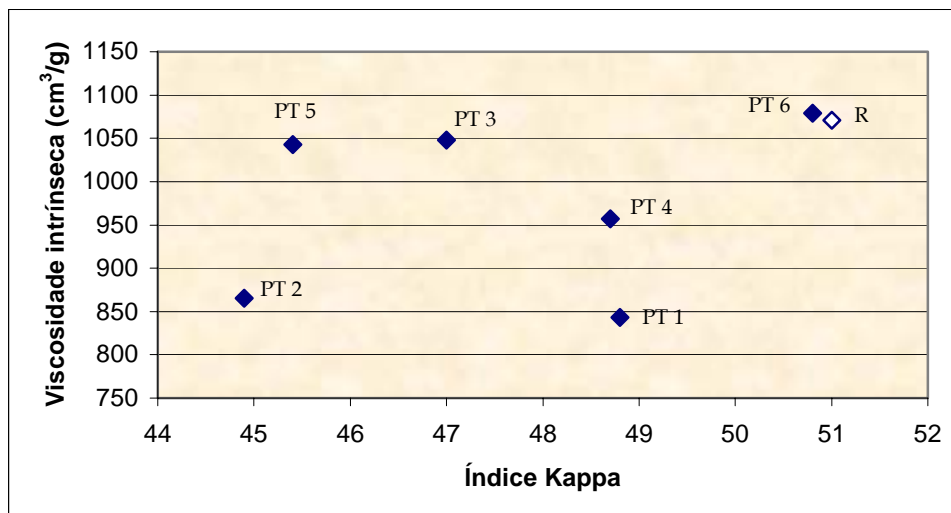


Figura III.87 - Selectividade dos cozimentos efectuados com estilhas pré-extraídas com soluções aquosas ácidas (PT1) e básicas (PT2-PT6).

A selecção da pasta a utilizar para os estudos de branqueabilidade teve em conta não apenas os aspectos de selectividade agora discutidos, mas também os factores de reflectância das pastas. Deste modo, os cozimentos que se mostraram mais selectivos foram os ensaios PT2, PT5 e PT3. A selecção recaiu sobre a pasta PT3, porque, apesar da pasta PT2 ter apresentado um factor de reflectância mais elevado, a viscosidade da pasta, assim como o seu rendimento, foram bastante baixos. O ensaio PT5, apesar de se ter revelado como o mais selectivo, não melhorou em nada o factor de reflectância daquela pasta, em comparação com o valor homólogo exibido pela pasta de referência.

#### 4.3.1.2 - Cozimentos kraft realizados na presença de surfactantes como aditivos de cozimento

Outra das direcções tomadas neste estudo foi a de pesquisar qual o efeito do uso de surfactantes como aditivos do cozimento kraft convencional, com o objectivo de minimizar a deposição de produtos de degradação térmica dos extractáveis na superfície da fibra, prevenindo-se deste modo o escurecimento das pastas cruas.

O uso de surfactantes como aditivos minimiza a tensão superficial entre o licor e as aparas, exercendo um efeito molhante na superfície externa das aparas. Já existem alguns dados com a tecnologia dos surfactantes, que mostram um melhoramento na uniformidade do cozimento e conseqüentemente uma diminuição do índice Kappa das pastas, um decréscimo no teor de incozidos, uma diminuição no teor de extractáveis e um acréscimo no teor de álcali residual dos licores negros (Silva *et al.*, 2004; Dugiralla, 2000, 1999a e 1999b).

Outros estudos mostraram que os produtos da degradação térmica dos compostos extractáveis são fortemente corados e podem contribuir para a coloração escura das pastas cruas (Forsskahl *et al.*, 1998; Forsskahl, 1992). Estes estudos sugerem outra possibilidade de acção dos surfactantes, que será o de evitar a deposição destes produtos de degradação sobre as fibras.

Esta parte do trabalho baseia-se no uso de dezassete surfactantes, pertencentes a quatro famílias diferentes, como sejam os surfactantes catiónicos, aniónicos, não-iónicos e anfotéricos, em cerca de setenta cozimentos kraft efectuados em condições similares. O tipo de reactores utilizados, bem como os vários surfactantes e demais condições de operação encontram-se descritos em II.2.3.1.

Tal como no ponto precedente os cozimentos foram caracterizados em termos de rendimento em pasta, teor de incozidos, pH e álcali residual dos licores negros como se refere em II.2.3.5 e II.2.4.1. As pastas obtidas foram caracterizadas como se descreve em II.2.4, tendo-se utilizado neste trabalho um modo expedito de secagem das folhas de pastas cruas que, na citada descrição (II.2.4.4), se denominou por secagem rápida. Os resultados foram comparados com os cozimentos de referência realizados nos mesmos digestores e nas mesmas condições, sem a adição de qualquer substância e que se caracterizaram no ponto precedente, a propósito dos cozimentos das estilhas pré-tratadas. De modo a obter uma indicação acerca da reprodutibilidade dos ensaios de cozimento realizados em mini-digestores, calculou-se o erro relativo associado a cada determinação, através dos duplicados produzidos, utilizando a equação III.XIII. Os valores obtidos encontram-se na tabela III.XXXI. Os resultados obtidos nos cozimentos com surfactantes estão compilados na tabela III.XXXII.

$$ER = \frac{(X_{máx} - X_{mín}) / 2}{\bar{X}} \times 100 \quad (\text{Eq. III.XIII})$$

Tabela III.XXXI - Erro relativo para as diferentes determinações.

|                   | <b>Rendimento em pasta (%)</b> | <b>Teor de incozidos (%)</b> | <b>Álcali residual (g/L)</b> | <b>Índice Kappa</b> | <b>Factor de reflectância (%)</b> |
|-------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| Erro relativo (%) | 2,92                           | 8,05                         | 3,34                         | 1,20                | 3,52                              |

Tabela III.XXXII – Resultados dos cozimentos realizados na presença de surfactantes. R – referência; C – catiónico; A – aniônico; Anf – anfotérico; NI – não iônico; S – surfactante.

| Tipo                              | Nome do Surfactante  | [S]<br>(%) <sup>a</sup> | Rend.<br>pasta (%) | Incoz.<br>(%) | A.A.R.<br>(g/L) | I.K. | F.R. (%) |
|-----------------------------------|--|-------------------------|--------------------|---------------|-----------------|------|----------|
| –                                 | R  | –                       | 41,6               | 6,2           | 5,15            | 50,0 | 24,0     |
| C                                 | Cloreto de 1,3-didecil-2-metilimidazolo,97%                      | 1                       | 36,8               | 8,8           | 5,13            | 54,3 | 18,5     |
|                                   |  | 4                       | 45,2               | 10,9          | 3,95            | nd   | 18,0     |
|                                   |  | 6                       | 44,4               | 3,5           | 5,85            | nd   | 18,2     |
| A                                 | Dodecilsulfato de sódio, 98%                                     | 1                       | 43,6               | 4,2           | 4,70            | 57,7 | 22,3     |
|                                   |  | 4                       | 35,4               | 11,9          | 4,26            | nd   | 21,4     |
|                                   |  | 6                       | 46,4               | 1,1           | 5,10            | nd   | 21,3     |
|                                   | Sal potássico poli(etilenoglicol)-4-nonilfenil-3-sulfopropiléter | 1                       | 40,5               | 5,3           | 4,98            | nd   | 20,6     |
|                                   |  | 4                       | 40,9               | 4,6           | 4,97            | 46,7 | 22,3     |
|                                   |  | 6                       | 44,6               | 1,4           | 4,80            | nd   | 19,0     |
| Estearato de cálcio               | 1  | nd                      | nd                 | nd            | 48,2            | 23,2 |          |
|                                   | 4  | nd                      | nd                 | nd            | nd              | 21,2 |          |
| Anf                               | Hidróxido de N,N-dimetil-N-[3-(sulfooxi)-propil]-1-decanamínio   | 1                       | 40,6               | 6,2           | 4,45            | 50,9 | 18,1     |
|                                   |  | 4                       | 31,1               | 16,7          | 4,03            | nd   | 16,9     |
| NI                                | Poli(etilenoglicol) 400  | 1                       | nd                 | nd            | nd              | nd   | 23,4     |
|                                   |  | 4                       | nd                 | nd            | nd              | 49,8 | 24,2     |
|                                   | Poli(etilenoglicol) 1000   | 1                       | nd                 | nd            | nd              | 48,7 | 24,5     |
|                                   |  | 4 (S1)                  | 41,8               | 4,3           | 3,39            | 47,8 | 26,1     |
|                                   | Poli(etilenoglicol) 1500   | 6                       | nd                 | nd            | nd              | 45,0 | 24,2     |
|                                   |  | 1                       | 40,9               | 4,8           | 3,57            | 48,8 | 23,6     |
|                                   | Poli(etilenoglicol) 4000   | 1                       | 42,2               | 4,6           | 5,19            | 50,8 | 24,1     |
|                                   | Poli(etilenoglicol) 10 000                                       | 4                       | nd                 | nd            | nd              | 43,7 | 24,9     |
|                                   |  | 6                       | nd                 | nd            | nd              | 43,6 | 24,4     |
|                                   | Poli(propilenoglicol) 11 000                                     | 1                       | nd                 | nd            | nd              | 47,4 | 24,0     |
|                                   | Copolímero (PEG-PPG) 1100  | 1                       | nd                 | nd            | nd              | 50,3 | 23,9     |
|                                   |  | 4 (S2)                  | 40,9               | 4,8           | nd              | 46,9 | 25,3     |
|                                   | Poli(oxietileno) 100 000   | 6                       | nd                 | nd            | nd              | 52,9 | 22,4     |
|                                   |  | 1                       | nd                 | nd            | 5,41            | 50,4 | 23,4     |
|                                   | Poli(oxietileno) 8 000 000                                       | 1                       | ---                | ---           | 5,39            | ---  | ---      |
| Poli(oxietileno 10 estariléter)   | 1  | nd                      | nd                 | 6,28          | 48,0            | 24,9 |          |
| Poli(oxietileno 100 estariléter ) | 1 (S3)   | 42,0                    | 3,8                | 6,14          | 47,5            | 25,2 |          |
|                                   | 4  | nd                      | nd                 | nd            | 46,1            | 24,3 |          |

<sup>a</sup> massa de surfactante numa base de madeira o.d.

Os valores de índice Kappa mostram que, de um modo geral, os tratamentos com surfactantes originaram maiores níveis de deslenhificação, comparativamente com o cozimento de referência. Os melhores resultados foram obtidos quando se utilizaram os surfactantes não iónicos, nomeadamente o poli(etilenoglicol) 1000 numa concentração de 4% (**S1**), o copolímero em blocos de poli(propilenoglicol)-poli(etilenoglicol) 1100 numa concentração de 4% (**S2**) e poli(oxietileno 100 esteariléter) numa concentração de 1% (**S3**). A maior deslenhificação destas aparas de madeira pode ter acontecido devido ao facto dos surfactantes poderem ter actuado como co-solventes, capazes de intumescer a madeira e, por esse facto, facilitar a penetração de licor nos poros das estilhas. Estes ensaios também produziram pastas com factores de reflectância superiores ao da pasta de referência, o que era um dos objectivos do trabalho. Assim, esta foi a característica eleita para determinar a eficácia do tratamento com surfactante no cozimento kraft e para distinguir as amostras que seriam submetidas a estudos posteriores, com novos cozimentos em digester *batch* de grande capacidade e ensaios de branqueabilidade.

A tabela III.XXXII também permite verificar que os ensaios realizados com surfactantes não iónicos foram os que possibilitaram a produção de pastas com níveis de brancura superiores ao da pasta de referência. Este tipo de surfactantes são conhecidos por minimizarem a produção de espuma, o que se pode tornar num aspecto de interesse industrial, na medida em que o processo de cozimento kraft produz quantidades não negligenciáveis de espuma, responsável por alguns problemas e preocupações de carácter ambiental.

A concentração óptima de surfactante é bastante elevada, o que se deve, provavelmente, ao facto de o cozimento ser realizado a uma temperatura elevada (170°C), o que se sabe ser razão para a diminuição de eficiência dos surfactantes por um mecanismo que envolve o aumento da sua solubilidade (Hancock, 1984).

Utilizou-se uma gama variada de massas moleculares dos surfactantes não iónicos, no intervalo entre 400 e 8 000 000. Os resultados obtidos mostraram uma eficácia máxima numa massa molecular (cerca de 1000) que proporcionou os maiores incrementos no factor de reflectância (**S1**, **S2** e **S3**). De acordo com a literatura, a massa molecular dos surfactantes não iónicos que proporciona maior eficiência, situa-se acima dos 100 000 (Hancock, 1984), o que sugere que é possível que os resultados obtidos se devam a um efeito de co-solvência dos surfactantes. Na realidade, observou-se que o poli(oxietileno) 100 000 não melhorou o

factor de reflectância relativamente à referência. Observou-se ainda que o poli(oxietileno) 8000 000 impediu a lavagem da pasta, por ter criado uma pasta com aspecto de gel.

Outro aspecto que foi possível notar com estes tratamentos foi o mais baixo teor de incozidos obtido em quase todos os ensaios, o que pode indicar uma penetração mais uniforme dos químicos, conduzindo a um cozimento mais homogêneo, corroborando outros estudos (Silva *et al.*, 2004; Dugiralla, 2000, 1999a e 1999b).

As pastas que apresentaram um maior factor de reflectância (S1, S2 e S3) foram escolhidas para com elas se realizarem os estudos de branqueabilidade. Nestes cozimentos observou-se que a presença de surfactantes como aditivos, possibilitou uma melhoria na deslenhificação de cerca de 6,2%, devido às suas propriedades molhantes. Consequentemente, o factor de reflectância da pasta foi incrementado, tendo revelado uma melhoria de cerca de 9%. Estes três ensaios apresentaram também um teor de incozidos bastante menor do que o ensaio de referência (figura III.88).

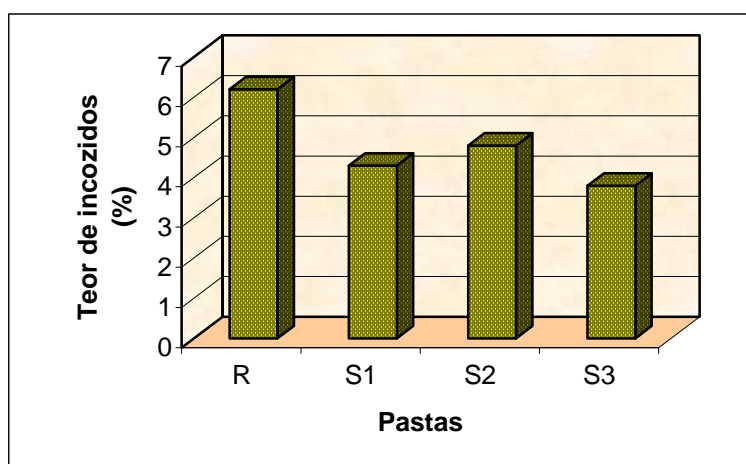


Figura III.88 - Teores de incozidos das pastas seleccionadas e da pasta de referência.

É de realçar que o cozimento S3 apresentou o melhor de todos os resultados com uma diminuição muito significativa de 39% no teor de incozidos. Este cozimento também conduziu a um maior conteúdo em alcali activo residual, em comparação com o cozimento sem surfactante, o que sugere um menor consumo de químicos, apesar de o nível de deslenhificação ser superior e de o conteúdo em incozidos ser inferior. Este resultado mostra que o uso de poli(oxietileno 100 esteariléter) pode permitir uma redução na carga alcalina a introduzir no digestor, o que se reveste de um importante benefício para o processo.

A figura III.89 apresenta os resultados do grau de polimerização da celulose de cada uma das três melhores pastas.

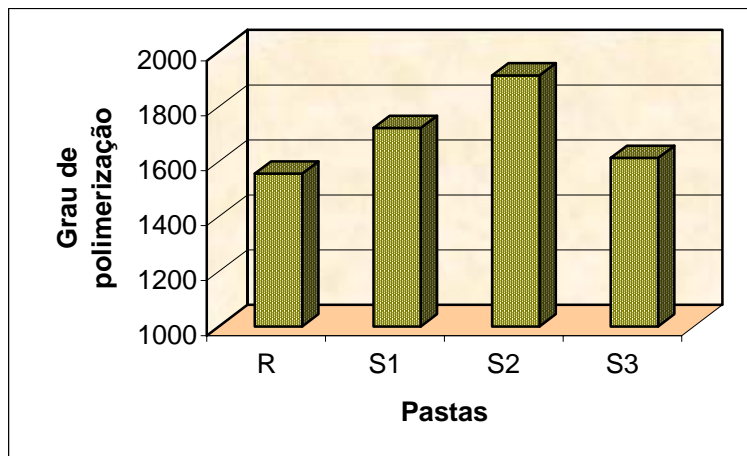


Figura III.89 – Comparação do grau de polimerização da celulose das pastas seleccionadas produzidas com surfactantes e da pasta de referência.

Verifica-se que a presença de surfactantes originou uma menor degradação da celulose, provavelmente devido ao melhoramento da selectividade das deslenhificação, como também se observa na figura III.90.

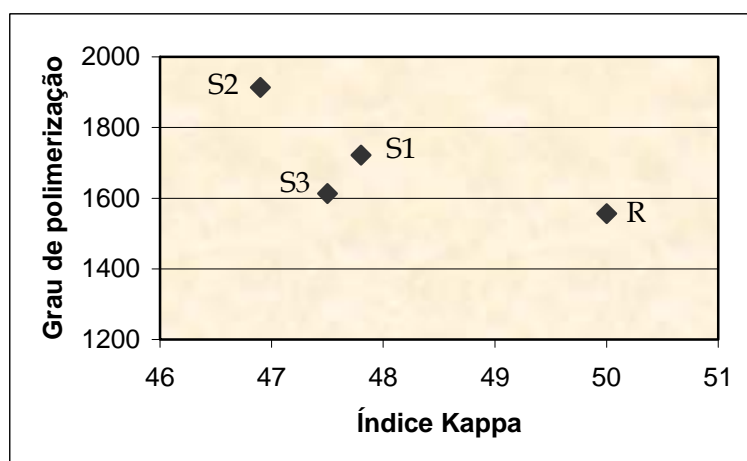


Figura III.90 – Comparação da selectividade dos cozimentos seleccionados produzidos com surfactantes e do cozimento de referência.

Estes resultados estão de acordo com outros dados da literatura relativos a experiências similares com poli(etilenoglicol) de baixa massa molecular (Guo *et al.*, 2002).

Este aumento no grau de polimerização da celulose destas pastas relativamente ao DP da pasta de referência não se reflectiu nos rendimentos finais. Este facto pode ser explicado pelos níveis de deslenhificação mais elevados obtidos nestes cozimentos, o que mascara os possíveis incrementos no rendimento por preservação dos polissacáridos, nomeadamente celulose.

#### 4.3.2 - Cozimentos modificados em digestor *batch*

A partir dos ensaios atrás descritos foi possível seleccionar as condições que originaram pastas cruas com os melhores factores de reflectância para, a partir delas, se reproduzir, em digestor *batch* de grande capacidade (10 L), os cozimentos kraft modificados mais promissores.

A comparação dos cozimentos *batch* modificados com os cozimentos convencionais não poderia ser efectuada directamente nas pastas já obtidas, devido à grande diferença de escala dos reactores que, entre outros aspectos, origina pastas com níveis de deslenhificação muito distintos (valores de I.K. próximos de 50 para os cozimentos em mini-digestores e próximos de 35 para o digestor grande).

Destes cozimentos modificados em digestor de maior capacidade resultaram as pastas que se usaram para a comparação de características finais e para o isolamento e análise das lenhinas. Pretendia-se que a comparação final englobasse os diferentes processos de cozimento kraft (*batch* convencional, FTR, *batch* modificados) e os cozimentos de referência, laboratoriais e industriais. Por esta razão foram realizados vários cozimentos modificados, de acordo com o indicado na tabela III.XXXIII.

Alguns destes foram a réplica dos melhores cozimentos nos mini-digestores, tendo sido ensaiadas também concentrações extremas de surfactante de 0,1% e 25%. Esta concentração muito elevada foi testada, no sentido de avaliar uma possível acção de co-solvência desenvolvida pelo surfactante.

Todos os cozimentos foram efectuados nas mesmas condições de processo, apresentando um factor H muito idêntico. O pH final dos licores negros é também semelhante excepto no caso do uso de surfactante numa concentração muito elevada. Neste caso o valor é substancialmente menor, o que pode dever-se à deslenhificação mais acentuada que proporcionou.



Verifica-se que o teor de álcali residual obtido no cozimento com pré-tratamento é bastante superior ao dos outros cozimentos, facto que não parece muito surpreendente, visto que o próprio pré-tratamento das estilhas contribui com uma certa carga alcalina para o processo (o pH das águas de lavagem das estilhas após o pré-tratamento não desceu abaixo de 8, apesar das lavagens múltiplas realizadas).

Tabela III.XXXIII - Cozimentos *batch* modificados.

| Cozimento <sup>a</sup> |     | Modificação                        | Factor H | pH final | A.R. (g/L) | Rend. Pasta (%) | Incoz. (%) |
|------------------------|-----|------------------------------------|----------|----------|------------|-----------------|------------|
| PT                     | PT3 | Pré-tratamento com tampão alcalino | 1812     | 12,6     | 7,7        | 42,6            | 3,1        |
| Sur1                   | S2  | PPG-PPG 1100 - 4%                  | 1825     | 13,1     | 4,4        | 41,3            | 4,9        |
| Sur2                   | S1  | PEG 1000 - 4%                      | 1835     | 13,3     | 4,6        | 42,0            | 3,9        |
| Sur3                   | S3  | POE 100 EE <sup>b</sup> - 1%       | 1827     | 12,1     | 5,3        | 41,6            | 3,3        |
| Sur4                   | -   | PEG 1000 - 0,1%                    | 1845     | 11,8     | 3,0        | 40,6            | 3,2        |
| Sur5                   | -   | PEG 1000 - 25%                     | 1839     | 9,8      | 3,1        | 39,5            | 2,5        |

<sup>a</sup> - Nesta coluna indica-se o nome do ensaio e a correspondência com os ensaios preliminares em mini-digestores; <sup>b</sup> - poli(oxietileno 100 esteariléter).

No que diz respeito ao rendimento em pasta crivada, verifica-se que o cozimento Sur 5 apresenta um rendimento baixo relativamente aos outros, o que certamente está relacionado com a grande deslenhificação imposta (figura III.91) e é consentâneo com um baixo teor de incozidos.

O teor de incozidos obtidos no cozimento com estilhas pré-tratadas é bastante satisfatório, o que pode dever-se a este “reforço” da carga alcalina. No entanto, a deslenhificação não foi das mais acentuadas, como se pode verificar pelo gráfico da figura III.91.

O facto de maior relevo que se pode anotar foi o da grande deslenhificação obtida no cozimento realizado com a carga de surfactante mais elevada. Na realidade o valor de índice Kappa foi 12% inferior ao valor médio determinado para os outros cozimentos. A acção de potenciar fortemente a deslenhificação, sentida com a aditivção do cozimento com um volume não negligenciável de novo líquido, pode apontar para um efeito de co-solvência por parte do surfactante, já que não foi observada para concentrações mais baixas.

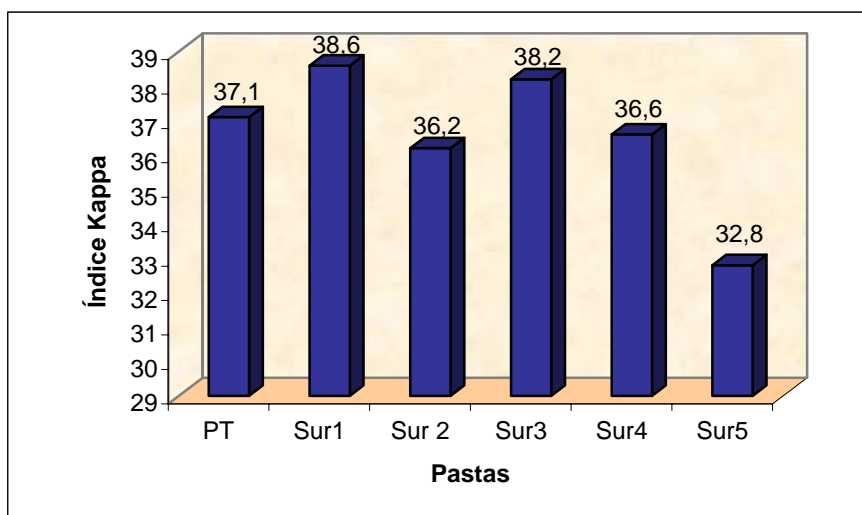


Figura III.91 – Deslenhificação obtida nos cozimentos *batch* modificados.

No que diz respeito aos valores da viscosidade das pastas, traduzidos em gráfico na figura III.92, podemos observar relativamente à pasta de referência BR1800, os valores exibidos por estes cozimentos modificados são sempre superiores ao daquela ( $942 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), excepto no caso do cozimento com surfactante em maior concentração, em que se registou o mesmo valor. Tal facto já havia sido referido aquando da descrição dos cozimentos em mini-digestores, e vem, numa outra escala de ensaios, corroborar os resultados anteriores, e apontar de novo para um efeito de protecção dos polissacáridos desempenhado pelo uso de surfactantes, pelo menos, em concentrações baixas.

Os factores de reflectância medidos nestas pastas mostram-se na figura III.93.

Não pode deixar de se assinalar o valor exibido pela pasta Sur 5 porque se apresenta superior em 14% relativamente aos valores deste conjunto de pastas. Tal factor de reflectância pode dever-se ao forte incremento da deslenhificação já referido, à remoção facilitada de alguns compostos extractáveis ou então, a uma diferente estrutura da lenhina residual das pastas.

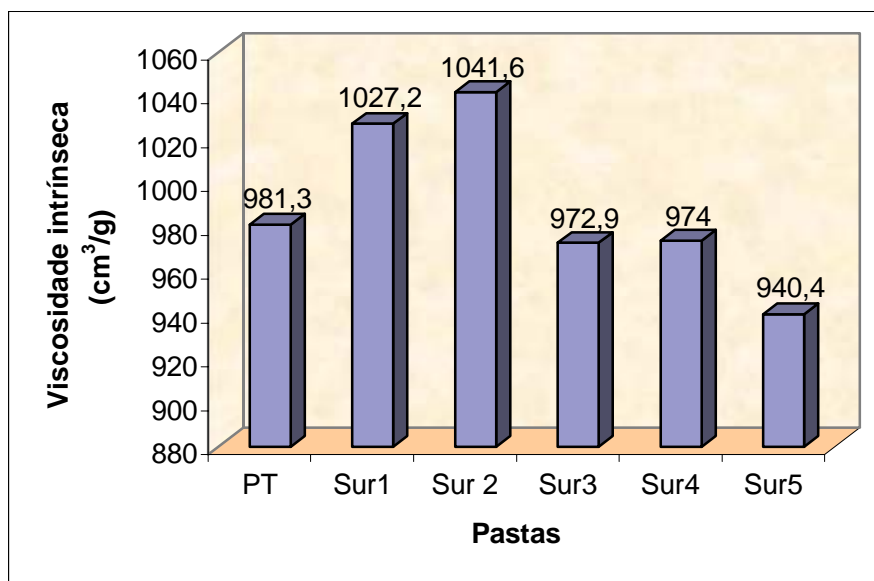


Figura III.92 – Viscosidades das pastas obtidas nos cozimentos *batch* modificados.

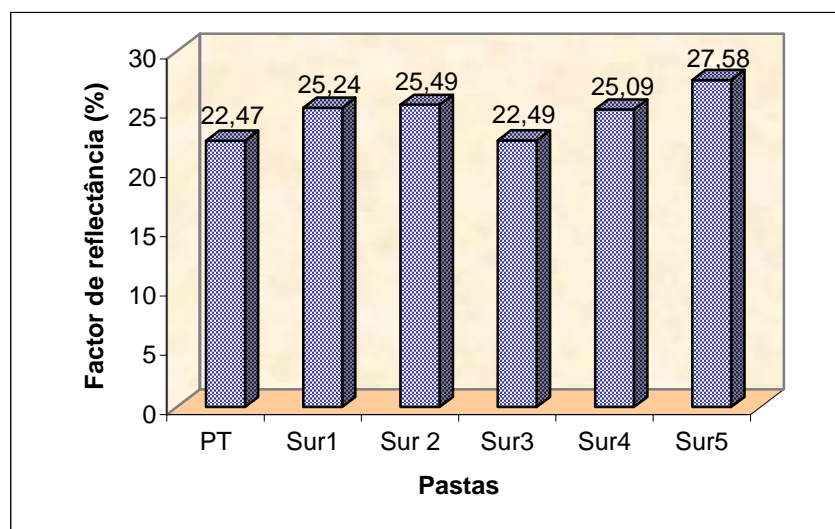


Figura III.93 – Factores de reflectância das pastas obtidas nos cozimentos *batch* modificados.

#### 4.4 - Cozimento de referência a partir de *Pinus sylvestris*

Com o intuito de produzir uma pasta de resinosa, nas mesmas condições *batch*, que pudesse servir de referência para comparação das características finais da pasta e das lenhinas isoladas (residuais e dissolvidas), escolheu-se como essência florestal o *Pinus*

*sylvestris*, por se tratar da espécie que se considera como concorrente directo do pinheiro bravo nacional, em termos de utilização e de coloração das pastas cruas.

O cozimento desta madeira foi realizado nas mesmas condições de reacção que todos os cozimentos *batch*, conforme se indica em II.2.2, tendo-se obtido os resultados que constam da tabela III.XXXIV.

Tabela III.XXXIV - Resultados do cozimento *batch* de *Pinus sylvestris*.

| Cozimento | Factor H | pH final | A.R. (g/L) | Rend. Pasta (%) | Incoz. (%) |
|-----------|----------|----------|------------|-----------------|------------|
| BRps      | 1839     | 12,3     | 7,6        | 44,0            | 2,6        |

Em termos de avaliação do processo de cozimento salienta-se a similitude entre os resultados obtidos no caso deste cozimento de referência com pinheiro silvestre e o cozimento realizado com madeira de pinheiro bravo com pré-tratamento alcalino em todos os parâmetros de caracterização utilizados (tabela III.XXXIII). Notam-se diferenças maiores no que diz respeito aos outros cozimentos *batch* realizados, como se pode ver nas figuras III.94 e III.95.

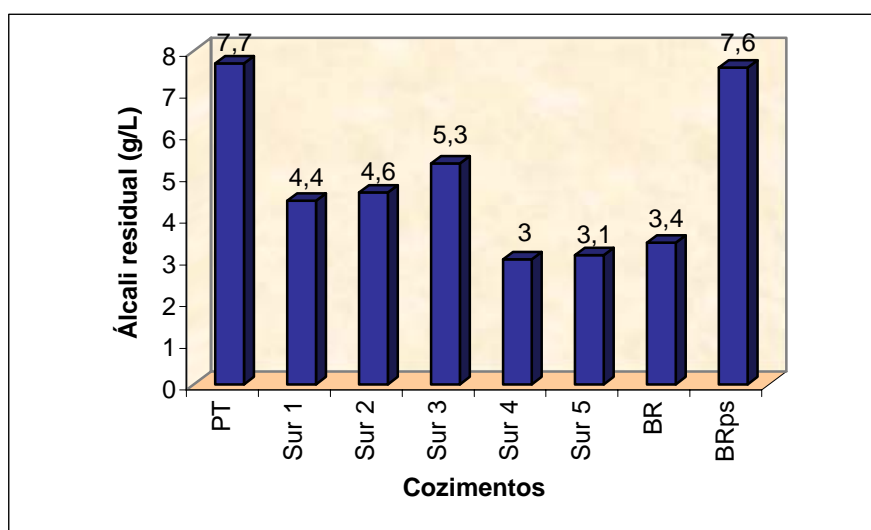


Figura III.94 - Álcali residual do licor negro dos vários cozimentos *batch*, convencionais e modificados.

Verifica-se que esta espécie nórdica possibilita, nas mesmas condições, a obtenção de um maior rendimento processual, com a produção de um menor teor de incozidos. Estes resultados foram praticamente alcançados com o pré-tratamento alcalino das estilhas de pinheiro nacional. Contudo, não se verificou o mesmo no tocante à deslenhificação alcançada, nem aos níveis de reflectância atingidos por estas duas pastas, como se pode ver na tabela III.XXXV.

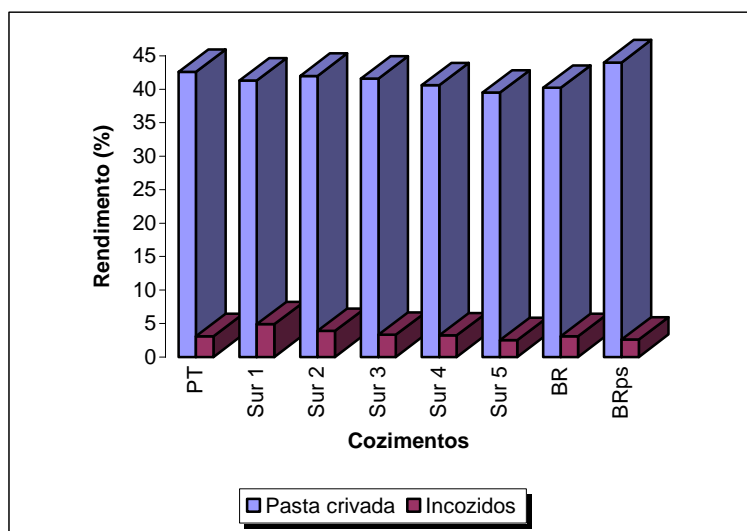


Figura III.95 - Rendimento em pasta e incozidos dos vários cozimentos *batch*, convencionais e modificados.

Tabela III.XXXV - Comparação da deslenhificação e da reflectância das pastas obtidas nos cozimentos de *P. pinaster* com pré-tratamento alcalino e de *P. sylvestris*.

| Cozimentos | Índice Kappa | Factor de reflectância (%) |
|------------|--------------|----------------------------|
| PT         | 37,1         | 22,47                      |
| BRps       | 29,6         | 29,19                      |

A madeira de pinheiro nacional mostrou-se mais difícil de deslenhificar, porque nas mesmas condições atingiu apenas 80% da deslenhificação alcançada com o pinheiro silvestre. Também a reflectância ficou muito aquém da registada para o pinheiro silvestre, provavelmente em consequência da menor deslenhificação.

Este cozimento com pinheiro silvestre foi notoriamente o mais selectivo de todos os cozimentos *batch* realizados, como se pode observar na figura III.96. Observa-se, ainda, que o cozimento com surfactante numa concentração elevada foi também mais selectivo do que o cozimento convencional de *P. pinaster*.

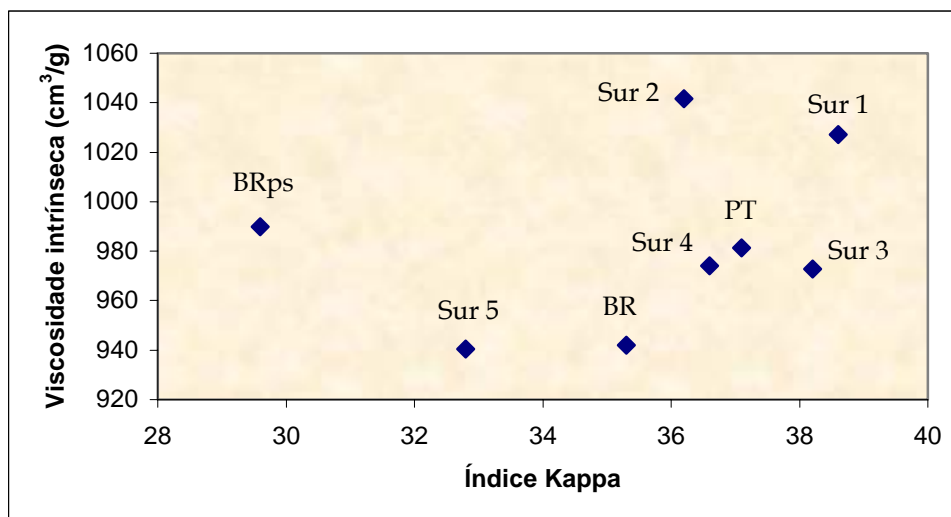


Figura III.96 - Selectividade dos cozimentos *batch* convencionais e modificados.

#### 4.5 - Análise comparativa das pastas cruas

A partir de todos os cozimentos kraft realizados de modo convencional e modificado escolheram-se, para o estudo comparativo das características das pastas e das lenhinas, apenas algumas dessas pastas com base nas diferenças vantajosas que exibiram os cozimentos e nos factores de reflectância das respectivas pastas cruas. A selecção recaiu sobre as seguintes pastas:

- a pasta **BR**, correspondente ao cozimento kraft descontínuo convencional;
- a pasta Sur 5, que passará a designar-se por **BRsur**, correspondente ao cozimento kraft descontínuo modificado;
- a pasta **FTR**, correspondente ao cozimento kraft em reactor de leito fixo e fluxo contínuo;
- a pasta **BRps**, que será tida como referência de cozimento descontínuo de outra espécie de pinheiro.

Para além das pastas produzidas laboratorialmente, utilizou-se uma outra pasta crua como referência, obtida industrialmente a partir do pinheiro bravo português. Esta pasta exemplifica também um processo contínuo de deslenhificação, se bem que diferente do FTR, pelo facto do leito não ser fixo e das entradas e saídas de licor não se processarem de igual modo. Esta pasta será designada por I.

Na tabela III.XXXVI apresenta-se a caracterização destas cinco pastas. Apesar de se terem usado condições idênticas foi impossível conseguir o índice Kappa objectivo de 35 para todas as pastas, pelo que se registam alguns casos de deslenhificações diferentes, correspondentes a um intervalo deste índice entre 29,6 e 35,9. De qualquer modo, este intervalo não parece ser impeditivo de uma análise estrutural da lenhina, em função dos resultados expressos no capítulo precedente.

Tabela III.XXXVI - Caracterização das pastas de *P. pinaster* produzidas por diferentes processos e da pasta de *P. sylvestris*.

| Pastas | I.K. | $[\eta]$<br>(cm <sup>3</sup> /g) | Factor de<br>reflectância (%) |
|--------|------|----------------------------------|-------------------------------|
| BR     | 35,3 | 942                              | 25,44                         |
| FTR    | 35,9 | 1061                             | 29,80                         |
| BRsur  | 32,8 | 940                              | 27,58                         |
| I      | 34,0 | 1030                             | 22,49                         |
| BRps   | 29,6 | 990                              | 29,19                         |

De modo a estabelecer uma correlação entre o conteúdo e eventualmente a estrutura da lenhina residual e as propriedades ópticas das pastas, determinou-se o factor de reflectância das mesmas. A figura III.97 mostra a relação entre os conteúdos de lenhina, expresso pelo índice Kappa, e os correspondentes factores de reflectância.

A primeira observação que podemos fazer é a de que não foi possível estabelecer uma correlação entre o grau de brancura das pastas e o seu conteúdo em lenhina, quando elas foram obtidas por diferentes processos de cozimento.

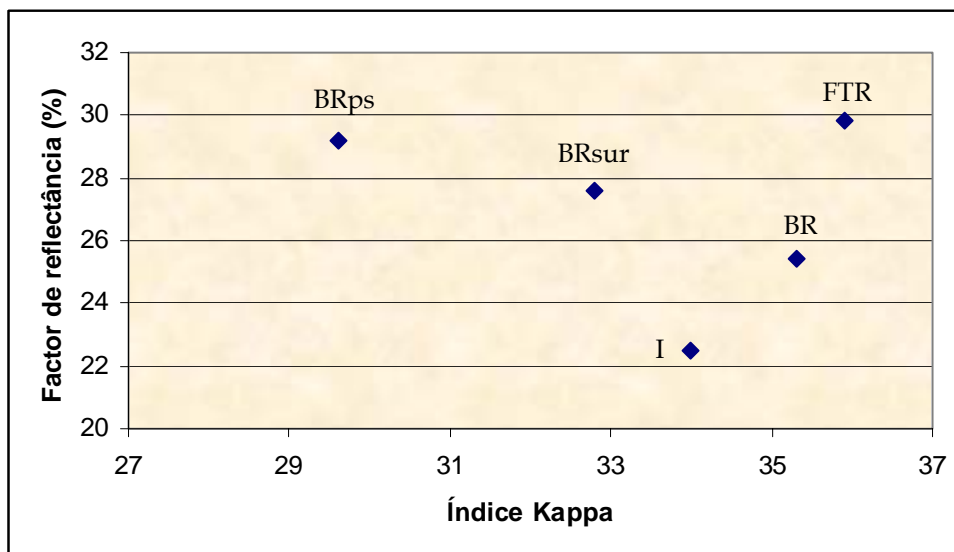


Figura III.97 - Factor de reflectância das pastas obtidas pelos diferentes processos em função do índice Kappa.

A pasta I apresenta o menor factor de reflectância, apesar do seu teor de lenhina ser próximo do das pastas FTR e BR. Este comportamento pode dever-se não apenas à estrutura da lenhina, mas também à origem industrial desta pasta produzida na presença de uma determinada quantidade de componentes da madeira dissolvidos no licor de recirculação e com uma lavagem também diferente (Sjödahl *et al.*, 2004).

A presença de surfactante durante o cozimento proporcionou a obtenção de uma pasta mais clara, com um factor de reflectância 8,4% superior ao da pasta BR, tal como registado para estes e outros aditivos (Li e Tschirner, 2002; Dugiralla, 2000). Este incremento do factor de reflectância pode dever-se a uma deslenhificação mais acentuada e/ou a uma diferença na estrutura da lenhina residual.

No caso da pasta BRps, obtida nas mesmas condições da pasta BR, verificou-se um grande incremento na deslenhificação (diminuição de índice Kappa em 16%), no factor de reflectância (aumento de 8,9%) e no rendimento em pasta crivada (9,5%), para além da diminuição de 16% no teor de incozidos, (tabelas III.XXVIII, III.XXXIV e figura III.95). Estas diferenças podem ser explicadas, possivelmente, pelas características intrínsecas das duas espécies de pinheiro utilizadas. Parece que o pinheiro silvestre tem uma lenhina nativa mais fácil de deslenhificar e a sua lenhina residual é, provavelmente, menos corada.

No sentido de avaliar a característica do papel que é responsável pela sua cor e de apreciar se a pasta BRps apresenta, tal como já observámos no caso da madeira daquela



espécie (figura III.6), uma maior reflectância espectral, apresentam-se na figura III.98 as curvas de reflectância das várias pastas em análise.

Pode verificar-se neste gráfico que a pasta BRps é, realmente, a que exhibe a reflectância espectral mais elevada, só acompanhada pela pasta FTR. Este facto faz pressupor que este processo de cozimento contínuo permite a obtenção de fibras com características idênticas às da pasta kraft crua de pinheiro silvestre, obtida por um processo descontínuo.

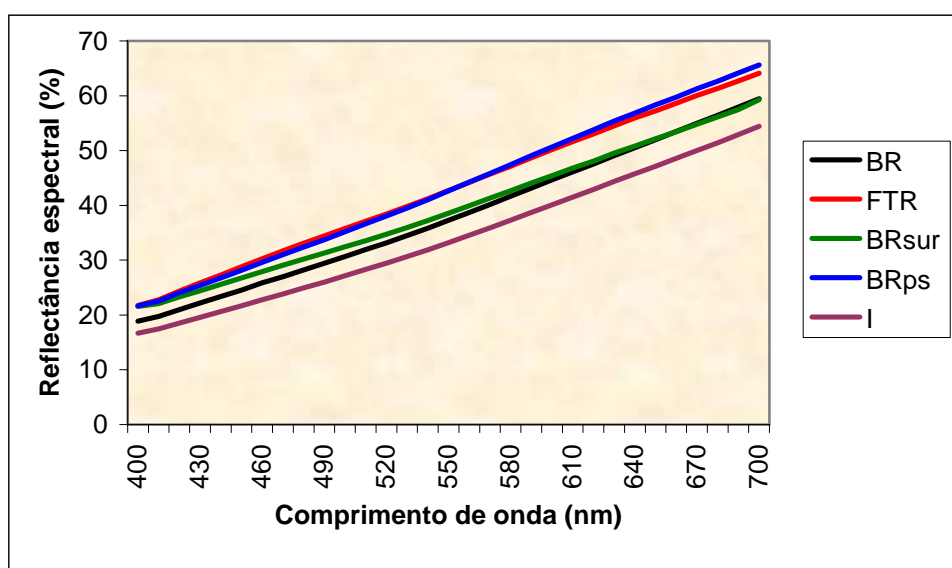


Figura III.98 - Reflectância espectral das pastas produzidas por diferentes processos.

Por outro lado, podemos apreciar que a pasta I, obtida também por um processo contínuo, mas industrial, com recirculação de licor negro, se apresenta com a mais baixa reflectância espectral, parecendo indicar que o facto de não haver recirculação de licor melhora as características espectrais das fibras ao longo de todo o espectro visível.

A pasta BRsur apresenta na zona de menores comprimentos de onda, uma reflectância espectral comparável com as pastas FTR e BRps; todavia, este facto não é visível ao longo de todo o espectro, notando-se que, para maiores comprimentos de onda, a reflectância desta pasta se aproxima da reflectância da pasta BR. Esta maior capacidade de reflectância na zona do azul, responsável pelo maior valor do grau de brancura ISO que esta pasta apresenta, corresponde a uma menor absorvância nestes pequenos comprimentos de onda. Esta particularidade traduz-se num papel visualmente menos amarelo e parece dever-se ao uso do PEG como aditivo de cozimento.

Na figura III.99 observa-se a coordenada de cor  $L^*$  das diferentes amostras em estudo. Verifica-se que a intensidade de cor segue a mesma tendência do factor de reflectância (tabela III.XXXVI), tal como acontecia no capítulo precedente aquando do estudo do grau de deslenhificação. Existe, de modo idêntico, uma correlação linear elevada ( $R^2=0,97$ ) entre estes dois parâmetros, como se demonstra na figura III.100.

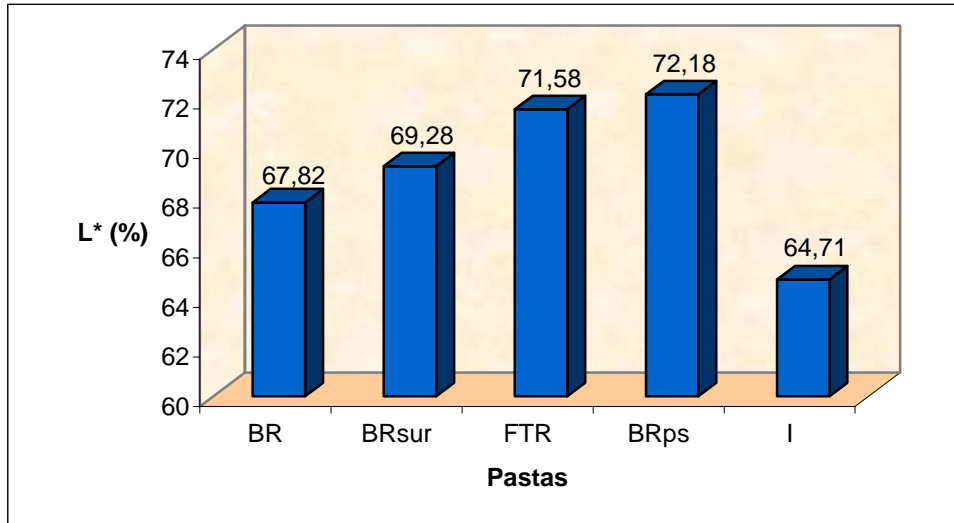


Figura III.99 - Coordenada de cor  $L^*$  (intensidade da cor) das pastas produzidas por diferentes processos.

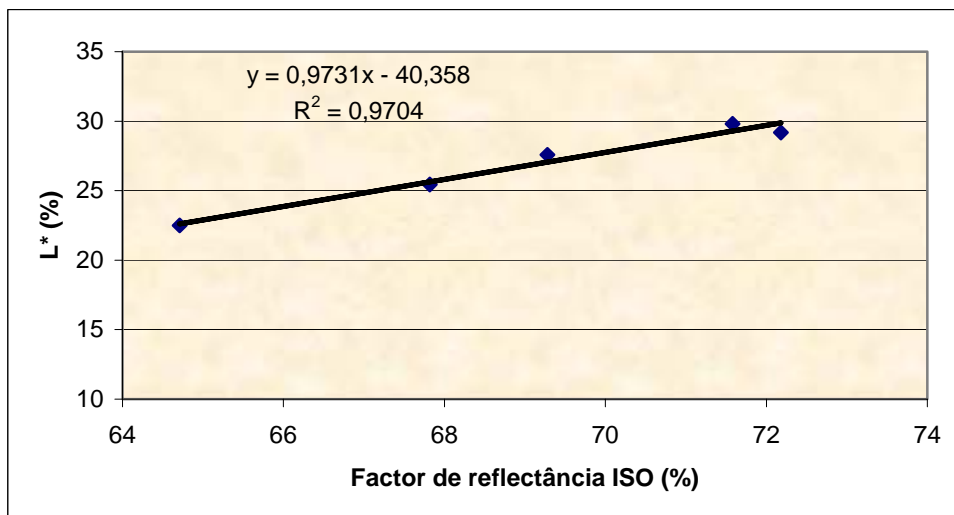


Figura III.100 - Correlação entre a intensidade da cor e o factor de reflectância das pastas produzidas por diferentes processos.

A pasta I apresenta a menor intensidade de cor, o que deriva do facto da sua reflectância espectral ser a menor de todas e consequentemente a reflectância a 457 nm ser também a menor. Deste modo, ao absorver muita radiação na zona do azul apresenta-se com uma cor muito amarela.

As figuras III.101 e III.102 mostram as outras duas coordenadas de cor  $a^*$  e  $b^*$ , podendo observar-se que as pastas BR e I são as que possuem maior grau de vermelho, ao passo que a pasta BRsur exibe o menor grau de amarelo, como seria de esperar pelas considerações anteriormente efectuadas.

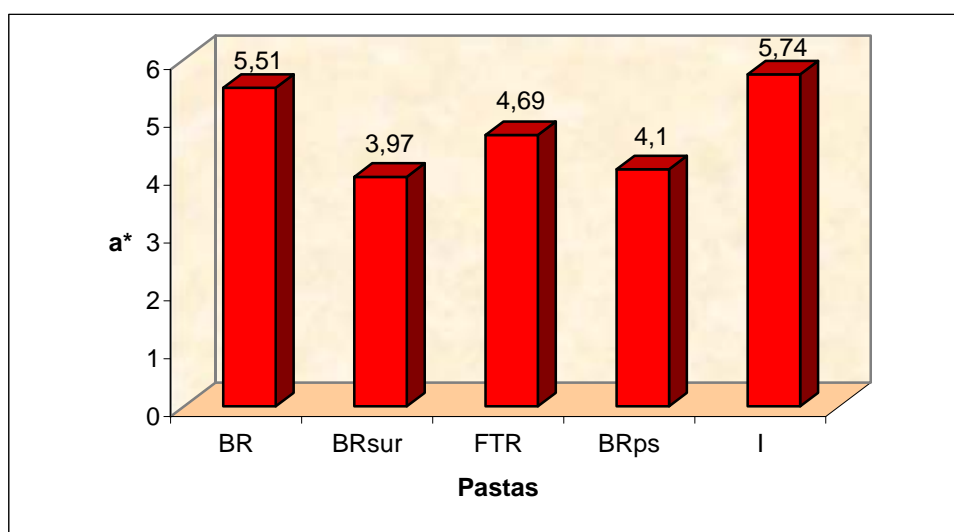


Figura III.101 - Coordenada de cor  $a^*$  (vermelho) das pastas produzidas por diferentes processos.

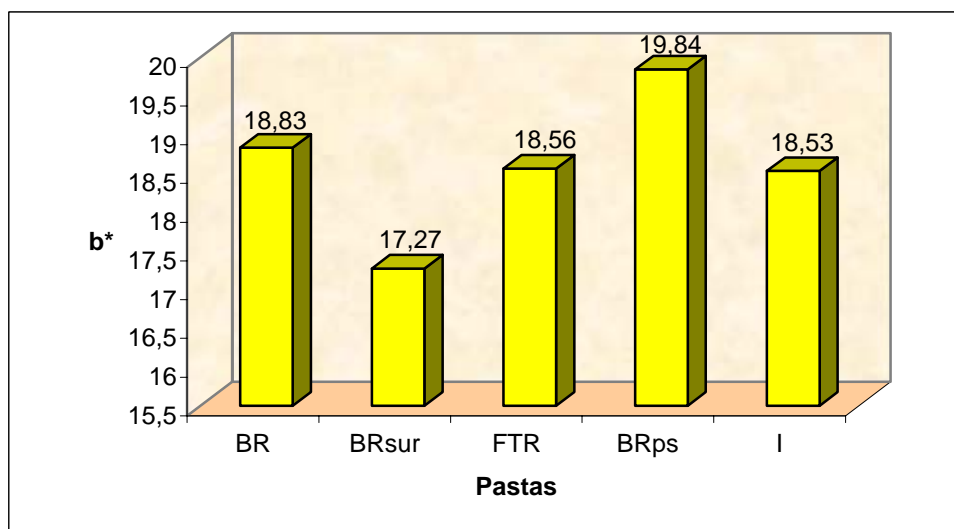


Figura III.102 - Coordenada de cor  $b^*$  (amarelo) das pastas produzidas por diferentes processos.

A figura III.103 mostra que também não é possível estabelecer uma correlação entre a intensidade de cor ( $L^*$ ) e o teor de lenhina residual das pastas obtidas pelos diferentes processos de cozimento, tal como não foi possível correlacionar o índice Kappa das pastas com o factor de reflectância (figura III.97), pelo facto de existir uma correlação intensa entre o factor de reflectância e a intensidade de cor (figuras III.26 e III.100).

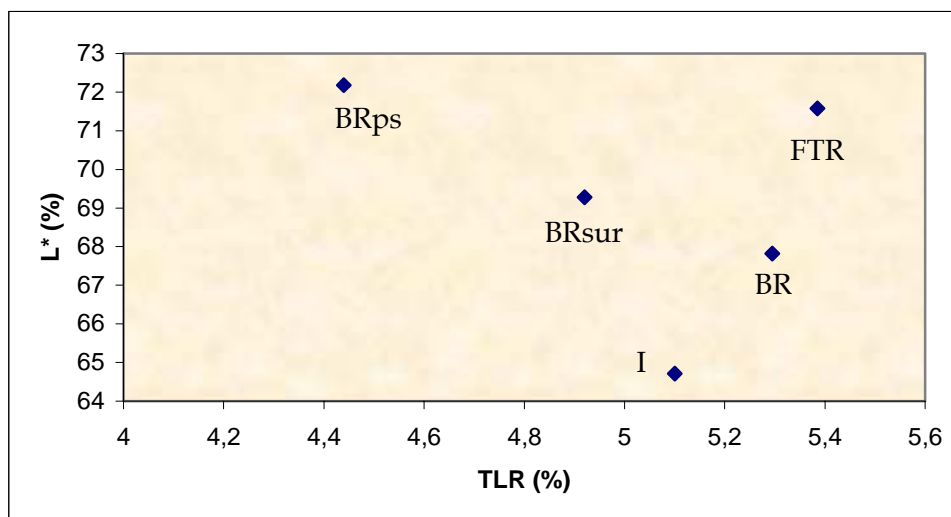


Figura III.103 - Intensidade da cor das pastas obtidas pelos diferentes processos em função do teor de lenhina residual (% sobre pasta).

#### 4.6 - Isolamento da lenhina residual

Tal como descrito no capítulo precedente o isolamento das lenhinas residuais foi efectuado de acordo o ponto II.3.3. A tabela III.XXXVII agrupa os rendimentos obtidos nas diferentes hidrólises ácidas.

Tabela III.XXXVII - Rendimentos das hidrólises ácidas das pastas obtidas pelos diferentes processos de cozimento.

|                | <b>BR</b> | <b>FTR</b> | <b>BRsur</b> | <b>I</b> | <b>BRps</b> |
|----------------|-----------|------------|--------------|----------|-------------|
| Rendimento (%) | 46,3      | 47,6       | 48,3         | 47,7     | 48,9        |

Pode observar-se que o rendimento médio neste conjunto de hidrólises foi de 47,8%, valor muito semelhante ao do rendimento médio encontrado para o conjunto das pastas analisadas no capítulo precedente (48%).

Estas pastas hidrolisadas também foram caracterizadas ao nível dos respectivos índices Kappa, viscosidades intrínsecas e graus de polimerização da celulose. Os resultados obtidos estão compilados na tabela III.XXXVIII.

Tabela III.XXXVIII - Caracterização das pastas hidrolisadas; entre parêntesis anotam-se os resultados encontrados antes da hidrólise ácida.

| Pastas hidrolisadas | I.K. |        | TLR (%) |        | [ $\eta$ ] (cm <sup>3</sup> /g) |         | DP  |        |
|---------------------|------|--------|---------|--------|---------------------------------|---------|-----|--------|
| BR                  | 11,8 | (35,3) | 1,77    | (5,30) | 168,8                           | (941,8) | 210 | (1407) |
| FTR                 | 15,6 | (35,9) | 2,34    | (5,39) | 157,8                           | (1061)  | 195 | (1605) |
| BRsur               | 10,9 | (32,8) | 1,64    | (4,92) | 171,2                           | (940,4) | 214 | (1404) |
| I                   | 17,6 | (34,0) | 2,64    | (5,10) | 147,7                           | (1030)  | 182 | (1553) |
| BRps                | 9,8  | (29,6) | 1,47    | (4,44) | 182,1                           | (990)   | 229 | (1486) |

Os valores encontrados para o teor de lenhina residual são idênticos entre si, apenas ressaltando o facto da pasta de *Pinus sylvestris* ter ficado com um teor menor do que as outras pastas, o que advém do valor inicial que também já era inferior. No tocante à hidrólise, ela comportou-se de modo semelhante às outras pastas laboratoriais obtidas de modo descontínuo, com um rendimento de hidrólise bruto de aproximadamente 67%, como se pode verificar pela tabela III.XXXIX e pela figura III.104.

Tabela III.XXXIX - Rendimentos brutos das hidrólises ácidas das pastas obtidas pelos diferentes processos de cozimento.

|                | BR   | FTR  | BRsur | I    | BRps |
|----------------|------|------|-------|------|------|
| Rendimento (%) | 66,6 | 56,6 | 66,6  | 48,2 | 66,9 |

No gráfico da figura III.104 é possível verificar que a pasta I foi, de todas elas, a que apresentou uma maior dificuldade de hidrólise da lenhina, com um menor diferencial entre os teores de lenhina residual inicial e final no processo. Tal comportamento pode dever-se ao tipo de processo de cozimento que produziu esta pasta. Um processo contínuo, com

recirculação de licor, acarreta, certamente, um aumento de reacções de recondensação da lenhina e, possivelmente, uma alteração da estrutura da lenhina residual que pode dificultar a sua extracção por hidrólise ácida. É, provavelmente, a estrutura da lenhina residual que previne as perdas decorrentes das operações posteriores de purificação da lenhina, já que esta pasta foi a que apresentou uma diferença menor entre o rendimento bruto e o rendimento final da hidrólise (apenas 0,5%).

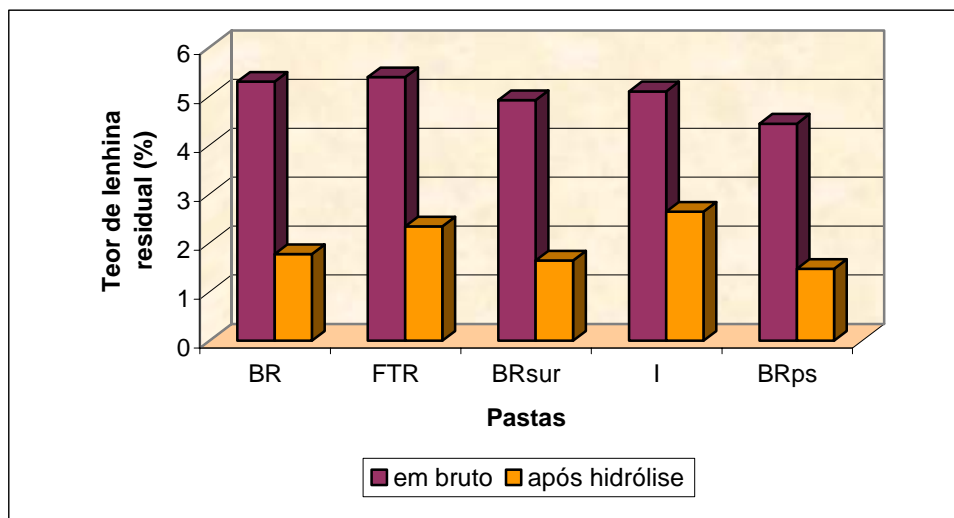


Figura III.104 - Teores de lenhina residual das pastas antes e após hidrólise ácida.

A pasta FTR, que também foi obtida por um processo de fluxo contínuo, embora sem recirculação de licor, também mostrou que a hidrólise ácida foi mais dificultada do que no caso das pastas *batch*, apresentando um rendimento bruto intermédio entre estes dois processos distintos, contínuo e descontínuo.

#### 4.7 - Caracterização estrutural das lenhinas obtidas através de diferentes processos de cozimento

##### 4.7.1 - Análise elementar

Os resultados obtidos na análise elementar das amostras de lenhina residual e de lenhina dissolvida estão compilados na tabela III.XL.

Tabela III.XL – Resultados da análise elementar das lenhinas obtidas por diferentes processos de cozimento; LR – lenhinas residuais e LD – lenhinas dissolvidas.

| Elementos (%) | BR   |      | FTR  |      | BRsur |      | I    | BRps |      |
|---------------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
|               | LR   | LD   | LR   | LD   | LR    | LD   | LR   | LR   | LD   |
| C             | 62,4 | 57,2 | 62,0 | 54,8 | 63,2  | 61,0 | 62,2 | 62,2 | 60,9 |
| O             | 30,7 | 34,7 | 31,5 | 37,8 | 29,8  | 29,0 | 31,0 | 31,0 | 29,0 |
| H             | 5,9  | 5,5  | 5,8  | 5,3  | 6,2   | 6,1  | 5,7  | 5,9  | 6,0  |
| S             | 1,0  | 2,5  | 0,7  | 2,1  | 0,8   | 3,9  | 1,1  | 0,9  | 4,1  |

Os resultados mostram valores de carbono, oxigénio e hidrogénio muito semelhantes no que diz respeito às lenhinas residuais das cinco pastas. No entanto, as lenhinas dissolvidas dos cozimentos *batch* (BR) e de fluxo contínuo (FTR), quando comparadas com as lenhinas residuais correspondentes, denotam um acréscimo no conteúdo de oxigénio e um decréscimo no conteúdo de carbono. Este facto reflecte certamente a desmetilação da unidade fenilpropano imposta pelo processo de cozimento (Gellerstedt *et al.*, 1988), que facilita a dissolução da lenhina no licor de cozimento. O teor de carbono das lenhinas residuais que é, em todas as amostras, superior ao seu homólogo da lenhina dissolvida, pode sugerir um maior grau de condensação das lenhinas residuais.

As lenhinas dissolvidas apresentam um teor de enxofre superior ao das lenhinas residuais, tal como se previa pelos mecanismos das reacções do cozimento kraft, o que sugere que o enxofre fica na solução com os fragmentos hidrolisados da lenhina. O rácio entre os teores de enxofre das lenhinas dissolvidas e residuais é distinto para as várias pastas produzidas e apresenta-se na figura III.105.

Pode inferir-se que a presença de surfactante como aditivo de cozimento cria condições propícias a uma maior ligação do enxofre do licor aos fragmentos de lenhina hidrolisados. Parece ainda que a lenhina dissolvida do *Pinus sylvestris* tem maior capacidade de ligação ao enxofre do que a do *Pinus pinaster*, o que sugere diferenças nas respectivas estruturas.

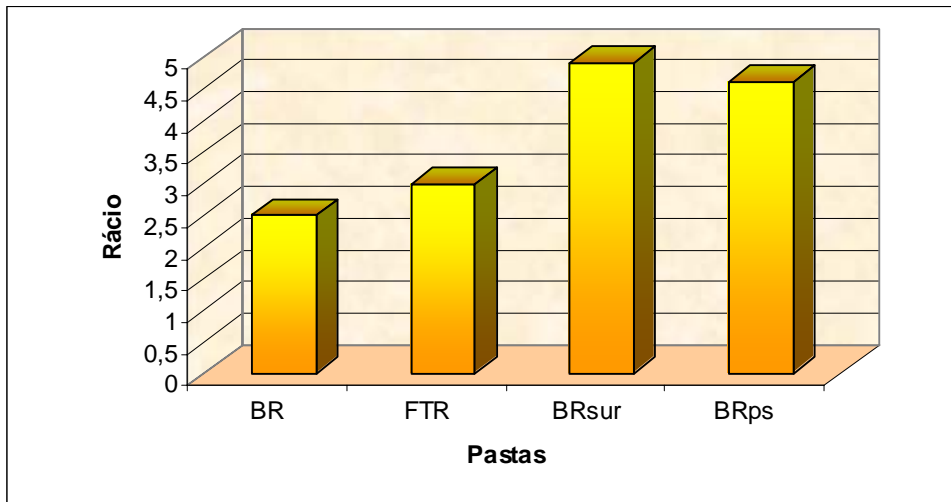


Figura III.105 - Rácio entre os teores de enxofre das lenhinas residuais e dissolvidas para as pastas produzidas pelos diferentes processos de cozimento.

#### 4.7.2 - Teor de açúcares residuais

A figura III.106 mostra o valor global da contaminação glucídica das lenhinas isoladas das pastas produzidas pelos diferentes processos de cozimento. Esta determinação foi feita por HPLC, conforme descrito em II.3.5. Pode observar-se que há uma fraca contaminação das amostras após o processo de isolamento, como observado no capítulo precedente e na literatura, em contextos comparáveis (Duarte *et al.*, 2000; Gellerstedt e Lindfors, 1991).

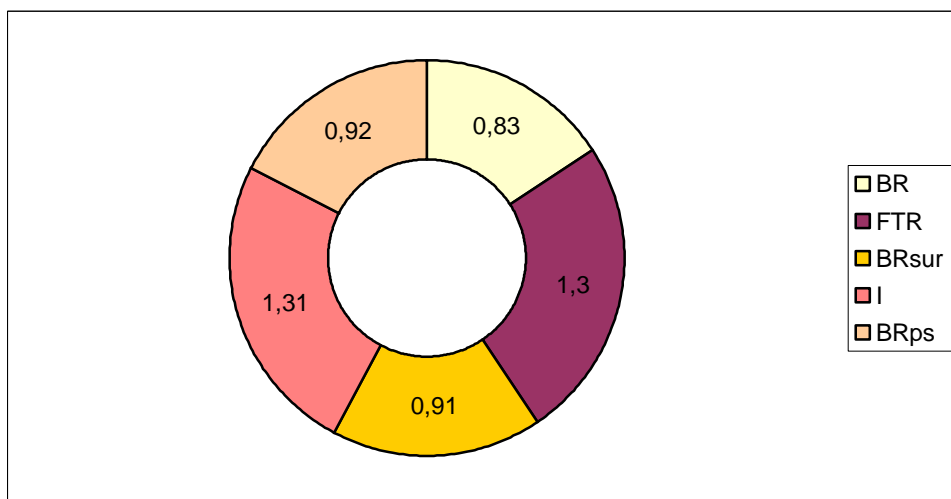


Figura III.106 - Total de açúcares contaminantes das lenhinas residuais das pastas obtidas pelos diferentes processos de cozimento (% sobre a quantidade total da lenhina).



Os resultados individuais dos açúcares contaminantes estão agrupados na tabela III.XLI, que inclui também os valores dos açúcares residuais da Milled Wood Lignin após hidrólise - MWLh (*vide* II.3.1.4).

Tabela III.XLI - Teor de açúcares contaminantes das lenhinas obtidas pelos diferentes processos de cozimento (% da quantidade inicial de lenhina).

| Açúcar    | MWLh  | BR   |      | FTR  |      | BRsur |      | I    | BRps |      |
|-----------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
|           |       | LR   | LD   | LR   | LD   | LR    | LD   | LR   | LR   | LD   |
| Glucose   | 0,10  | 0,17 | 0,21 | 0,25 | 0,31 | 0,17  | 0,11 | 0,31 | 0,23 | 0,12 |
| Xilose    | 0,02  | 0,23 | 2,02 | 0,31 | 3,80 | 0,30  | 1,38 | 0,41 | 0,27 | 1,48 |
| Galactose | vest. | 0,21 | 0,87 | 0,48 | 2,78 | 0,19  | 0,56 | 0,27 | 0,15 | 0,65 |
| Arabinose | 0     | 0,08 | 0,68 | 0,08 | 0,96 | 0,10  | 0,42 | 0,11 | 0,09 | 0,59 |
| Manose    | 0,02  | 0,14 | 0,14 | 0,18 | 0,26 | 0,15  | 0    | 0,21 | 0,18 | 0    |

É impossível estabelecer uma comparação directa entre os resultados obtidos para os açúcares das lenhinas residuais e da MWLh e os açúcares ligados às lenhinas dissolvidas, uma vez que o processo de isolamento foi diferente nos dois casos e que o processo de hidrólise ácida, pela sua natureza química intrínseca, provoca a quebra dos LCCs. Desta forma, os resultados obtidos para as lenhinas residuais e para a MWLh são substancialmente inferiores aos resultados obtidos para as lenhinas dissolvidas (figura III.107). Esta particularidade também se verifica para o teor de cada açúcar em particular.

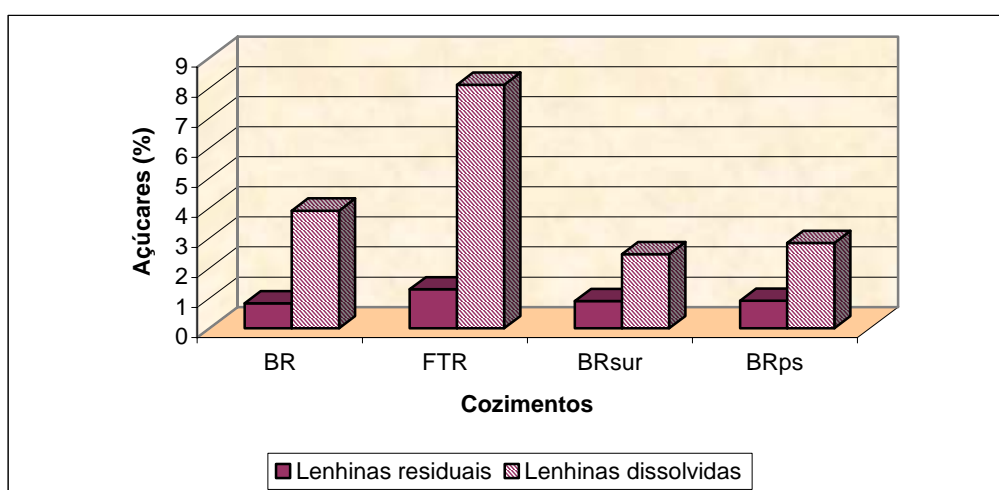


Figura III.107 - Comparação do conteúdo total de açúcares das amostras de lenhinas residuais e de lenhinas dissolvidas obtidas pelos diferentes processos de cozimento.

Os açúcares maioritariamente ligados às lenhinas residuais das cinco pastas estudadas são a glucose, a galactose e a xilose, como se visualiza facilmente no gráfico da figura III.108.

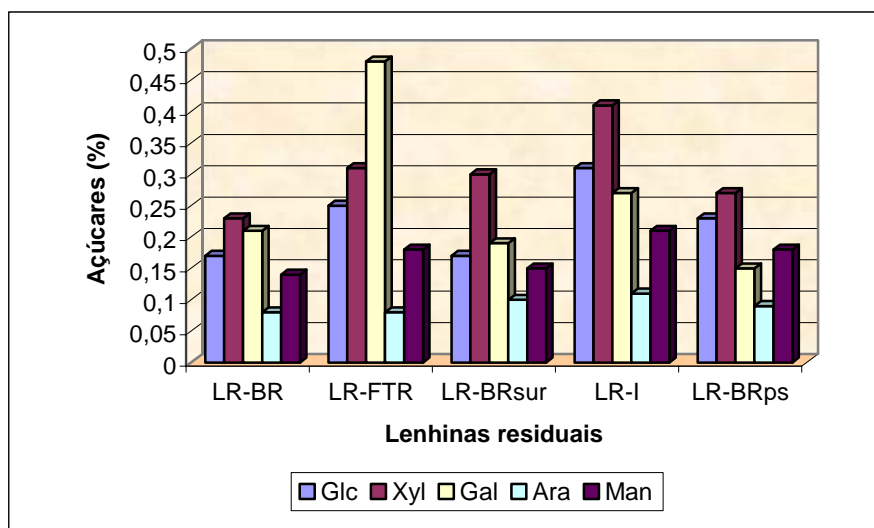


Figura III.108 - Açúcares das lenhinas residuais das pastas produzidas pelos diferentes processos de cozimento.

A presença de galactose e de xilose foi também já detectada e justificada por outros autores para o caso das árvores resinosas (Lawoko *et al.*, 2004). A presença da glucose pode ser atribuída a alguma hidrólise da celulose e a uma adsorção forte dos monómeros de glucose na superfície da lenhina e/ou a algumas ligações entre a glucose e a lenhina, como também já foi referido por outros autores (Fujimoto e Meshitsuka, 1999; Schwager *et al.*, 1994).

O conteúdo total em açúcares residuais é superior no caso das lenhinas isoladas a partir de pastas obtidas em cozimentos realizados de modo contínuo (pasta FTR e pasta I), quer se trate de lenhinas residuais, quer se trate de lenhinas dissolvidas. Este resultado pode dever-se ao facto deste tipo de processo permitir um menor tempo de residência no reactor, comparativamente com os cozimentos em modo descontínuo, o que ajuda a prevenir a degradação dos polissacáridos e, conseqüentemente, mantém a sua ligação aos fragmentos de lenhina.

Os açúcares detectados em maior quantidade nas lenhinas dissolvidas são, por sua vez, a galactose, a xilose e a arabinose, o que está de acordo com os açúcares existentes nos

complexos lenhina-polissacárido de essências resinosas e com os resultados já descritos para o caso das pastas produzidas com diferentes graus de deslenhificação.

#### 4.7.3 - Oxidação pelo permanganato de potássio

No capítulo precedente apresentou-se a estrutura dos vários ésteres metílicos dos fragmentos resultantes da oxidação da lenhina (ponto III.3.5.3 - figura III.37).

A figura III.109 e III.110 mostram dois cromatogramas referentes a duas das lenhinas residuais que se pretendem caracterizar. Através da análise qualitativa desses cromatogramas pode verificar-se que os fragmentos detectados são invariavelmente os mesmos, não se detectando, mais uma vez, o pico correspondente à unidade hidroxifenilpropano (HPP).

O cromatograma correspondente à pasta BRsur (figura III.109) apresenta um fragmento na região onde seria detectado o HPP, embora o seu espectro de massa revele um fragmento contaminante, com um ião molecular de massa 192, superior à do HPP, com uma estrutura compatível com o éster metílico do ácido 2-(1-oxopropil) benzóico.

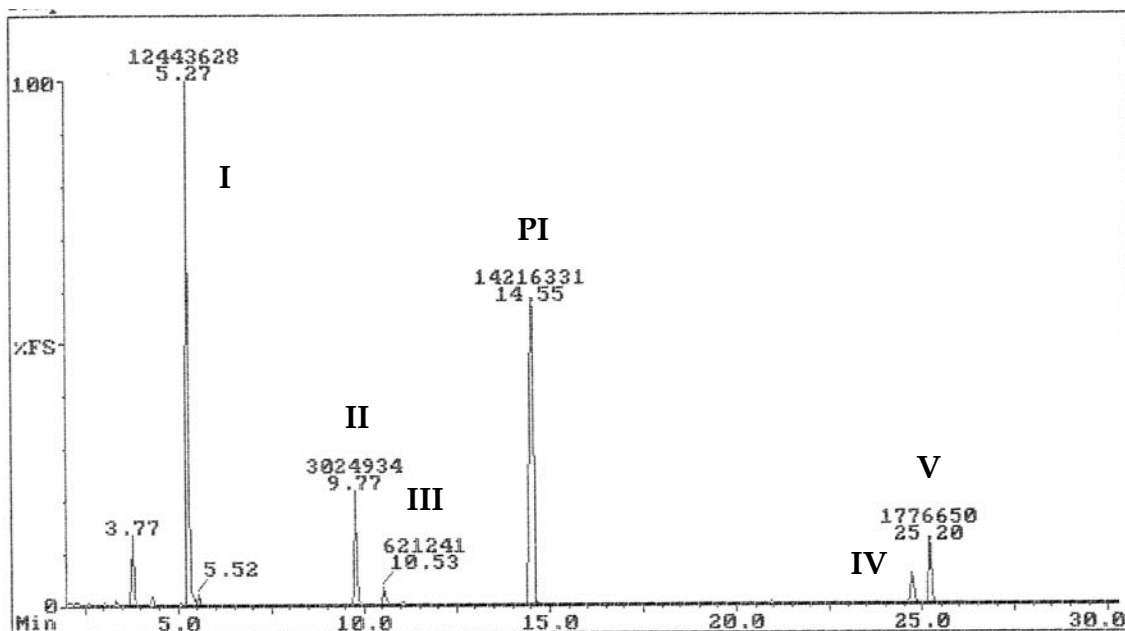


Figura III.109 - Cromatograma dos produtos de oxidação detectados para a amostra LR-BRsur.

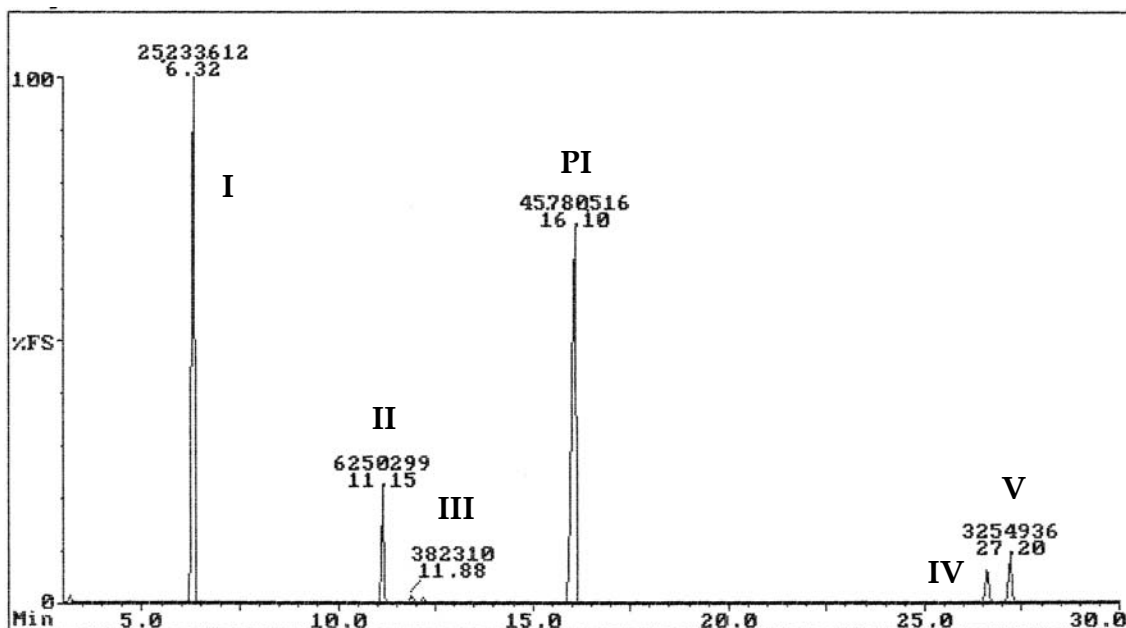


Figura III.110 - Cromatograma dos produtos de oxidação detectados para a amostra LR-I.

É possível ainda apreciar que a abundância relativa das diferentes estruturas parece muito semelhante entre as várias amostras, com exceção dos fragmentos IV e V da pasta I, para cujo par está patente uma maior similitude de teores relativos, o que veio a confirmar-se na análise quantitativa.

Os resultados quantitativos encontram-se discriminados na tabela III.XLII.

Tabela III.XLII - Teores de fragmentos oxidados das lenhinas residuais, em percentagem relativamente à quantidade inicial de lenhina das amostras.

| Estruturas<br>Amostras | Teor de fragmentos de lenhina (%) |     |     |     |     |
|------------------------|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|
|                        | I                                 | II  | III | IV  | V   |
| LR-BR                  | 10,5                              | 2,4 | 0,2 | 1,0 | 2,3 |
| LR-FTR                 | 6,9                               | 2,5 | 0,2 | 0,6 | 1,1 |
| LR-BRsur               | 8,7                               | 2,2 | 0,5 | 0,7 | 1,3 |
| LR-I                   | 4,5                               | 1,4 | 0,1 | 0,8 | 0,8 |
| LR-BRps                | 6,4                               | 1,7 | 0,4 | 0,7 | 2,0 |

Da comparação entre estes resultados ressalta que o processo *batch* conduz ao aparecimento de grupos guaiacilo terminais livres na lenhina residual daquela pasta em quantidade superior à verificada para os outros processos. Tal circunstância pode dever-se a uma intensificação das reacções de quebra das ligações  $\beta$ -O-4 e  $\alpha$ -O-4 (Gellerstedt e Lindfors, 1984).

Esta diferença no teor relativo de grupos guaiacilo (estrutura I) reflecte-se no significado do rácio C/nC. Pelo facto deste indicador ser calculado através de uma fracção com denominadores muito díspares no tocante às várias amostras (sobretudo no caso das lenhinas LR-FTR, LR-I e LR-BRps), ficam comprometidas as ilacções que dele se possam retirar. Por esta razão entendeu-se preferível comparar apenas o somatório das estruturas condensadas para avaliar a condensação exibida pelas diferentes amostras. Assim, o gráfico da figura III.111 apresenta a comparação entre as quantidades totais de estruturas condensadas, determinadas para as várias lenhinas residuais.

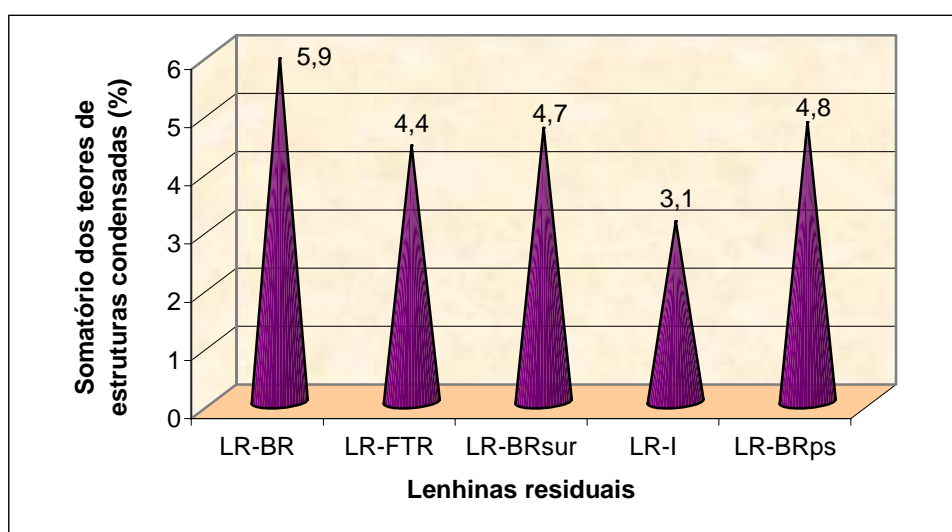


Figura III.111 - Teores globais de estruturas condensadas presentes nas lenhinas residuais das pastas produzidas pelos diferentes processos de cozimento (% da quantidade inicial de lenhina).

Da informação contida no gráfico é possível verificar que a lenhina residual da pasta produzida pelo processo *batch* possui o teor de estruturas condensadas mais elevado do conjunto de lenhinas estudadas, o que se deve ao tipo de cozimento que, por ser descontínuo, possibilita um contacto mais estreito e prolongado entre os fragmentos de

lenhina residual e os fragmentos já solubilizados no licor, acarretando um acréscimo de reacções de recondensação da lenhina. Contudo, as lenhinas residuais das pastas BRsur e BRps apresentam um menor teor de estruturas condensadas apesar de terem sido obtidas pelo mesmo processo descontínuo. Este aspecto distintivo aponta para a hipótese da utilização do surfactante prevenir este tipo de reacções de recondensação e, também, para a diferença de comportamento e de reacção sofrida pelas duas lenhinas distintas, provenientes das duas espécies de *Pinus* utilizadas.

As lenhinas das pastas produzidas em reactores contínuos (LR-FTR e LR-I) são as que apresentam menores valores totais de estruturas condensadas. No caso da pasta FTR, este resultado está directamente ligado a uma estrutura menos condensada da lenhina residual, como se irá apreciar por RMN do  $^{13}\text{C}$ , perfeitamente justificada pela remoção contínua dos fragmentos de lenhina já dissolvida e presente no licor negro, prevenindo as reacções de recondensação, de acordo com o já exposto por outros autores (George *et al.*, 2000).

A pasta I exhibe um valor global muito baixo, justificado pelo igualmente baixo teor relativo da estrutura V, comparativamente às outras lenhinas. Por outro lado, todos os fragmentos encontrados apresentam um valor substancialmente baixo, como também se pode verificar pelo rendimento do processo de oxidação. A degradação da amostra LR-I é também confirmada pelos resultados do RMN do  $^{13}\text{C}$ .

Os resultados encontrados para as lenhinas dissolvidas estão compilados na tabela III.XLIII.

Tabela III.XLIII - Teores de fragmentos oxidados das lenhinas dissolvidas, em percentagem relativamente à quantidade inicial de lenhina das amostras.

| Estruturas<br>Amostras | Teor de fragmentos de lenhina (%) |     |     |     |     |
|------------------------|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|
|                        | I                                 | II  | III | IV  | V   |
| LD-BR                  | 11,1                              | 6,3 | 2,7 | 1,4 | 4,0 |
| LD-FTR                 | 14,5                              | 7,3 | 2,7 | 3,0 | 5,9 |
| LD-BRsur               | 12,4                              | 3,3 | 0,3 | 0,6 | 2,7 |
| LD-BRps                | 19,9                              | 3,8 | 0,5 | 0,6 | 2,8 |

Ao analisar os resultados da tabela anterior e o gráfico da figura III.112, a primeira observação que se pode fazer é a de que o teor de grupos terminais guaiacilo (estrutura I) é

bastante superior no caso das lenhinas dissolvidas, tal como já tinha sido registado no capítulo precedente. Estes valores elevados prendem-se com a natureza das reacções de despolimerização da lenhina que conduzem ao aparecimento de novos grupos guaiacilo com um grupo hidroxilo fenólico livre. Estes fragmentos, uma vez removidos da matriz original da lenhina, são muito hidrofílicos e, por isso, partem para a solução. Estes valores são corroborados pelo teor de grupos —OH fenólicos detectados por RMN do  $^{13}\text{C}$ , superiores no caso das lenhinas dissolvidas (tabela III.XLVII e figura III.132).

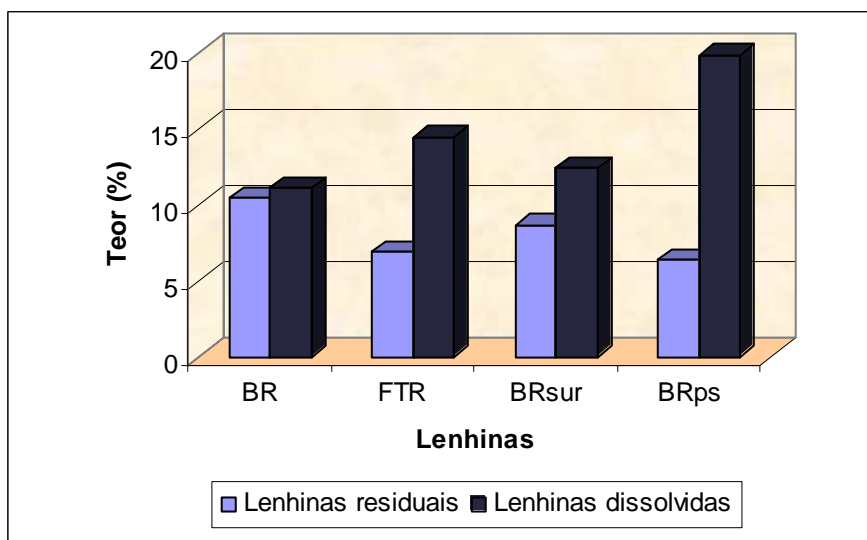


Figura III.112 - Teores de grupos guaiacilo terminais nas amostras de lenhinas residuais e dissolvidas das pastas produzidas pelos diferentes processos de cozimento.

Por outro lado, verifica-se que estas reacções de despolimerização foram mais facilitadas no caso do *Pinus sylvestris*, uma vez que a quantidade de fragmento I na lenhina dissolvida é bastante superior à detectada no caso das outras amostras, o que pode talvez corroborar a hipótese de haver uma lenhina nativa mais fácil de despolimerizar (aspecto destacado no ponto III.4.5, a propósito da caracterização das pastas cruas).

No gráfico da figura III.113 apresentam-se os rendimentos deste processo de oxidação.

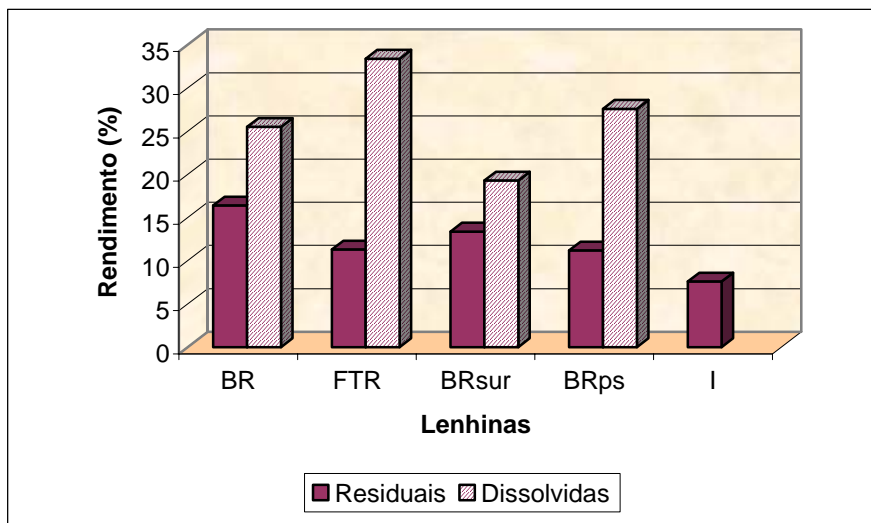


Figura III.113 - Rendimentos obtidos para o processo de oxidação das pastas produzidas pelos vários processos de cozimento.

Os valores de rendimento obtidos variam, pois, entre 7,6% e 33,4%, numa gama muito idêntica à verificada para o rendimento de oxidação das lenhinas isoladas das pastas ao longo do processo de deslenhificação. Deste modo, os resultados continuam a estar de acordo com os dados da literatura (Pinto, 2000; Gellerstedt *et al.*, 1986). Os rendimentos revelam-se superiores no caso das lenhinas dissolvidas e, em termos de processo de cozimento, são superiores para o caso do cozimento em reactores de fluxo contínuo. Deste modo, verifica-se mais uma vez que o processo FTR apresenta capacidades de deslenhificação distintas do processo *batch*, possibilitando a saída da maior quantidade de fragmentos de lenhina despolimerizados com grupos —OH fenólicos livres, detectáveis por este método analítico.

#### 4.7.4 - Pirólise analítica

A pirólise analítica foi realizada para permitir a caracterização das lenhinas residuais das pastas através de um método que dispensasse o isolamento da lenhina e a sua manipulação prévia. Para além das pastas obtidas de modo descontínuo, em cozimentos convencionais e modificados, que temos vindo a caracterizar no presente capítulo, foram avaliadas duas amostras de pasta produzidas em reactor de fluxo contínuo. A primeira foi produzida na EFPG e tem vindo a ser designada por pasta FTR. A segunda pasta foi



produzida no DCTP-UBI e designa-se por NFTR. As condições de operação foram equivalentes (*vide* II.2.3.3). A escassez de pasta para ensaios de branqueabilidade e deslenhificação com oxigénio motivou a obtenção de uma nova amostra de pasta com este processo de cozimento. O ensaio de pirólise possibilitou avaliar a semelhança entre elas, no tocante à quantidade e qualidade da lenhina residual, pelo que as duas amostras são estudadas em paralelo e comparadas com as restantes.

Utilizando uma metodologia idêntica à que foi descrita e usada no capítulo anterior pode observar-se na figura III.114 a comparação da abundância relativa dos vários compostos marcadores das hexoses.

Verifica-se que os fragmentos existentes em maior quantidade são, para todas as pastas, o hidroxiacetaldeído (7,cH) e a levoglucosana (96,cH), tal como detectado no capítulo precedente. É, contudo, de realçar que o teor relativo da levoglucosana é bastante superior no caso das pastas obtidas em reactor de fluxo contínuo. Tal facto pode deixar antever que este tipo de cozimento conduz, não só a alterações na estrutura da lenhina, mas também a alterações ao nível da cristalinidade da celulose das pastas, que no caso de apresentarem um elevado teor de regiões pouco ordenadas, ao sofrer pirólise analítica, geram o aparecimento preferencial da levoglucosana (Dobele *et al.*, 2001).

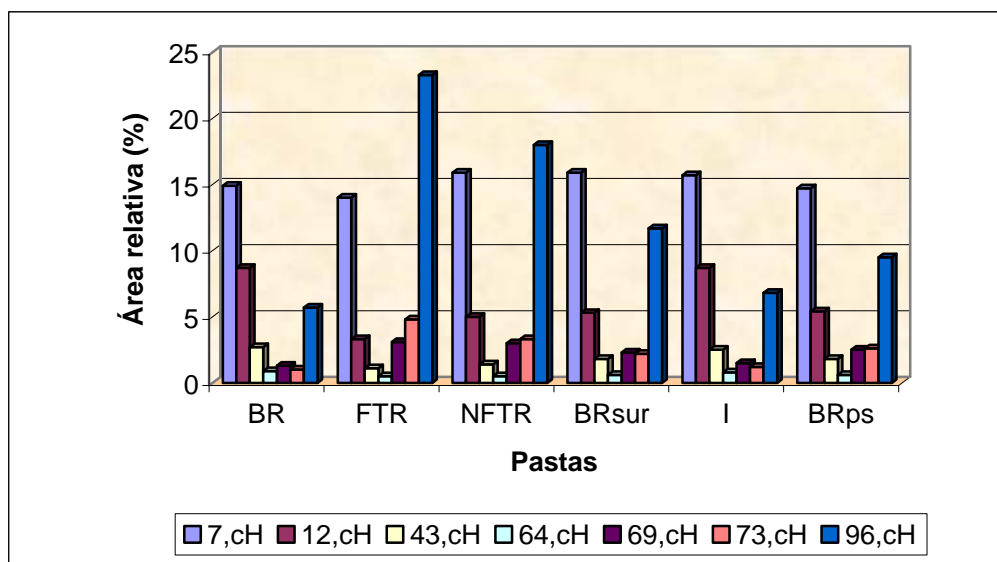


Figura III.114 - Comparação do teor relativo dos fragmentos derivados das hexoses nas pastas produzidas pelos diferentes processos de cozimento.

A figura III.115 mostra os diferentes teores relativos dos marcadores das pentoses nas várias amostras da pasta.

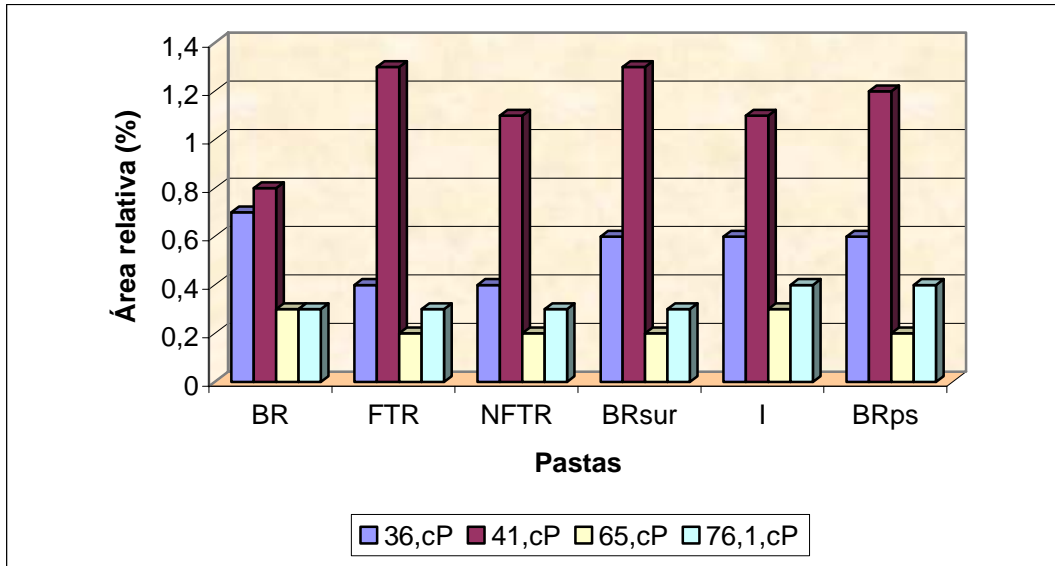


Figura III.115 - Comparação do teor relativo dos fragmentos derivados das pentoses nas pastas produzidas pelos diferentes processos de cozimento.

Observa-se que a abundância relativa dos marcadores das pentoses é diminuta, o que se entende face ao tipo de hemiceluloses presentes na madeira de pinheiro e às reacções de hidrólise ocorridas durante o cozimento kraft que causam a remoção de hemiceluloses.

Na figura III.116, relativa aos teores dos produtos derivados da lenhina, pode apreciar-se que o teor de fenol (45,h) é bastante elevado no caso das pastas BR e I, especialmente nesta última, onde se apresenta maioritário, condicionando a percentagem de unidades h. Na tabela III.XLIV, que apresenta os resultados obtidos para os diferentes parâmetros quantificados por pirólise, pode constatar-se o teor de unidades h da pasta I, que se destaca como sendo o mais elevado de todas as pastas.

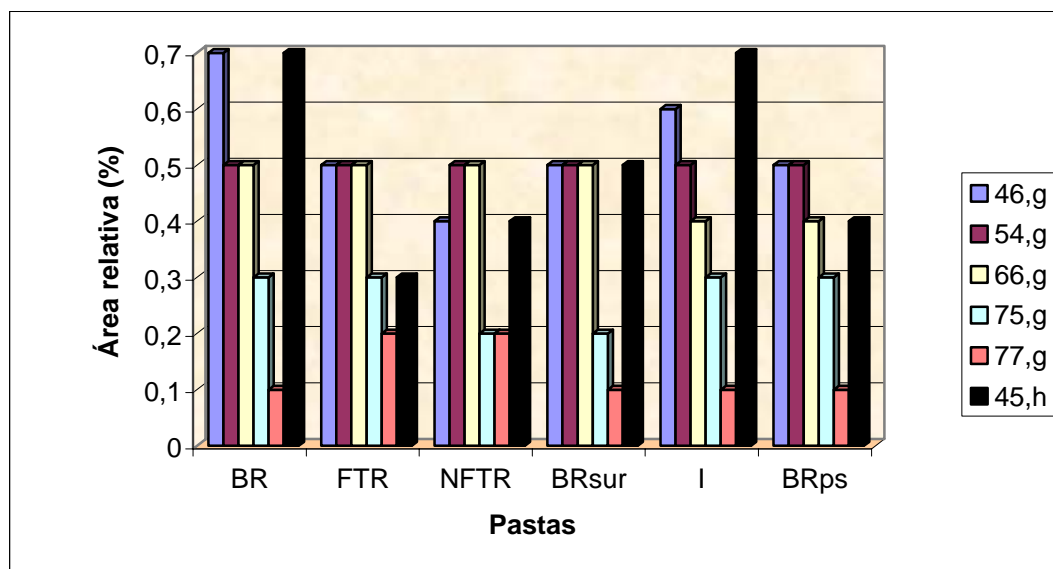


Figura III.116 - Comparação do teor relativo dos principais fragmentos derivados da lenhina nas pastas produzidas pelos diferentes processos de cozimento.

Tabela III.XLIV - Resultados quantitativos obtidos por pirólise analítica para as pastas produzidas pelos diferentes processos de cozimento.

| Pastas | cP/cH | h/g  | Py lenhina (%) | h(%) |
|--------|-------|------|----------------|------|
| BR     | 5,9   | 0,33 | 5,4            | 24   |
| FTR    | 4,2   | 0,24 | 4,4            | 19   |
| NFTR   | 4,4   | 0,20 | 4,2            | 16   |
| BRsur  | 6,1   | 0,33 | 4,0            | 24   |
| BRps   | 5,8   | 0,25 | 4,2            | 20   |
| I      | 6,1   | 0,34 | 5,0            | 25   |

Destes resultados, merece um destaque especial o rácio cP/cH que traduzimos em gráfico na figura III.117, para uma mais fácil comparação.

Da observação do gráfico ressalta o facto das pastas FTR apresentarem um rácio inferior ao exibido por todas as outras pastas estudadas. Este indicador mostra-nos que nas pastas FTR existe um maior teor de hexoses do que pentoses, responsável pelo menor valor do quociente cP/cH.

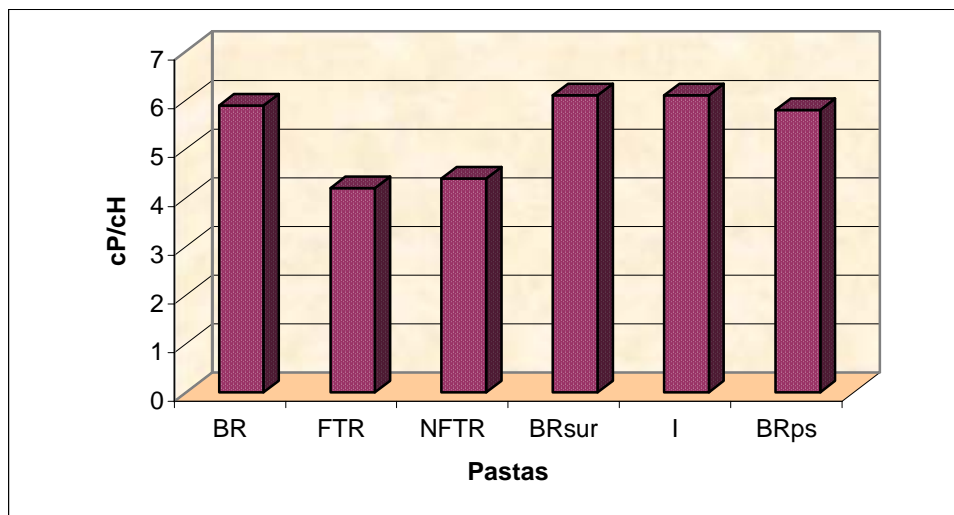


Figura III.117 - Comparação do rácio cP/cH das pastas obtidas pelos diferentes processos de cozimento.

Assim, é possível inferir que os cozimentos efectuados em digestor descontínuo parecem degradar menos as pentoses do que os digestores contínuos e que aquelas foram as oses preferencialmente removidas pelos processos de cozimento contínuos. Por outro lado, o outro processo contínuo estudado (o processo industrial) não apresenta um rácio cP/cH tão baixo como o do FTR, o que deve depender da natureza específica destes dois processos contínuos. Desta forma, no caso do reactor FTR, as pentoses dissolvidas desde as fases iniciais do cozimento passam para o licor negro e são arrastadas imediatamente para o exterior, em consequência do fluxo contínuo de licor. No caso do processo contínuo industrial, as pentoses são igualmente dissolvidas, mas devido à recirculação do licor, criam-se as condições para haver reprecipitação destas hemiceluloses sobre as fibras, o que conduz ao valor final do rácio cP/cH muito semelhante ao dos cozimentos efectuados de modo descontínuo.

Através dos resultados da tabela III.XLIV também é possível observar outra diferença grande entre as pastas FTR e BRps, e as restantes pastas. Trata-se do teor de unidades h. Como se pode verificar na figura III.118, estas duas pastas apresentam um valor de unidades h menor do que as outras.

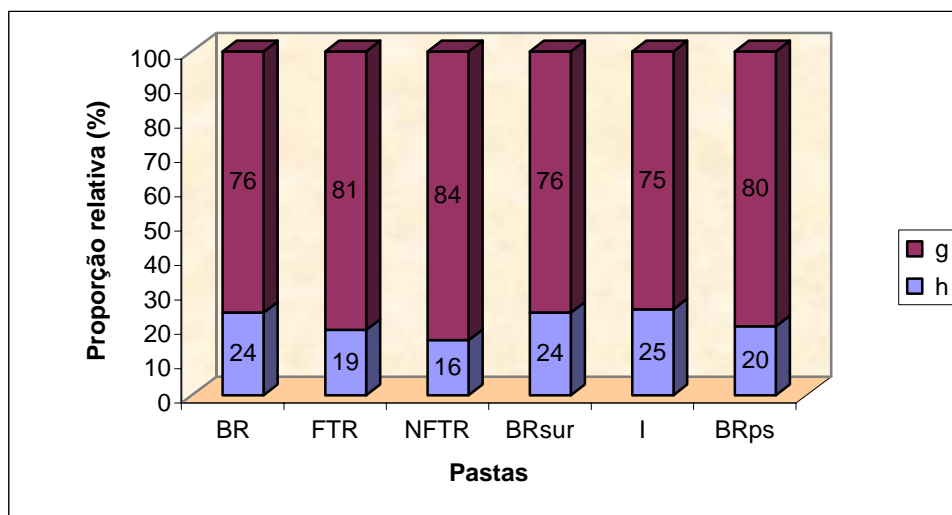


Figura III.118 - Proporção relativa das unidades g e h nas pastas produzidas pelos diferentes processos de cozimento.

Este resultado sugere as seguintes considerações: em primeiro lugar, o processo FTR parece ser um processo mais eficiente, porque para além de remover as unidades g (preferencialmente removíveis) remove também unidades h; em segundo lugar, a lenhina da madeira de *Pinus sylvestris* parece ter uma estrutura diferente da de pinheiro bravo, de tal modo que, em condições iguais de cozimento descontínuo, possibilita uma remoção superior de unidades h. As outras pastas *batch*, por seu turno, apresentam maiores quantidades de grupos h, que por não apresentarem na sua constituição nenhum grupo metóxilo, possuem uma maior tendência para a condensação e uma menor reactividade frente às reacções de deslenhificação. A maior abundância relativa das unidades h nas pastas obtidas em *batch* pode estar na origem da maior condensação das respectivas lenhinas já apreciada pelos resultados de oxidação pelo permanganato de potássio.

Pode observar-se ainda que, ao contrário do que acontecia ao longo do processo de deslenhificação efectuado nas mesmas condições, não pode estabelecer-se uma correlação entre a quantidade de lenhina das várias pastas obtidas pelos diferentes processos de cozimento (Py lenhina) e a sua qualidade (rácio h/g), como se pode ver no gráfico da figura III.119.

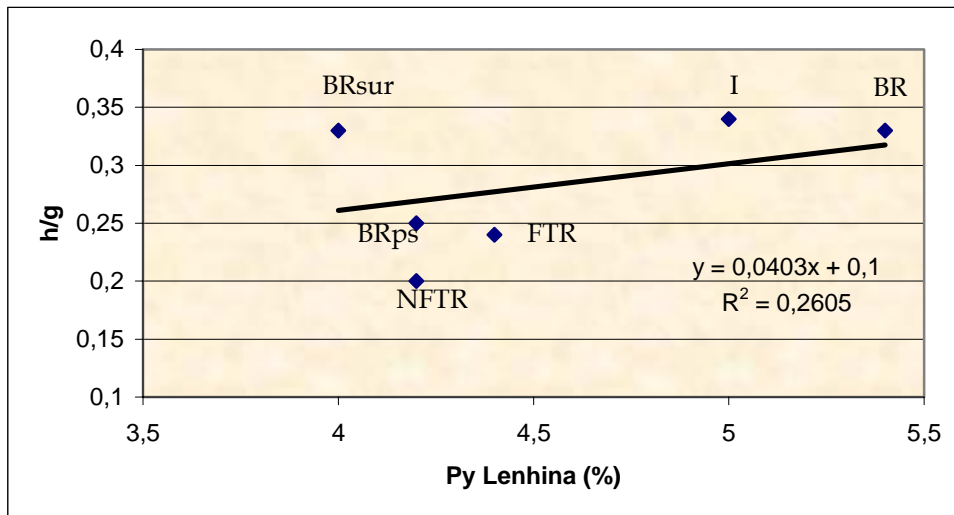


Figura III.119 - Relação entre a qualidade e a quantidade de lenhina existente nas pastas produzidas por diferentes processos de cozimento.

Porém, pode apreciar-se que, o processo contínuo de adição e saída de licor (FTR), origina pastas com baixo teor de lenhina residual cuja qualidade é semelhante à da lenhina da pasta produzida em *batch* a partir do *Pinus sylvestris*, apresentando estas duas pastas as maiores reflectâncias alcançadas (tabela III.XXXVI). Também não foi possível estabelecer uma correlação entre o factor de reflectância ou outro parâmetro de cor e a quantidade da lenhina das várias pastas, como demonstram as figuras III.120 e III.121.

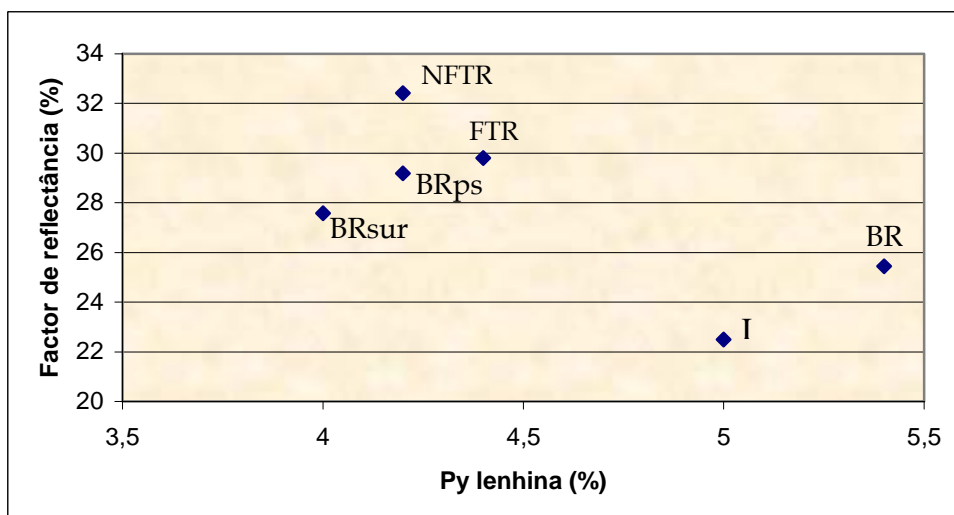


Figura III.120 - Relação entre o factor de reflectância das pastas cruas obtidas pelos diferentes processos de cozimento e as respectivas quantidades de lenhina.

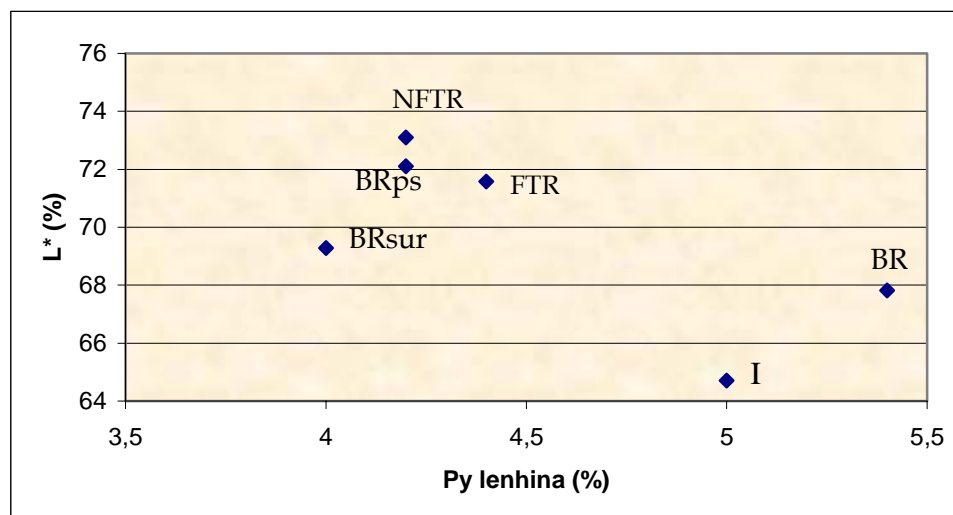


Figura III.121 - Relação entre a intensidade de cor ( $L^*$ ) das pastas cruas obtidas pelos diferentes processos de cozimento e as respectivas quantidades de lenhina.

Todavia, existe alguma semelhança de comportamento no conjunto das pastas FTR, BRsur e BRps, sendo nítida a diferença entre as pastas BR e I.

A pasta NFTR, possuindo um teor de lenhina semelhante à pasta BRps apresenta, contudo, um factor de reflectância ligeiramente superior. A pasta BRsur, que é a que apresenta um conteúdo de lenhina inferior, exhibe um factor de reflectância inferior às pastas FTR, NFTR e BRps, pelo que se pode concluir que haverá, certamente, outro parâmetro a influenciar a cor, para além da quantidade de lenhina. Através dos resultados encontrados é possível verificar que existe uma correlação, não negligenciável, entre o factor de reflectância e a qualidade da lenhina, como se observa na figura III.122, com  $R^2=0,83$ .

Existe, também, uma correlação semelhante entre a intensidade de cor ( $L^*$ ) e a qualidade da lenhina, que pode ser apreciada na figura III.123, com  $R^2=0,81$ .

Verifica-se que as pastas mais semelhantes em termos qualitativos, respeitantes ao teor de unidades h e g, são a pasta FTR e a pasta BRps, apresentando um factor de reflectância semelhante e, por conseguinte, uma intensidade de cor também similar (uma vez que se demonstrou existir uma correlação muito forte entre o factor de reflectância e a intensidade de cor - figuras III.26 e III.100). Por esta razão parece ser lícito deduzir que a qualidade da lenhina joga um papel mais importante na cor das pastas cruas do que a sua respectiva quantidade.

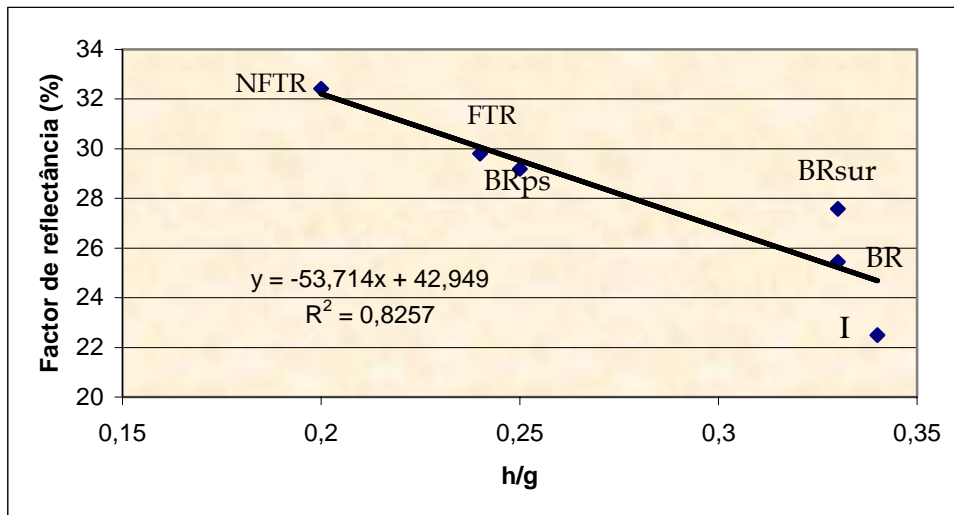


Figura III.122 - Relação entre o factor de reflectância das pastas cruas obtidas pelos diferentes processos de cozimento e a qualidade das respectivas lenhinas.

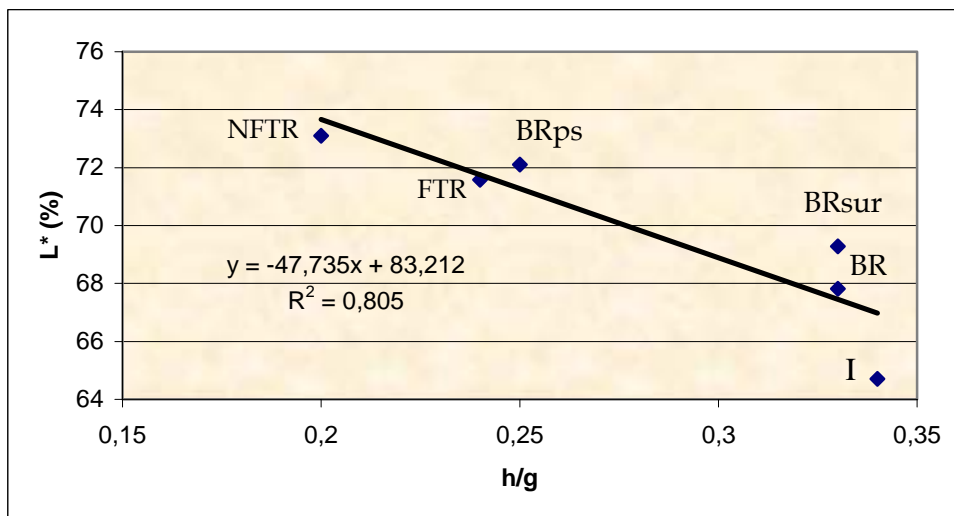


Figura III.123 - Relação a intensidade de cor (L\*) das pastas cruas obtidas pelos diferentes processos de cozimento e a qualidade das respectivas lenhinas.

#### 4.7.5 - Espectroscopia de RMN do <sup>13</sup>C

Utilizando a técnica já exposta no capítulo precedente obtiveram-se espectros RMN do <sup>13</sup>C de todas as lenhinas isoladas das pastas e dos licores resultantes dos diferentes processos de cozimento estudados.



As figuras III.124 e III.125 apresentam os espectros RMN do  $^{13}\text{C}$  das várias lenhinas residuais.

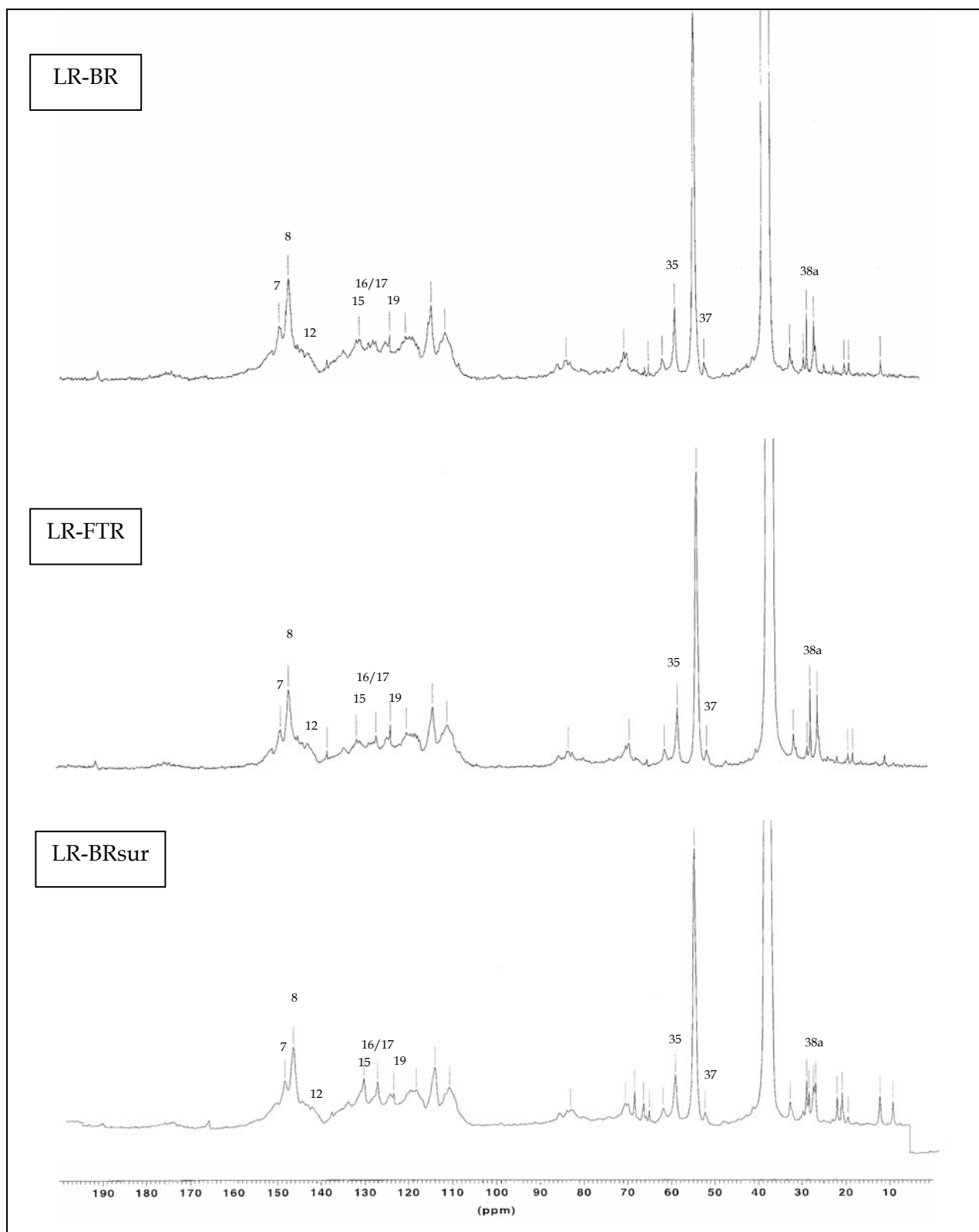


Figura III.124 - Espectros RMN do  $^{13}\text{C}$  da LR-BR, LR-FTR e LR-BRsur.

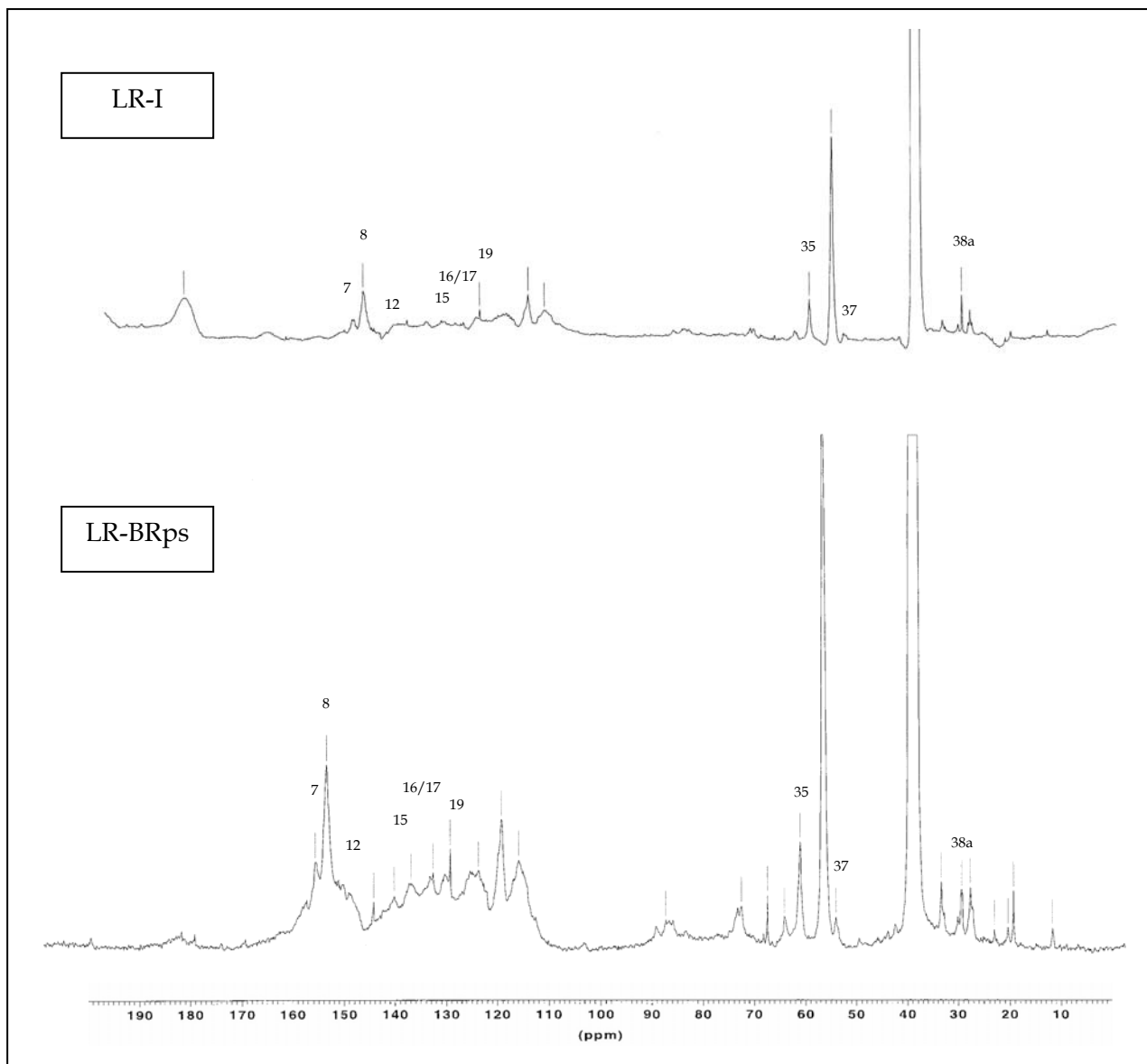


Figura III.125 – Espectros RMN do  $^{13}\text{C}$  da LR-I e LR-BRps.

A observação destas figuras permite verificar que o espectro da lenhina residual da pasta industrial (LR-I) se destaca do conjunto por aparecer com uma menor intensidade dos picos, revelando um maior grau de degradação da lenhina. Foram realizados vários espectros a partir desta amostra que sistematicamente apresentaram alguns problemas na linha de base e ao nível dos picos mais intensos, o que impediu obter a fiabilidade indispensável, quer para a análise semi-quantitativa, quer para a integração subjacente à análise quantitativa.

A tabela III.XLV mostra a análise semi-quantitativa efectuada com base nas figuras anteriores para as lenhinas residuais das pastas e a respectiva comparação com a amostra

MWLh. A partir dela, tentou fazer-se uma análise pormenorizada pelas regiões e ou grupos de átomos mais representativos da estrutura da lenhina.

Em termos qualitativos, a maior diferença é exibida pela lenhina residual do *Pinus sylvestris*, que apresenta uma maior intensidade dos picos. Este comportamento, que, aliás, se vem mostrando diferente, qualquer que seja o método analítico usado, poderá ser devido ao processo de cozimento e/ou a diferenças originais na lenhina nativa daquela espécie de pinheiro.

Tabela III.XLV - Análise semi-quantitativa para as lenhinas residuais das pastas obtidas pelos diferentes processos de cozimento.

| Amostras | Sinais       |              |              |              |                      |              |             |             |             |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
|          | 7            | 8            | 12           | 15           | 16/17                | 19           | 35          | 37          | 38a         |
|          | 149,4<br>ppm | 147,6<br>ppm | 143,5<br>ppm | 132,4<br>ppm | 130,0/<br>128<br>ppm | 124,8<br>ppm | 60,2<br>ppm | 53,2<br>ppm | 29,0<br>ppm |
| MWLh     | +++          | +            | +            | +            | +                    | +            | +++         | ++          | +           |
| LR-BR    | +            | +++          | ++           | ++           | ++                   | ++           | ++          | ++          | +++         |
| LR-FTR   | +            | ++           | ++           | +            | +++                  | ++           | ++          | ++          | +++         |
| LR-BRsur | +            | ++           | +            | +++          | ++++                 | ++           | +           | +           | ++          |
| LR-BRps  | ++           | ++++         | ++           | +++          | ++++                 | +++          | +++         | ++          | ++          |

#### Região Aromática

O sinal 7, registado a 149,4 ppm é atribuído às unidades guaiacilo eterificadas e apresenta-se em todas as lenhinas residuais com menor intensidade do que na lenhina original, como não poderia deixar de ser, devido às reacções de hidrólise impostas pelo cozimento kraft, também responsáveis pelo aparecimento de novos grupos guaiacilo não eterificados aos quais corresponde o sinal 8, a 147,6 ppm, que se apresenta mais intenso nas lenhinas residuais do que na lenhina original. A lenhina residual da pasta de *Pinus sylvestris* apresenta uma intensidade deste pico muito superior à das outras lenhinas, o que pode significar que houve neste cozimento uma ruptura das ligações  $\beta$ -aril-éter mais acentuada do que nos outros casos (Toven e Gellerstedt, 1999), ou que a lenhina nativa desta espécie apresenta quantidades diferentes destas estruturas.

Os sinais 12 e 15, respectivamente a 143,5 ppm e 132,4 ppm, são correspondentes às estruturas bifenilo e aparecem mais marcados nas lenhinas das pastas obtidas em modo descontínuo, o que aponta para uma acumulação das estruturas condensadas nestas pastas. O sinal 19, a 124,8 ppm, corresponde às ligações C5-C5' em unidades bifenilo não eterificadas e apresenta uma maior intensidade na LR-BRps, o que poderá dever-se à estrutura original desta espécie de pinheiro.

Outra diferença a realçar reside na maior abundância de estruturas estireno e/ou estilbeno nas pastas obtidas pelos processos modificados (FTR e BRsur) e também na pasta de *Pinus sylvestris*. Este facto pode dever-se a uma maior ocorrência de rupturas C $\gamma$ -C $\beta$  ou de reacções de eliminação nas estruturas  $\beta$ -5 e  $\beta$ -1.

#### Grupos Carboxilo

Os sinais entre 167 ppm e 174 ppm são praticamente inexistentes nestas lenhinas residuais, pelo que o teor de grupos carboxilo é diminuto, o que é expectável para as lenhinas de pastas produzidas com um factor H correntemente utilizado (1800) e, por isso, com a lenhina residual preservada de oxidações e degradações de cozimentos demasiado extensos (Heuts, 1998).

#### Átomos de carbono alifáticos ligados a átomos de oxigénio

A análise detalhada dos sinais correspondentes aos átomos de C $\beta$ , C $\alpha$  e C $\gamma$  pode sistematizar-se na tabela III.XLVI.

Tabela III.XLVI - Análise semi-quantitativa dos átomos de carbono alifáticos ligados a átomos de oxigénio na lenhina residual das pastas obtidas pelos diferentes cozimentos.

| Sinais    | Átomos de C | Lenhinas residuais |     |       |      | MWLh |
|-----------|-------------|--------------------|-----|-------|------|------|
|           |             | BR                 | FTR | BRsur | BRps |      |
| 80-87 ppm | C $\beta$   | ++                 | +   | +     | ++   | +++  |
| 70-72 ppm | C $\alpha$  | +++                | +++ | ++    | +++  | ++++ |
| 60-63 ppm | C $\gamma$  | +++                | +++ | ++    | +++  | ++++ |

Verifica-se que todas as lenhinas apresentam intensidades dos sinais menores do que a lenhina nativa, evidenciando alterações na estrutura da cadeia alifática. Essas alterações são

mais marcadas na lenhina da pasta *batch* com adição de surfactante, fazendo pressupor a existência de condições de despolimerização mais drásticas, assunto que se poderá explorar melhor aquando da análise quantitativa.

O sinal 35, a 60,2 ppm, é devido à presença de C $\gamma$  em unidades  $\beta$ -O-4 e apresenta-se, de modo geral, menos intenso do que no caso da lenhina nativa, devido às reacções de despolimerização.

Não obstante a existência das reacções de despolimerização, a lenhina residual da pasta de *Pinus sylvestris* apresenta um pico muito elevado, levantando a hipótese da respectiva lenhina nativa apresentar características distintas da MWL de *Pinus pinaster* e, por isso, no final do cozimento apresentar um conteúdo em unidades  $\beta$ -O-4 superior à das outras lenhinas residuais estudadas.

#### Grupos —CH<sub>x</sub> Alifáticos

Abaixo do sinal 36, correspondente ao grupo metoxilo, aparecem os sinais correspondentes aos grupos alifáticos —CH, —CH<sub>2</sub> e —CH<sub>3</sub>.

Nestas lenhinas residuais a presença destes grupos em cadeias alifáticas saturadas é possível, na sua globalidade até em quantidades superiores às da MWL, o que pode dever-se à formação de novos grupos alifáticos durante o cozimento ou à existência de contaminantes com origem nos extractáveis (Liitiä *et al.*, 2003). Não há uma diferença nítida entre os vários cozimentos no que diz respeito a estes grupos, excepto no caso do cozimento BRsur que originou uma menor intensidade destes sinais, o que talvez se possa atribuir à capacidade do surfactante para evitar a deposição dos extractáveis.

#### Estruturas aldeído

Verifica-se existir nas lenhinas residuais das pastas em quantidades mínimas a vanilina/benzaldeído que se detecta a 191 ppm, que existindo já na lenhina nativa, sobrevive ao cozimento (Gellerstedt *et al.*, 1999). A aditivização com PEG poderá ter criado condições menos propícias a esta persistência, já que o pico correspondente é quase inexistente nesta amostra.

Os resultados quantitativos referentes à análise das lenhinas residuais estão agrupados na tabela III.XLVII.

Tabela III.XLVII – Valores quantitativos para os diferentes grupos funcionais nas amostras de lenhinas residuais das pastas produzidas pelos diferentes processos de cozimento, determinados por RMN de  $^{13}\text{C}$  e expressos por grupo aromático.

|                     | MWLh      | LR-BR     | LR-FTR    | LR-BRsur  | LR-BRps   |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $\text{C}\alpha$    | 0,36      | 0,45      | 0,48      | 0,30      | 0,47      |
| $\text{C}\beta$     | 0,60      | 0,35      | 0,33      | 0,28      | 0,38      |
| $\text{C}\gamma$    | 0,43      | 0,29      | 0,36      | 0,21      | 0,25      |
| $\text{C}-\text{O}$ | 1,74      | 1,20      | 1,45      | 0,96      | 1,10      |
| Cter./Cquat.        | 2,63/3,33 | 2,10/3,90 | 2,52/3,48 | 2,25/3,75 | 2,14/3,86 |
| OH primários        | 0,55      | 0,36      | 0,44      | 0,33      | 0,34      |
| OH secundários      | 0,23      | 0,19      | 0,22      | 0,15      | 0,16      |
| OH fenólicos        | 0,25      | 0,50      | 0,46      | 0,40      | 0,50      |
| OH totais           | 1,03      | 1,05      | 1,12      | 0,88      | 1,00      |

Os valores encontrados para cada um dos 3 carbonos alifáticos das unidades da lenhina são inferiores à unidade, pelo que se conclui que houve, em qualquer dos processos utilizados, uma degradação da cadeia lateral.

No gráfico da figura III.126 mostra-se o somatório do número de carbonos alifáticos por anel aromático.

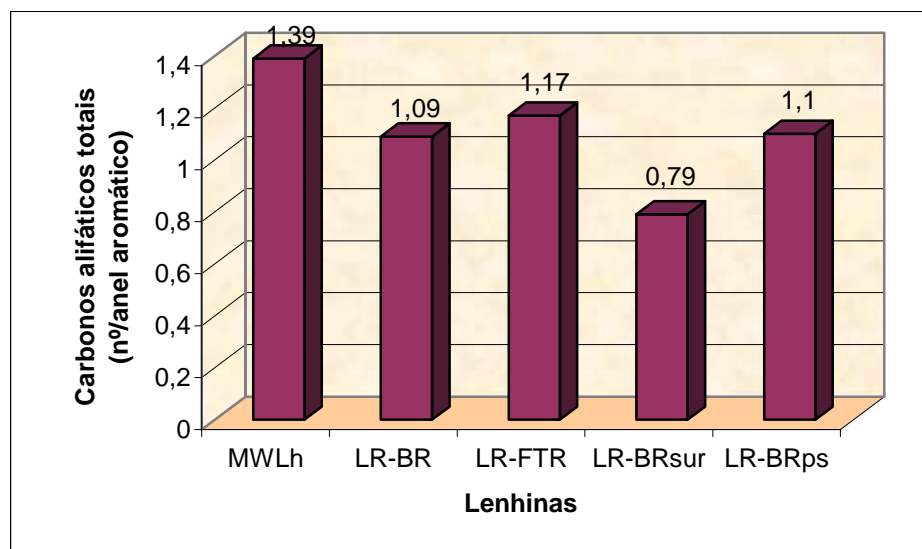


Figura III.126 – Conteúdo de carbonos alifáticos totais por anel aromático na lenhina nativa e nas lenhinas residuais das pastas obtidas pelos diferentes processos de cozimento.

Através deste gráfico podemos verificar que o processo de cozimento descontínuo foi o que mais propiciou a degradação da cadeia lateral da lenhina, quer na sua versão convencional, quer na versão modificada pela adição do surfactante. Este comportamento deriva, certamente, da permanência do licor no reactor, sendo mais pronunciada ainda no caso do cozimento com surfactante, talvez devido ao efeito de co-solvência a que já fizemos referência. O processo FTR parece ajudar à preservação da cadeia lateral da lenhina, o que está também de acordo com o valor de 1,45 para os átomos de carbono alifáticos ligados a átomos de oxigénio, imediatamente abaixo ao valor encontrado para a MWLh. Este aspecto pode ser devido ao menor tempo de residência do licor no digestor.

O rácio C terciário aromático/C quaternário aromático é utilizado como um indicador da quantidade de estruturas condensadas existentes nas lenhinas, uma vez que o aumento do número de carbonos quaternários evidencia novas ligações covalentes ao anel, nas posições 2, 5 ou 6 deixadas disponíveis pelos substituintes habituais do anel, num determinado tipo de lenhina. Assim, pode constatar-se que o valor determinado dos carbonos quaternários é superior no caso da LR-BR e inferior no caso da LR-FTR, quando se efectua uma comparação entre todas as lenhinas residuais estudadas (Froass *et al.*, 1998a). Apesar disto, é de notar que mesmo o valor encontrado para esta última lenhina residual é superior ao exibido pela MWLh, em virtude das reacções sofridas pela lenhina durante o cozimento (Alén, 2000). O gráfico da figura III.127 faz a comparação do valor final deste rácio C terciário/ C quaternário.

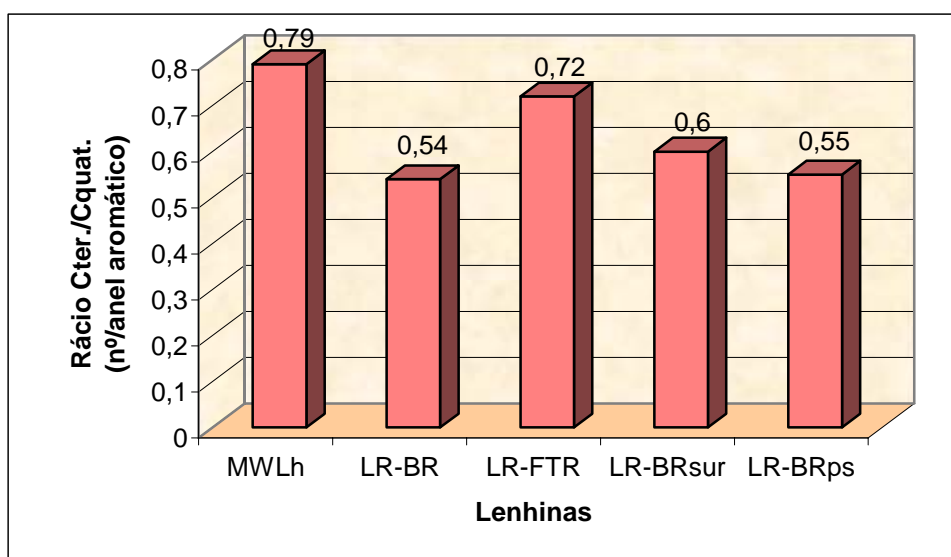


Figura III.127 - Rácio C terciário/ C quaternário das lenhinas residuais das pastas obtidas pelos diferentes processos de cozimento.

Não parece haver uma diferença notória entre os vários cozimentos descontínuos, no tocante ao grau de condensação da lenhina. A semelhança entre os valores determinados parece dever-se mais ao tipo de processo, do que à espécie de resinosa utilizada. Pode pois inferir-se que este processo modificado, de acordo com os princípios da deslenhificação prolongada, evita a condensação da lenhina, em oposição ao cozimento *batch* convencional, como já foi mostrado por outros autores (George *et al.*, 2000).

Os resultados obtidos na quantificação dos grupos —OH primários corroboram as apreciações feitas acerca da degradação da cadeia lateral, nomeadamente o teor de  $C_\gamma$ , superior no caso do cozimento FTR e inferior no caso do cozimento aditivado com surfactante. A perda do  $C_\gamma$  é devida à quebra da ligação  $C\beta-C_\gamma$  durante o cozimento, propiciada pelas baixas concentrações do ião  $SH^-$ . Pelo facto do perfil de espécies químicas activas ser mais uniforme nos cozimentos em reactor de fluxo contínuo, verificou-se uma menor ocorrência desta reacção no cozimento FTR, o que explica os valores elevados de  $C_\gamma$ , C-O alifáticos e —OH primários encontrados.

No que concerne ao teor de grupos —OH alifáticos, nomeadamente os grupos —OH primários e secundários localizados no  $C_\gamma$  e no  $C_\alpha$  da cadeia lateral da cadeia de fenilpropano, verifica-se existir uma quebra destes valores relativamente aos da lenhina nativa. Esta perda pode atribuir-se parcialmente à saída do hidroxilo primário sob a forma de formaldeído. Verifica-se pela figura III.128 que a LR-FTR é a lenhina que apresenta um maior teor destes grupos hidroxilo alifáticos provando que o processo descontínuo é aquele que provoca uma modificação mais severa para um dado valor de índice Kappa (Froass *et al.*, 1998a).

No que diz respeito aos grupos —OH fenólicos verifica-se que o processo *batch* convencional conduz a uma maior quebra das ligações éter alquil-arílicas, uma vez que o valor mais elevado destes grupos foi obtido para as LR-BR e LR-BRps. O processo *batch* modificado pela adição do surfactante é, contudo, menos eficaz neste tipo de reacção e originou uma lenhina residual com um valor mais baixo de grupos —OH fenólicos. Este aspecto pode estar na origem de uma fraca branqueabilidade exibida por esta pasta, (Baptista *et al.*, 2004), quando comparada com as outras, como será mostrado em III.5.



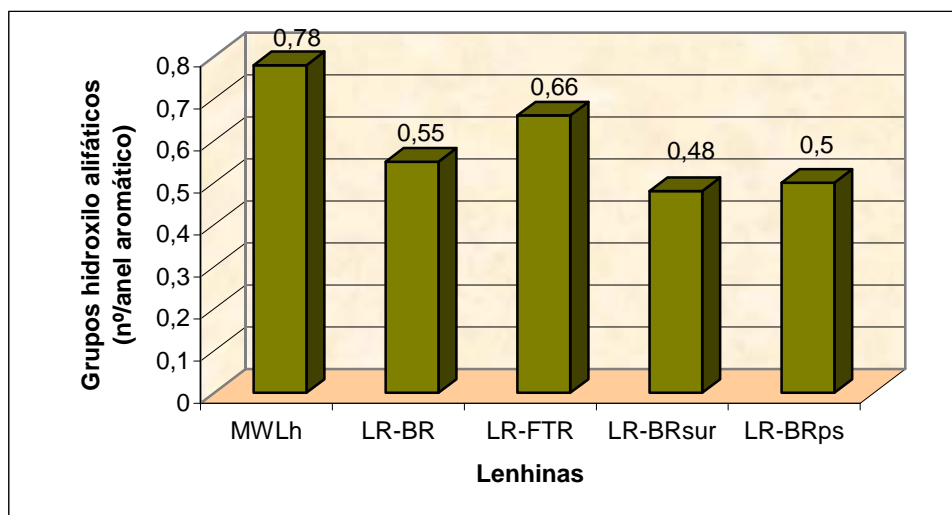


Figura III.128 - Teor de grupos hidroxilo alifáticos das lenhinas residuais das pastas obtidas pelos diferentes processos de cozimento.

Relativamente às lenhinas dissolvidas podemos registar, em termos qualitativos, algumas particularidades típicas destas e que, globalmente, são semelhantes às já encontradas e discutidas no capítulo precedente:

- presença de maior quantidade de unidades fenólicas não eterificadas e existência de menor quantidade de unidades fenólicas eterificadas (Litiä *et al.*, 2003);
- presença de maior conteúdo em unidades condensadas 5-5' não eterificadas, como já foi verificado pelo método de oxidação com permanganato de potássio;
- presença de maior teor de estruturas estireno e/ou estilbeno;
- existência de menor teor de estruturas  $\beta$ -O-4 contendo  $C\gamma$ .

Contudo, a LD-BRsur exibiu uma diferença notória relativamente às outras lenhinas dissolvidas e ao último *item* citado, que se prende com a intensidade do pico com desvio químico de 60,2 ppm. Na figura III.129 mostra-se o espectro RMN do  $^{13}C$  desta amostra e pode verificar-se que o referido pico é maior do que o pico correspondente na LR-BRsur (figura III.124). Este facto faz pressupor um maior teor de  $C\gamma$  nesta lenhina dissolvida o que se veio a comprovar pela análise quantitativa efectuada, nomeadamente através do gráfico da figura III.130.

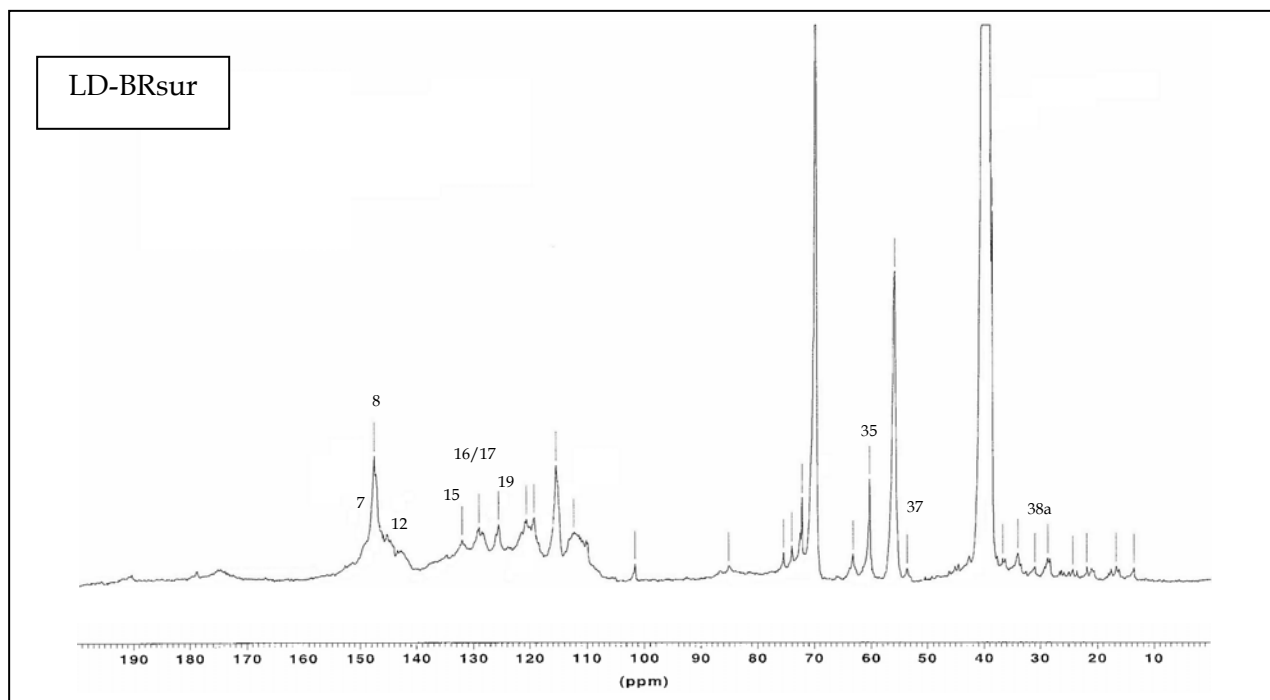


Figura III.129 – Espectro RMN do  $^{13}\text{C}$  da lenhina LD-BRsur.

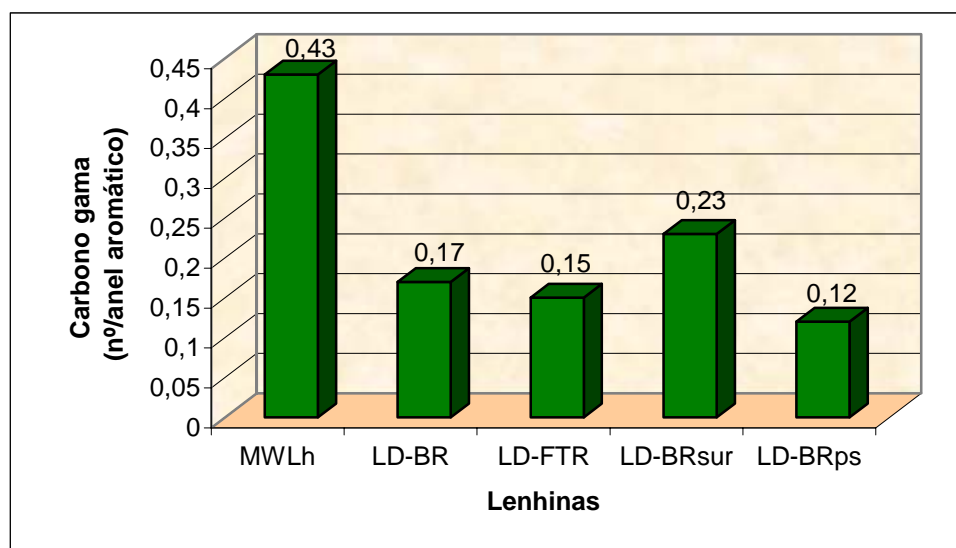


Figura III.130 – Comparação do conteúdo de carbonos gama nas lenhinas dissolvidas obtidas pelos diferentes processos de cozimento.

Nas lenhinas dissolvidas, a análise quantitativa torna-se geralmente mais difícil, devido a vários factores, entre eles, uma degradação mais marcada e uma pior resolução dos espectros. Como ser mostrou na figura III.129, o espectro da LD-BRsur está fortemente poluído com um contaminante, talvez derivado do PEG, que impede a integração correcta e

a quantificação de algumas estruturas, nomeadamente as ligações C-O alifáticas. Por outro lado, a maior contaminação glucídica apresentada pelas lenhinas dissolvidas (*vide* III.4.7.2) também contribui para uma difícil avaliação de algumas estruturas destas lenhinas. Contudo, é possível fazer uma comparação entre o teor de grupos hidroxilo obtidos pelos cozimentos *batch* e FTR, para o caso das lenhinas dissolvidas e das lenhinas residuais, como se mostra na figura III.131.

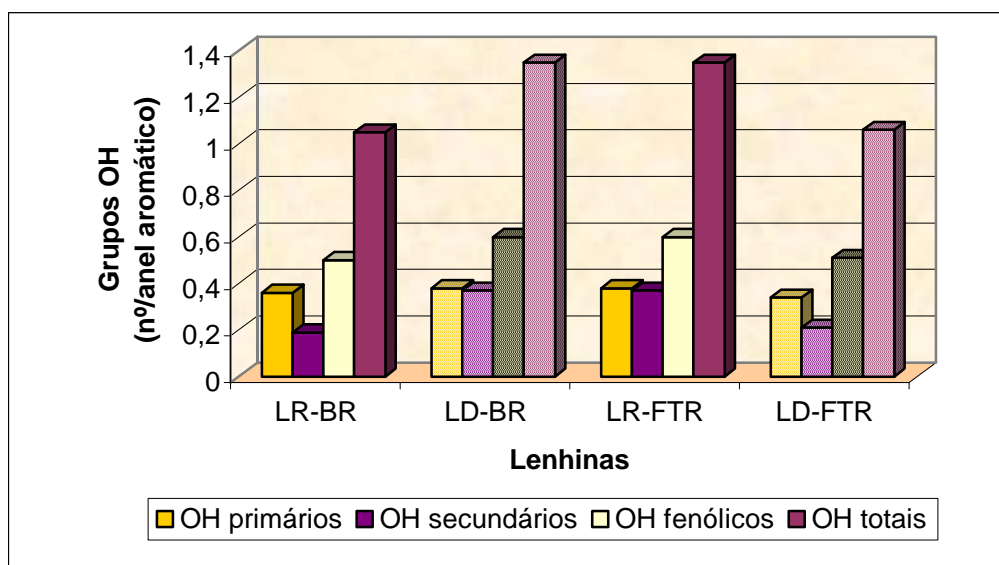


Figura III.131 - Conteúdo de grupos hidroxilo (primários, secundários, fenólicos e totais) nas lenhinas isoladas dos cozimentos *batch* (barras de cor sólida) e FTR (barras com padrão).

Neste gráfico é possível constatar que as lenhinas dissolvidas, isoladas dos licores de cozimento do processo descontínuo, apresentam conteúdos mais elevados de grupos —OH fenólicos e totais do que as correspondentes lenhinas residuais. Isto deve-se à maior degradação ocorrida na solução alcalina, onde se continuou a promover a despolimerização da estrutura da lenhina por quebra das ligações éter. Este aspecto também pode ser apreciado no gráfico da figura III.132 referente aos grupos hidroxilo fenólicos das várias lenhinas dissolvidas estudadas.

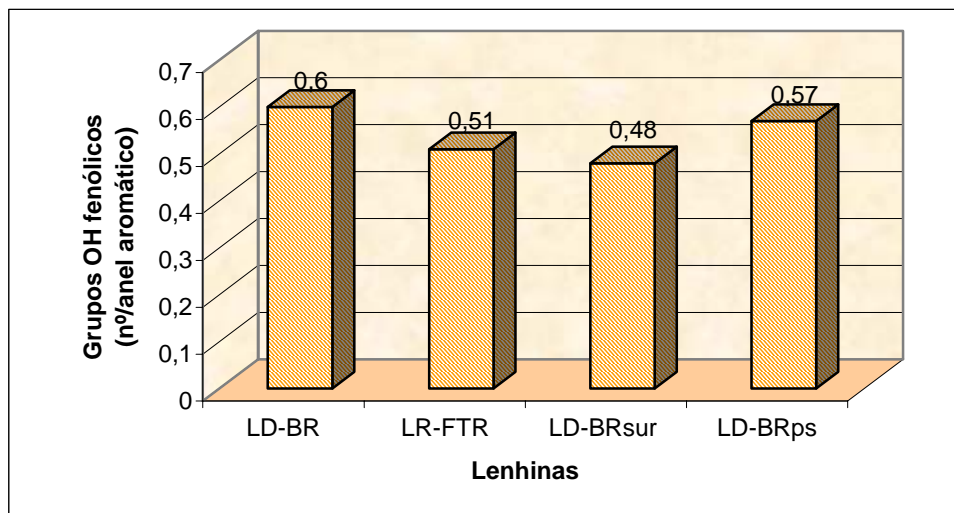


Figura III.132 - Teor de grupos hidroxilo fenólicos das lenhinas dissolvidas isoladas dos licores negros dos diferentes processos de cozimento.

Por outro lado, as lenhinas dissolvidas do cozimento em reactor de fluxo contínuo possuem um menor conteúdo de grupos hidroxilo, relativamente à correspondente lenhina residual, o que pode ser explicado pela remoção contínua do licor negro, que evita a degradação posterior dos fragmentos de lenhina já hidrolisados e presentes na solução alcalina. Esta é também a explicação possível para uma menor quantidade de todos os tipos de grupos hidroxilo (primários, secundários, fenólicos e totais) no caso da lenhina dissolvida do cozimento FTR, em comparação com a lenhina dissolvida do cozimento *batch*.

#### 4.7.6 - Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise de componentes principais (PCA)

##### 4.7.6.1 - Análise por FTIR

Nas figuras III.133 e III.134 apresentam-se os espectros FTIR das lenhinas residuais obtidas pelos diferentes processos de cozimento.

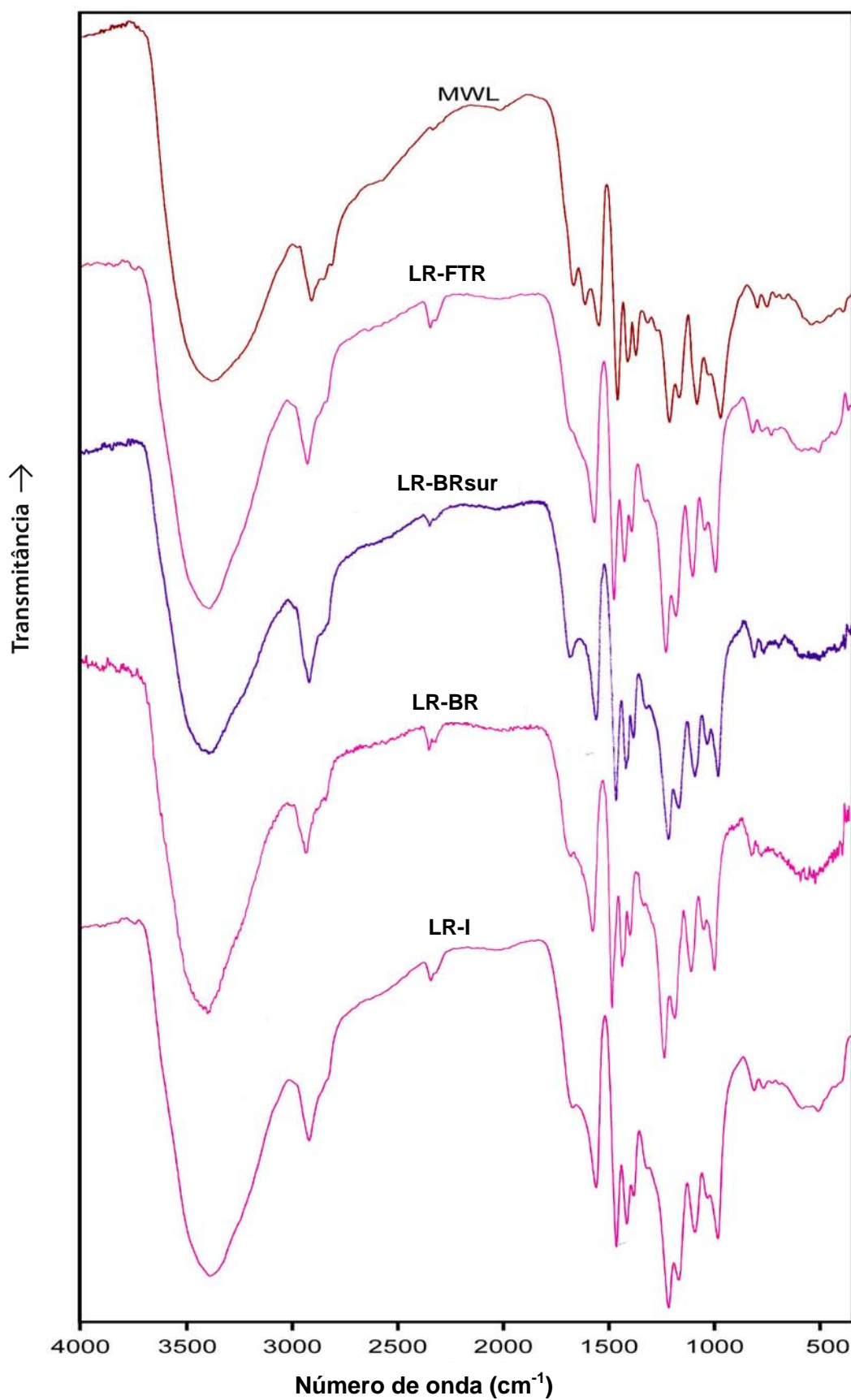


Figura III.133 - Espectros FTIR da MWL e das lenhinas residuais obtidas pelos diferentes processos de cozimento.

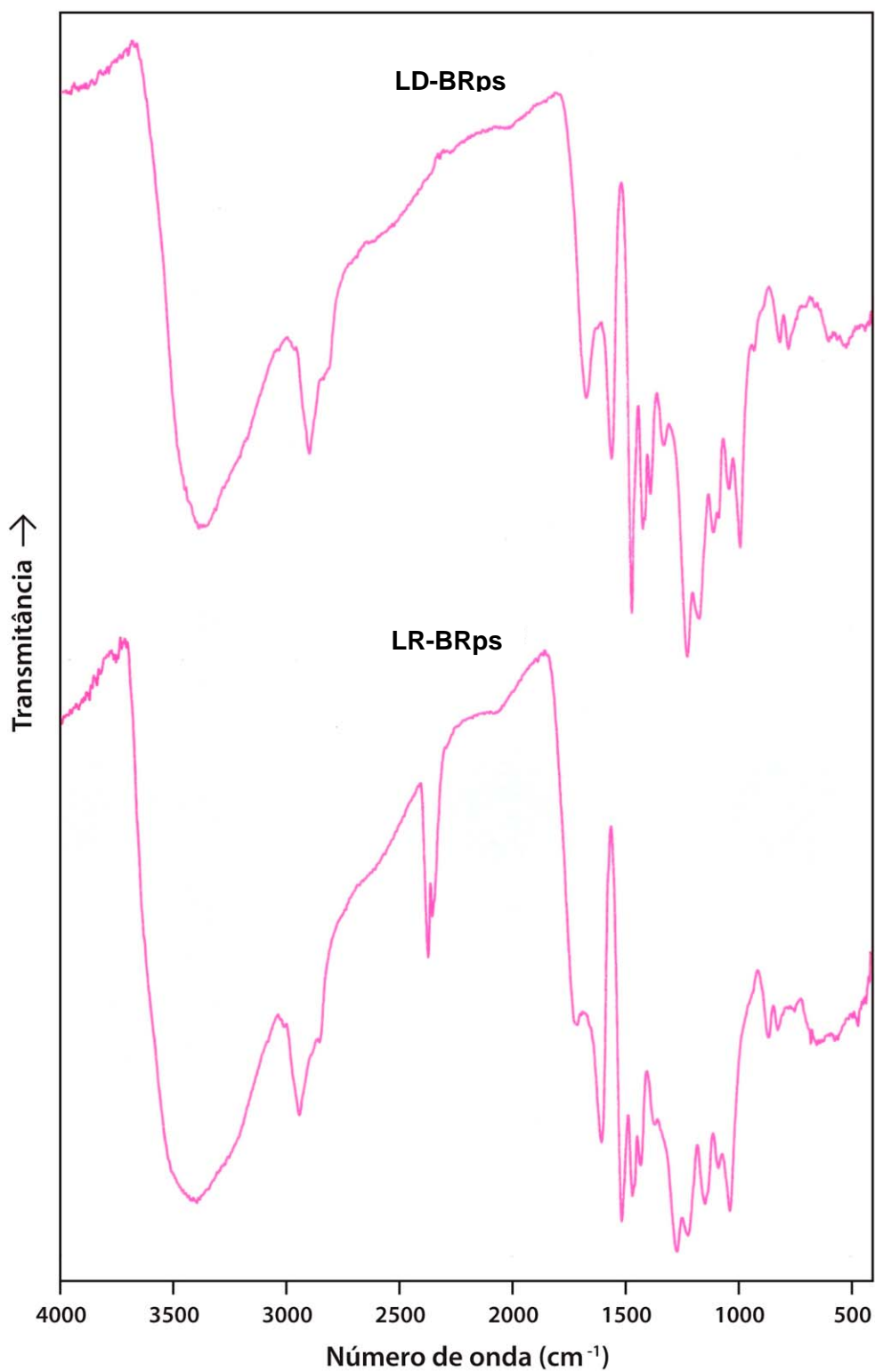


Figura III.134 - Espectros FTIR das lenhinas de *Pinus sylvestris* (lenhinas residual e dissolvida, obtidas pelo processo *batch*).

À semelhança do que foi efectuado no capítulo precedente, fez-se uma análise qualitativa de comparação entre os espectros de todas as amostras, apresentando-se na tabela III.XLVIII a compilação das diferenças mais notórias.

Tabela III.XLVIII - Aspectos distintivos dos espectros FTIR das lenhinas residuais das pastas obtidas pelos diferentes processos de cozimento.

| Alterações | Nº onda banda (cm <sup>-1</sup> ) | MWL | LR-BR | LR-FTR | LR-BRsur | LR-I | LR-BRps |
|------------|-----------------------------------|-----|-------|--------|----------|------|---------|
| 1          | 820 e 865                         | ●   | ↘     | ⇒      | ⇒        | ↘    | ⇒       |
| 2          | 1090                              | ○   | ↗     | ↗      | ↗↗       | ○    | ↗       |
| 3          | 1140                              | ●   | ↘↘    | ↘      | ↘↘       | ↘↘   | ↘       |
| 4          | 1220                              | ●   | ↗     | ↗      | ⇒        | ↗    | ⇒       |
| 5          | 1270                              | ●   | ↗     | ↗      | ↗        | ↗    | ⇒       |
| 6          | 1425                              | ●   | ↘     | ↘      | ↘        | ↘↘   | ↘       |
| 7          | 1514                              | ●   | ⇒     | ⇒      | ⇒        | ↘    | ⇒       |
| 8          | 1710                              | ●   | ↘     | ↘↘     | ⇒        | ↘    | ↘       |

Legenda:

- banda bem visível;
- banda praticamente inexistente;
- ⇒ banda com intensidade semelhante;
- ↗ aumento da intensidade da banda;
- ↘ diminuição da intensidade da banda;
- ↘↘ diminuição acentuada da intensidade da banda;
- ↗↗ aumento acentuado da intensidade da banda.

A alteração 1, atribuível ao alongamento da ligação C—H fora do plano, nas posições 2, 5 e 6, nos grupos G, é apreciável sobretudo nos casos das lenhinas residuais das pastas BR e I, com bandas inferiores à da MWL. Este facto pode apontar para uma diminuição da

substituição do anel aromático, eventualmente devida a uma maior condensação destas amostras.

A alteração 2 mostra-nos um aumento das ligações C—O em álcoois secundários alifáticos, devido à diminuição das ligações éter provocada pelas reacções do cozimento kraft. Esta alteração é mais pronunciada no caso da LR-BRsur, o que poderá sugerir um aumento na quebra das ligações  $\beta$ -O-4 e  $\alpha$ -O-4, talvez corroborando um efeito de co-solvência verificado neste cozimento aditivado, como foi referido em III.4.3.2.

A alteração 3, registada a  $1140\text{ cm}^{-1}$ , deve-se às deformações no plano das ligações C—H aromáticas. Verifica-se que todas as lenhinas residuais apresentam bandas de intensidade inferior à da MWL, o que poderá revelar que todas estas lenhinas residuais apresentam uma condensação superior à da lenhina nativa.

A alteração 4, que se observa para a banda a  $1220\text{ cm}^{-1}$ , depende das ligações C—C, C—O e C=O, sendo superior no caso dos anéis condensados, relativamente aos anéis eterificados. Deste modo, verifica-se que as lenhinas residuais das pastas BRsur e BRps exibem uma menor condensação do que as outras amostras estudadas.

A alteração 5, na banda a  $1270\text{ cm}^{-1}$ , é atribuível aos anéis G conjugados com um grupo carbonilo. Observa-se que esta conjugação é superior no caso de todas as lenhinas residuais, à excepção da lenhina do *Pinus sylvestris*, que apresenta uma banda de intensidade idêntica à da MWL de *Pinus pinaster*, o que, certamente, se deve às diferenças existentes nas lenhinas nativas destas duas espécies de pinheiro.

A alteração 6, que se observa a  $1425\text{ cm}^{-1}$ , aponta para uma maior condensação das lenhinas residuais, uma vez que é nítida a existência de menos vibrações das ligações C—H dos anéis aromáticos. Este aspecto assume relevância especial no caso da LR-I, facto que está de acordo com o registado para esta lenhina nas análises da espectroscopia RMN do  $^{13}\text{C}$ .

A alteração 7, registada para a banda típica da lenhina a  $1514\text{ cm}^{-1}$ , também é mais evidente no caso da LR-I, onde assume menor intensidade, evidenciando, também por este método, a degradação desta lenhina residual, que já tinha sido observada pelas análise de espectroscopia RMN do  $^{13}\text{C}$ .

A alteração 8, que se observa a  $1710\text{ cm}^{-1}$ , mostra uma intensidade da banda muito inferior no caso da lenhina residual da pasta FTR. Sendo esta banda atribuível às funções carbonilo não conjugadas, é possível que este resultado aponte para uma menor conjugação.



O gráfico da figura III.135 mostra os índices de *cross-linking* determinados para as lenhinas residuais em estudo, de acordo com o exposto em III.3.5.6.1 e segundo a avaliação proposta por Faix e colaboradores (1994).

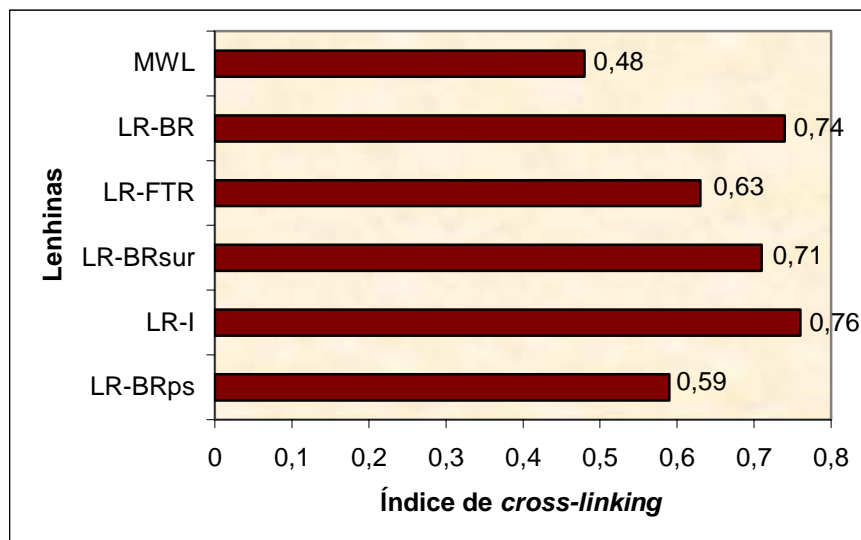


Figura III.135 - Índices de *cross-linking* das lenhinas residuais das pastas obtidas pelos diferentes processos de cozimento.

Os valores encontrados indicam que a lenhina da pasta industrial é a que apresenta o índice de reticulação mais elevado, talvez devido às reacções de recondensação que podem ocorrer neste cozimento contínuo com recirculação de licor.

As lenhinas residuais das pastas *batch* de *Pinus pinaster* exibem também valores bastante elevados de *cross-linking*, compatíveis com a caracterização já efectuada pelos outros métodos analíticos. Constata-se que a lenhina residual da pasta BRsur apresenta uma reticulação semelhante à da pasta BR e superior às exibidas pelas lenhinas residuais das pastas FTR e BRps, também semelhantes entre si. Estes resultados parecem estar de acordo com o demonstrado para a qualidade da lenhina destas pastas, avaliada por pirólise analítica. Também através deste método se verificaram similitudes entre a qualidade das lenhinas residuais LR-BR e LR-BRsur, por um lado, e entre as lenhinas residuais LR-BRps e LR-FTR, por outro (figuras III.122 e III.123).

No tocante às lenhinas dissolvidas isoladas dos licores dos diferentes processos de cozimento, os respectivos espectros FTIR encontram-se nas figuras III.134 e III.136.

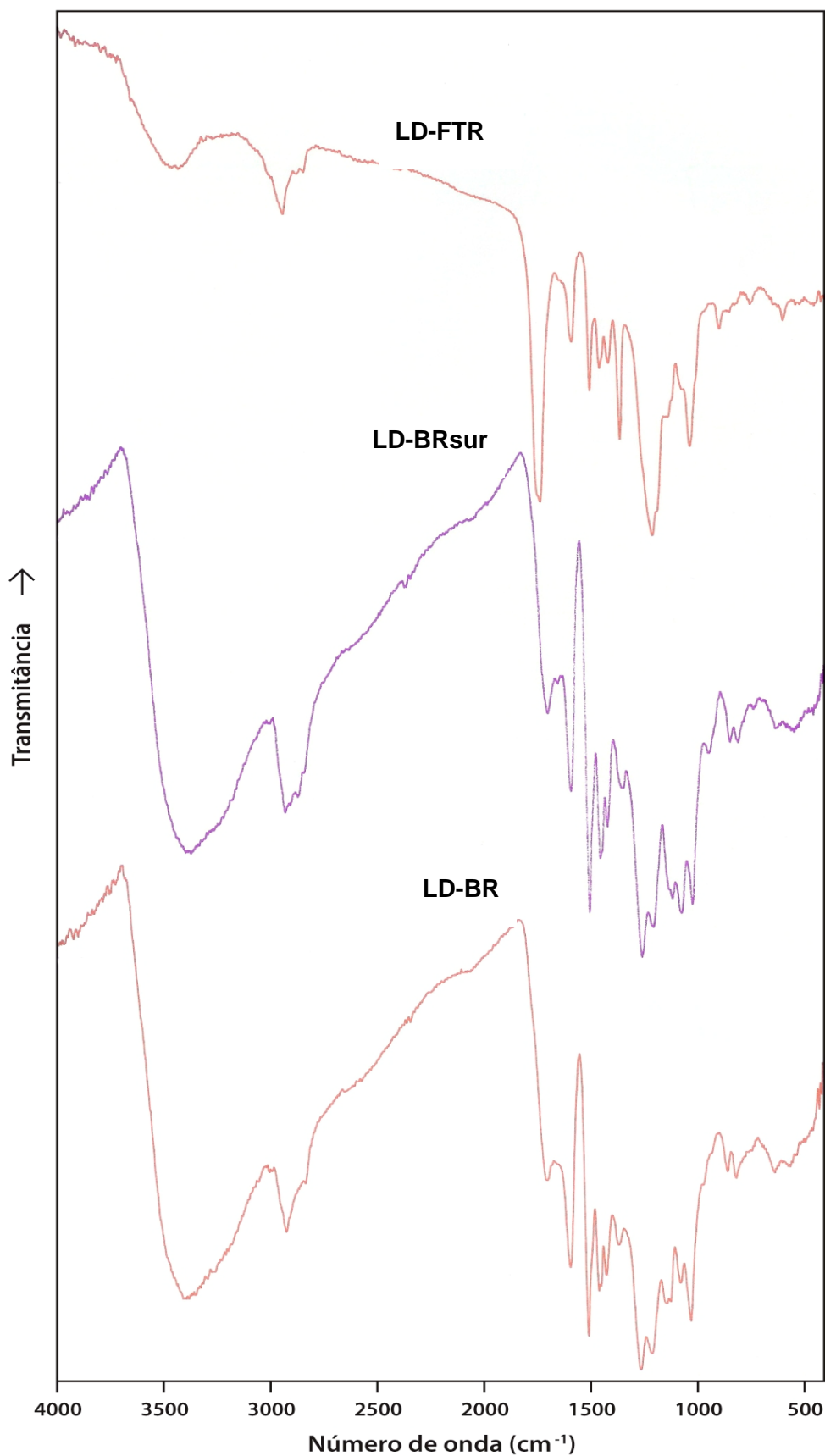


Figura III.136 - Espectros FTIR das lenhinas dissolvidas obtidas pelos diferentes processos de cozimento.

Podem observar-se algumas diferenças entre as lenhinas residuais e as correspondentes lenhinas dissolvidas, bem como entre as lenhinas dissolvidas isoladas dos vários processos de cozimento.

A  $1030\text{ cm}^{-1}$  verifica-se que, relativamente à lenhina nativa, as lenhinas dissolvidas apresentam, na sua globalidade, uma intensidade da banda inferior, traduzindo uma diminuição do número de deformações da ligação C—O em álcoois primários, o que se deve à degradação da cadeia alifática com perda do  $C\gamma$ .

Por outro lado, comparando entre si as lenhinas dissolvidas obtidas pelos diferentes processos de cozimento, verifica-se que a lenhina dissolvida do cozimento BRsur é a que possui esta banda mais inalterada relativamente à MWL, o que indica que a degradação do  $C\gamma$  nesta lenhina foi inferior à ocorrida para as outras amostras. Estes aspectos, relativos ao  $C\gamma$ , estão em total sintonia com o já referido em III.4.7.5, nos resultados obtidos por espectroscopia RMN do  $^{13}\text{C}$  (figura III.130).

A  $1090\text{ cm}^{-1}$ , observa-se que as lenhinas dissolvidas apresentam, na generalidade, uma intensidade de banda superior à exibida pelas lenhinas residuais, o que se atribui ao aumento das ligações C—O em álcoois secundários alifáticos, traduzindo uma despolimerização mais intensa do que a ocorrida nas correspondentes lenhinas residuais. Exceptua-se a esta tendência a LD-FTR que apresenta esta banda com intensidade mais fraca do que a exibida pela correspondente lenhina residual, o que se entende dever-se à saída contínua do licor que preserva os fragmentos dissolvidos de outras reacções de despolimerização a ocorrer em solução. Observa-se, ainda, que a lenhina LD-BRsur apresenta a maior intensidade desta banda, o que pode justificar-se pelo incremento das reacções de despolimerização por efeito de co-solvência do PEG adicionado.

A  $1140\text{ cm}^{-1}$ , tal como já foi verificado no capítulo precedente, também estas lenhinas dissolvidas apresentam duas bandas rombas pouco perfeitas, o que se atribui a uma diferente degradação e até um nível superior de condensação, uma vez que as bandas apresentam uma menor intensidade. Estes aspectos corroboram a análise quantitativa do teor de estruturas condensadas, analisadas pelo método de oxidação pelo permanganato de potássio (tabelas III.XLII e III.XLIII).

A lenhina dissolvida do cozimento FTR parece estar bastante degradada ao nível do grupo guaiacilo, pela diminuta intensidade da banda com número de onda de  $1514\text{ cm}^{-1}$ .

A 1670  $\text{cm}^{-1}$  nota-se que as lenhinas dissolvidas apresentam uma intensidade de banda inferior à da lenhina nativa, o que faz pressupor alterações nas funções carbonilo conjugadas, embora se verifique grande similitude entre todas as lenhinas dissolvidas analisadas.

A 1710  $\text{cm}^{-1}$  regista-se que as lenhinas dissolvidas apresentam uma banda mais intensa do que as lenhinas residuais (Ibarra *et al.*, 2005), o que pode dever-se a uma condensação mais intensa com os açúcares. De todas elas, a lenhina do cozimento FTR é a que apresenta a banda excepcionalmente mais intensa. Esta particularidade deve ter origem no pequeno tempo de residência do licor no reactor, o que permite que os açúcares ligados à lenhina fragmentada que parte para a solução não sofram processos hidrolíticos posteriores. Tal observação é corroborada pelo teor de açúcares residuais mais elevado destas lenhinas, mostrado na tabela III.XLI e na figura III.107.

A figura III.137 apresenta os índices de *cross-linking* determinados para as lenhinas dissolvidas.

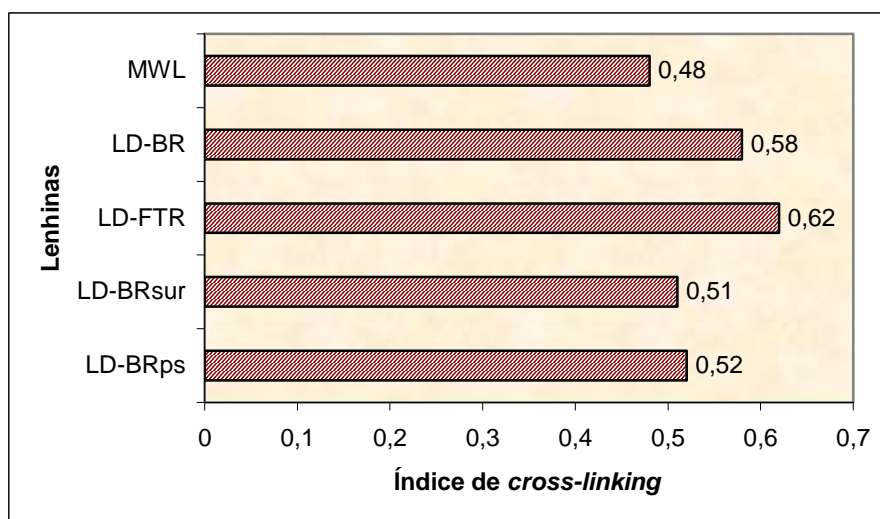


Figura III.137 - Índices de *cross-linking* das lenhinas dissolvidas isoladas dos diferentes processos de cozimento.

Constata-se que a lenhina dissolvida do cozimento FTR apresenta um índice de reticulação mais elevado do que as outras lenhinas kraft, talvez devido à remoção contínua do licor que impede que os fragmentos dissolvidos voltem a recondensar-se com a lenhina remanescente na pasta (Froass *et al.*, 1998b; Gellerstedt e Gustafsson, 1987). Estes resultados

são concordantes com o somatório das estruturas condensadas destas lenhinas determinadas por oxidação com permanganato de potássio (*vide* tabela III.XLIII - estruturas II a V).

#### 4.7.6.2 - Análise PCA

Complementando a análise por espectroscopia FTIR, foi efectuada uma análise de PCA a 8 amostras de lenhinas residuais obtidas pelos diferentes processos de cozimento: BR, FTR, BRsur e I. Usaram-se em todos os casos duas réplicas, o que originou uma análise com 8 espectros completos e 1866 variáveis. As três primeiras componentes principais explicam 96,63%, 2,01% e 0,83% da variância total, respectivamente.

Pelos gráficos dos *scores* de PC2 x PC1 (figura III.138) podem observar-se dois conjuntos distintos de pontos, fazendo parte de um, as lenhinas obtidas por processos descontínuos e, fazendo parte do outro, as lenhinas que foram obtidas em processos contínuos, laboratoriais ou industriais.

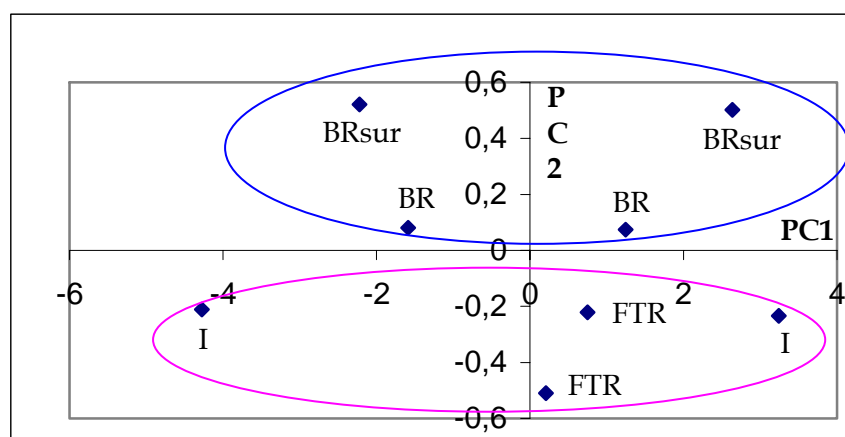


Figura III.138 – Gráfico de PC2 *versus* PC1 do espectro completo.

Analisando o gráfico de PC2 x PC3 (figura III.139) podemos visualizar também dois conjuntos de pontos referentes, precisamente, às lenhinas dos cozimentos contínuos e descontínuos, classificando-as, portanto, em duas classes distintas. Classificações semelhantes foram já efectuadas em estudos de outros autores (Cotrim *et al.*, 1999).

Nota-se que a PC2 é a componente que explica melhor as diferenças, já que é ao longo deste eixo das abcissas que, de modo mais separado, se situam as várias lenhinas.

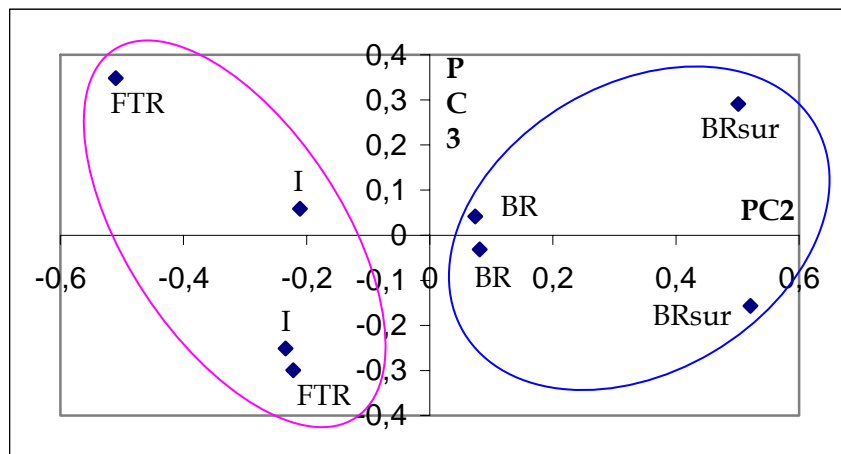


Figura III.139 – Gráfico de PC3 *versus* PC2 do espectro completo.

Olhando para o gráfico dos *loadings* das três componentes principais (figura III.140), verifica-se que a linha referente à PC1 se apresenta mais explícita do que as restantes, na medida em que estas apresentam muitas oscilações. A curva referente à PC1 é, assim, a mais importante, até porque esta componente principal explica 96,63% de variância total, como foi referido anteriormente.

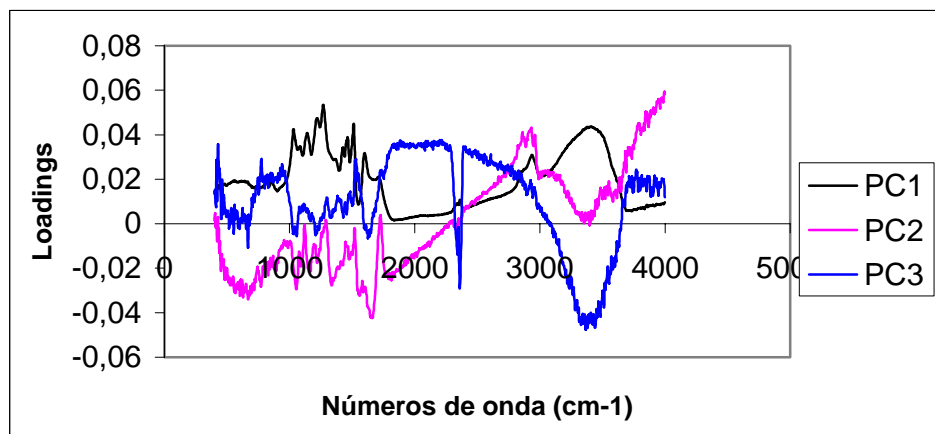


Figura III.140 – Gráfico dos *loadings* das PC1, PC2 e PC3 para o espectro total.

Fazendo o estudo de PCA utilizando apenas a zona das impressões digitais, definiu-se o nº de onda mínimo e máximo no espectro da lenhina FTR e verificou-se corresponderem a 798  $\text{cm}^{-1}$  e a 1898  $\text{cm}^{-1}$ . Deste modo, obtiveram-se apenas 571 variáveis e a percentagem de variância total foi explicada do seguinte modo: PC1 - 98,78%; PC2 - 0,81% e PC3 - 0,15%.

O gráfico dos *scores* de PC2 x PC1 (figura III.141) permite estabelecer a distinção entre as lenhinas, de modo idêntico ao efectuado com o espectro total, embora a lenhina de pasta industrial se apresente mais dispersa (com as 2 réplicas muito distantes), dificultando o seu relacionamento com as restantes amostras. Por outro lado, a pasta *batch* convencional parece situar-se entre o cozimento *batch* com surfactante e o cozimento FTR.

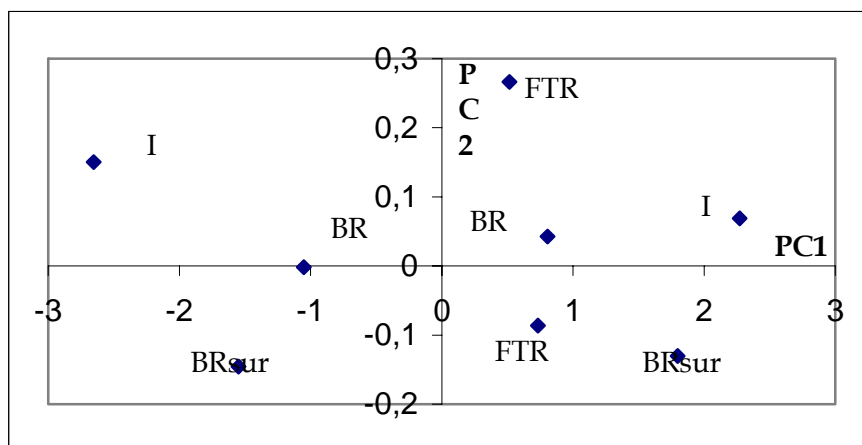


Figura III.141 – Gráficos dos *scores* de PC2 versus PC1 para a região das impressões digitais.

O gráfico de PC3 x PC2 (figura III.142) continua a mostrar uma distinção entre grupos de lenhinas, como também já foi reportado na literatura (Boeriu *et al.*, 2004), talvez agora mais nítida do que acontecia com o espectro total (figura III.139). Observam-se três grupos, situando-se a lenhina de pasta *batch* convencional claramente entre os outros dois grupos. Parece haver uma evolução entre o quadrante superior esquerdo e o quadrante inferior direito, ou seja, entre as lenhinas do cozimento *batch* aditivado e as do cozimento contínuo, passando pelo *batch* convencional, observando-se uma separação efectiva entre os dois tipos de processo.

No que se refere aos gráficos dos *loadings* (figura III.143) parece não haver grande diferença entre os *loadings* do espectro todo e só da região digital, sendo que, neste caso, as PC2 e PC3 são as componentes que mostram mais nitidamente a diferença entre os espectros, havendo muitas bandas responsáveis pela variância detectada.

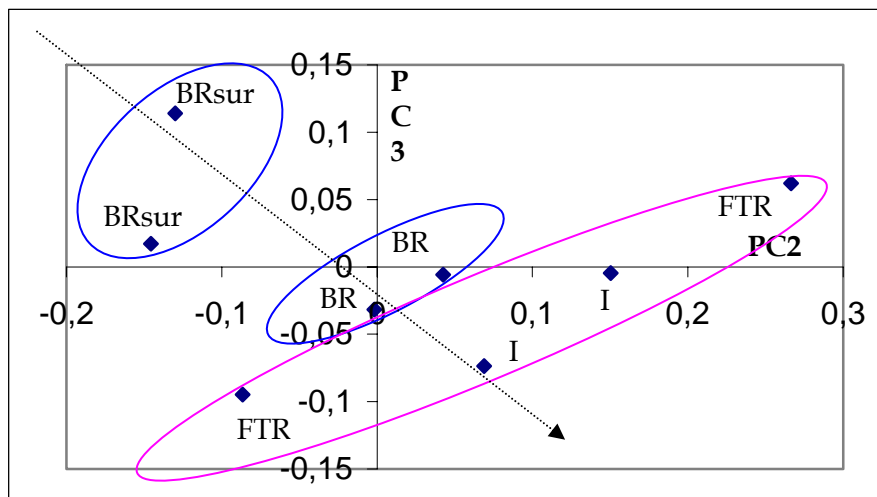


Figura III.142 - Gráficos dos *scores* de PC3 *versus* PC2 para a região das impressões digitais.

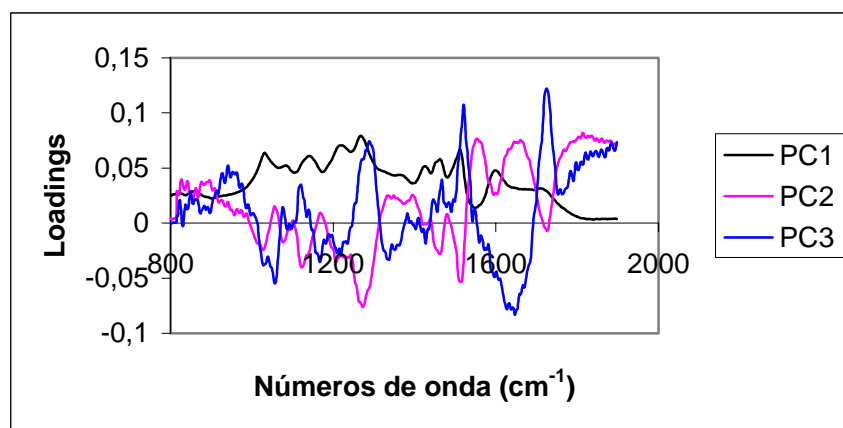


Figura III.143 - Gráfico dos *loadings* das PC1, PC2 e PC3 para a zona das impressões digitais.

De modo idêntico ao que se fez no estudo da influência do grau de deslenhificação, também se tentou correlacionar os dados de PCA com os dados quantitativos obtidos por outros métodos analíticos. Assim, verificou-se existirem boas correlações entre a PC2 e o teor de ligações C—O ( $R^2=0,95$ ) e o teor de grupos —OH primários ( $R^2=0,89$ ) determinados por RMN do  $^{13}\text{C}$ , como se mostra nas figuras III.144 e III.145, respectivamente.



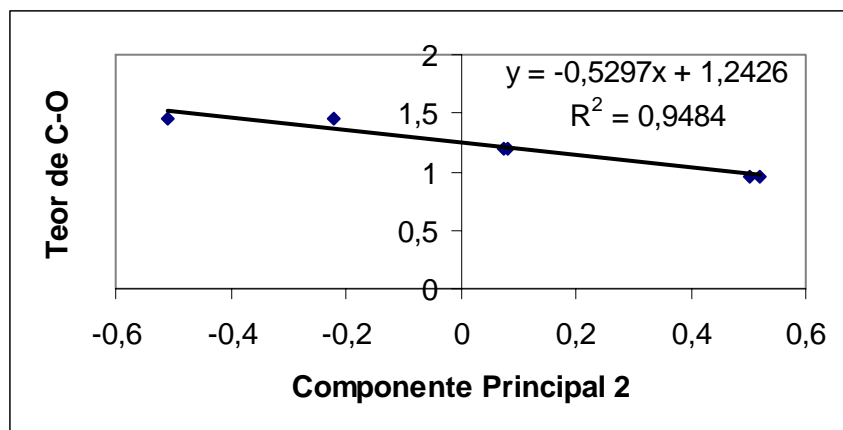


Figura III.144 - Relação entre a PC2 e o teor de ligações C—O.

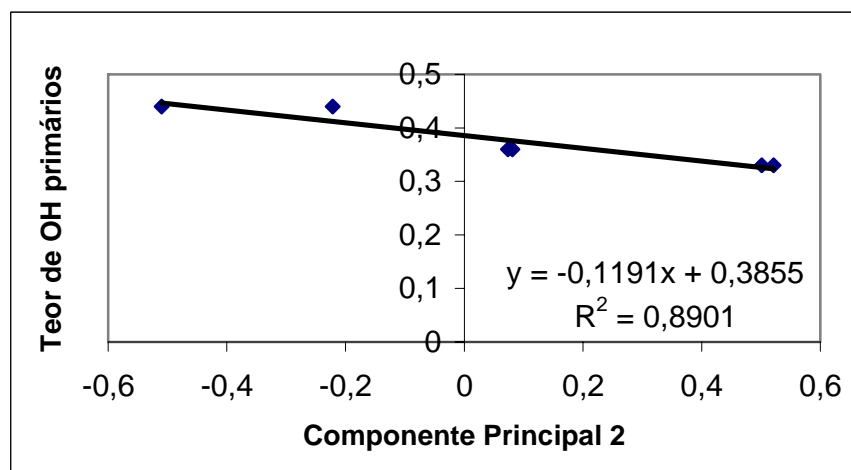


Figura III.145 - Relação entre a PC2 e o teor de grupos —OH primários.

Foi também possível correlacionar a PC2 com a reflectância das pastas ( $R^2=0,97$ ) e com a condensação da lenhina ( $R^2=0,99$ ) calculada pelo teor de estruturas condensadas, quantificadas pelo método da oxidação com permanganato e detecção GC/MS. As correlações apresentam-se nas figuras III.146 e III.147, respectivamente.

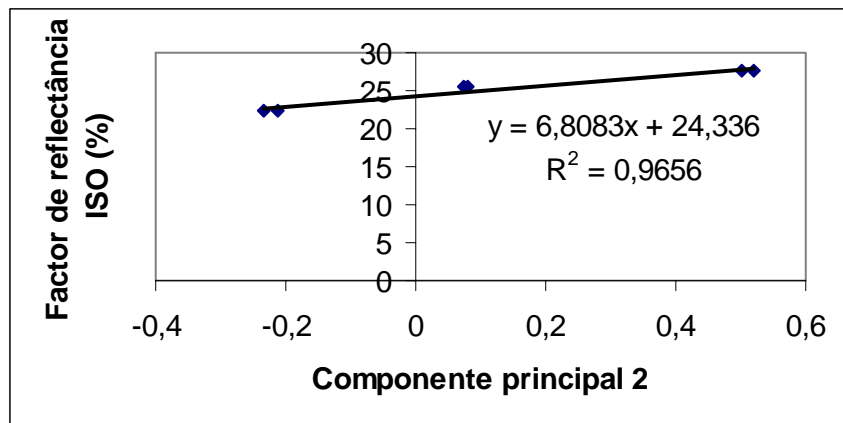


Figura III.146 - Relação entre a PC2 e o factor de reflectância das pastas cruas.

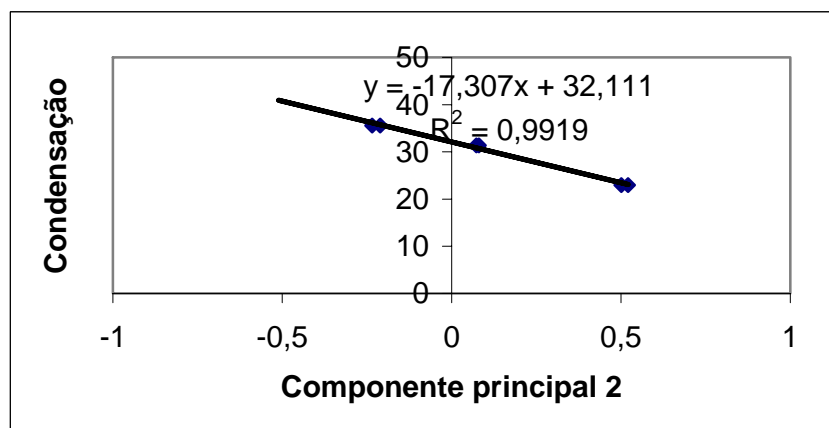


Figura III.147 - Relação entre a PC2 e a condensação da lenhina.

O facto destas correlações se apresentarem com coeficientes elevados, independentemente das técnicas de caracterização utilizadas, assegura a fiabilidade dos resultados obtidos.

#### 4.7.7 - Estudo comparativo das lenhinas kraft resultantes dos processos *batch* e FTR, ao longo da deslenhificação.

Com o trabalho experimental desenvolvido para avaliar a influência do processo de cozimento na estrutura da lenhina, é ainda possível executar uma análise comparativa das lenhinas dissolvidas isoladas a partir dos licores negros do cozimento descontínuo

convencional (BR) e do cozimento em reactor de fluxo contínuo (FTR), em diferentes fases de deslenhificação (Baptista *et al.*, 2006b; Baptista *et al.*, 2002; Baptista *et al.*, 1998).

Nesta análise comparativa, as lenhinas foram caracterizadas quanto ao teor de açúcares residuais e quanto a alguns aspectos estruturais possibilitados pelo método de oxidação pelo permanganato de potássio e pela espectroscopia de RMN do <sup>13</sup>C.

As amostras estudadas foram designadas com as seguintes abreviaturas:

L1 - lenhina do cozimento FTR, isolada a um factor H de 60

L2 - lenhina do cozimento FTR, isolada a um factor H de 950

L3 - lenhina do cozimento FTR, isolada a um factor H de 1820

l1 - lenhina do cozimento BR, isolada a um factor H de 85

l2 - lenhina do cozimento BR, isolada a um factor H de 950

l3 - lenhina do cozimento BR, isolada a um factor H de 1830

O primeiro conjunto de análises diz respeito à quantificação dos açúcares residuais nas amostras de lenhina e apresenta-se na tabela III.XLIX e no gráfico da figura III.148.

Tabela III.XLIX - Teores de monosacáridos residuais em percentagem, relativamente à quantidade inicial de lenhina.

| Amostras | Açúcares (%) |        |           |           |        |
|----------|--------------|--------|-----------|-----------|--------|
|          | Glucose      | Xilose | Galactose | Arabinose | Manose |
| L1       | 0,24         | 0,42   | 0,57      | 0,39      | 0,15   |
| L2       | 0,19         | 2,03   | 1,01      | 0,63      | 0,13   |
| L3       | 0,31         | 3,80   | 2,78      | 0,96      | 0,26   |
| l1       | 0,15         | 0,92   | 0,41      | 0,38      | 0,14   |
| l2       | 0,14         | 2,50   | 0,76      | 0,77      | 0,14   |
| l3       | 0,21         | 2,02   | 0,87      | 0,68      | 0,14   |

Verifica-se que os açúcares mais abundantes são a xilose, a galactose e a arabinose, típicas das hemiceluloses das resinosas, como já foi referido.

Pode observar-se que, independentemente do processo utilizado, há uma diminuição da selectividade da deslenhificação, porque o teor de açúcares contaminantes das lenhinas dissolvidas aumenta à medida que a deslenhificação prossegue, sendo muito mais elevado na transição para a deslenhificação residual do que nas fases anteriores.

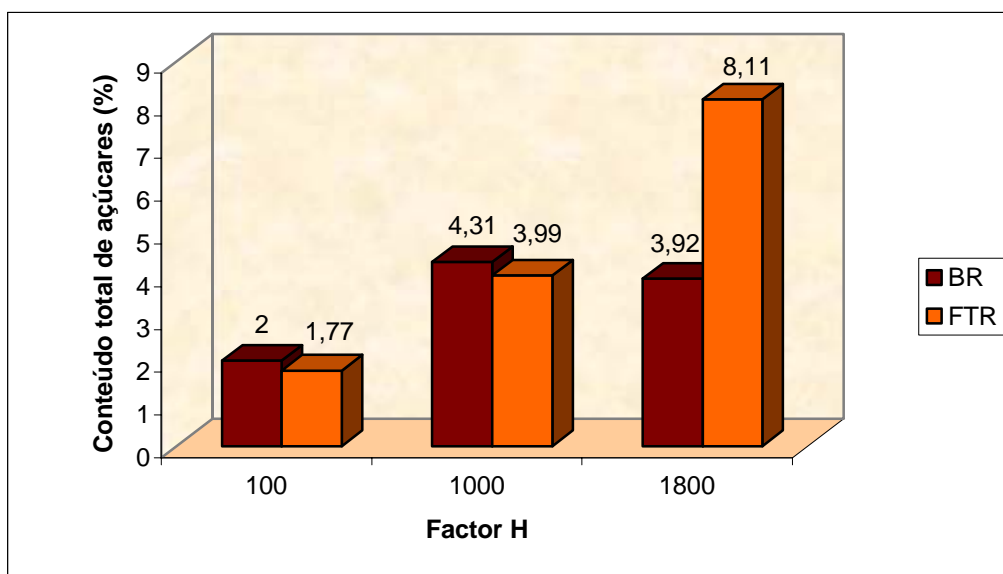


Figura III.148 - Conteúdo total em açúcares das lenhinas kraft dos cozimentos BR e FTR em diferentes fases de deslenhificação (% sobre a quantidade inicial de lenhina).

O teor de açúcares removidos com a lenhina é superior no caso do cozimento FTR, o que parece algo surpreendente, face às características intrínsecas deste tipo de processo. De qualquer modo, é possível que em termos numéricos isto se verifique porque, ao contrário do que acontece no cozimento BR, os fragmentos dissolvidos pelo licor branco da matriz inicial, constituídos por lenhina e açúcares residuais são imediatamente removidos do reactor, não chegando a sofrer qualquer hidrólise posterior, pelo que o teor de açúcares contaminantes da lenhina aparece numericamente superior.

Pode ainda constatar-se que há uma diferença substancial na remoção da xilose e da galactose.

Assim, com o evoluir do cozimento, verifica-se que nas condições FTR a quantidade de xilose que fica ligada à lenhina aumenta cerca de 9 vezes e a quantidade de galactose aumenta cerca de 5. Estes incrementos excedem largamente a duplicação aproximada seguida para a arabinose (no cozimento FTR) e para as três oses mais abundantes (no cozimento BR), entre a fase inicial e a fase final da deslenhificação. Tal resultado aponta para a possibilidade do cozimento FTR propiciar as condições de uma hidrólise mais facilitada das ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) glicosídicas entre as unidades de xilose nas cadeias de arabinoglucuronoxilanas.

Os resultados obtidos através do método de oxidação com permanganato de potássio apresentam-se na tabela III.L e referem-se às estruturas apresentadas em III.3.5.3 - figura III.37.

Tabela III.L - Conteúdo de fragmentos oxidados das lenhinas kraft obtidas pelos processos BR e FTR em diferentes fases da deslenhificação.

| Estruturas<br>Amostras | Teor de fragmentos de lenhina (%) |     |       |     |     |
|------------------------|-----------------------------------|-----|-------|-----|-----|
|                        | I                                 | II  | III   | IV  | V   |
| L1                     | 17,9                              | 4,4 | 0,7   | 0,2 | 1,0 |
| L2                     | 13,1                              | 6,2 | 1,2   | 1,0 | 1,0 |
| L3                     | 14,5                              | 7,3 | 2,7   | 3,0 | 5,9 |
| l1                     | 24,9                              | 4,0 | Vest. | —   | —   |
| l2                     | 18,0                              | 5,9 | 1,0   | 1,0 | 2,1 |
| l3                     | 11,1                              | 6,3 | 2,7   | 1,4 | 4,0 |

Tendo em conta estes resultados verifica-se que a quantidade de grupos não condensados (estrutura I) diminui com a evolução da deslenhificação. O teor de grupos terminais guaiacilo decresce, uma vez que estes fragmentos mais hidrofílicos resultam da quebra das ligações  $\beta$ -O-4 e  $\alpha$ -O-4 que se dá logo no início do processo de deslenhificação. Observa-se também que o teor de estruturas condensadas (estruturas II a V) aumenta, como seria de esperar, devido ao evoluir das reacções do cozimento.

O teor da estrutura I é inferior na lenhina dissolvida do cozimento FTR do que na do cozimento BR, até à fase de deslenhificação principal. Este aspecto particular pode, talvez, atribuir-se ao facto de, no cozimento BR, a concentração inicial da base ser muito elevada, o que propicia uma maior velocidade de reacção de hidrólise das ligações éter arílicas do que no caso do cozimento FTR, onde a concentração de base é mais uniforme durante todo o processo.

A quantidade total de fragmentos oxidados é superior no caso das lenhinas dissolvidas do cozimento FTR, (Froass *et al.*, 1998b) como também se pode verificar no gráfico da figura III.149. Este aspecto deve-se provavelmente ao facto das reacções de recondensação serem quase inexistentes no caso deste cozimento, pela saída contínua do

licor negro, que arrasta para o exterior todos os fragmentos já separados da macromolécula original, impedindo a recondensação de parte deles com a lenhina residual remanescente nas fibras.

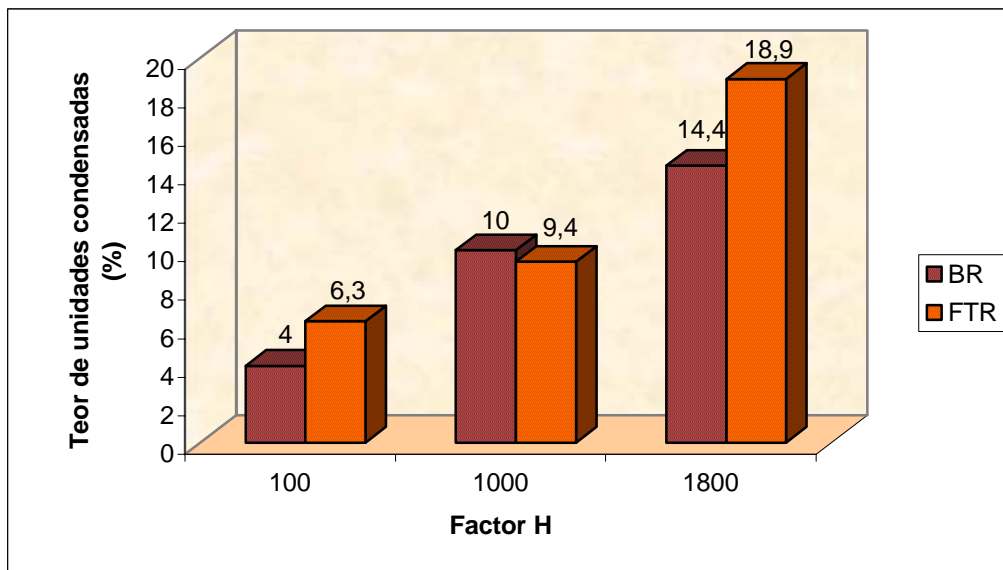


Figura III.149 - Quantidade de estruturas condensadas nas lenhinas kraft dos cozimentos BR e FTR em diferentes fases da deslenhificação.

Os resultados encontrados através da espectroscopia de RMN do  $^{13}\text{C}$  apresentam-se na tabela III.LI.

Tabela III.LI - Resultados quantitativos para as diferentes estruturas quantificadas por RMN do  $^{13}\text{C}$  e expressos em número por anel aromático.

| Amostras | $C_\gamma$ | $C_{ter.}/C_{quat.}$ | OH primários | OH secundários | OH fenólicos | OH totais |
|----------|------------|----------------------|--------------|----------------|--------------|-----------|
| L1       | 0,25       | 2,55/3,45            | 0,44         | 0,20           | 0,40         | 1,04      |
| L2       | 0,22       | 2,28/3,62            | 0,33         | 0,19           | 0,48         | 1,00      |
| L3       | 0,15       | 2,11/3,89            | 0,34         | 0,21           | 0,51         | 1,06      |
| 11       | 0,17       | 2,35/3,65            | 0,47         | 0,39           | 0,51         | 1,37      |
| 12       | 0,17       | 2,25/3,69            | 0,39         | 0,34           | 0,60         | 1,33      |
| 13       | 0,17       | 1,92/3,75            | 0,38         | 0,37           | 0,60         | 1,35      |

Avaliando o teor de carbonos gama pode comprovar-se que no reactor FTR, à medida que a deslenhificação avança, os fragmentos de lenhina que se solubilizam possuem cadeias alifáticas cada vez com maiores evidências de degradação devido aos intensificar das reacções de despolimerização. No entanto, no reactor BR, o valor exibido em qualquer das fases de deslenhificação é igual. Este aspecto parece apontar para uma grande e regular degradação da cadeia lateral da lenhina imposta por este tipo de cozimento, logo desde a deslenhificação inicial. Este aspecto revela mais algumas particularidades dos cozimentos contínuos no desenrolar da deslenhificação (George *et al.*, 2000).

Ao avaliar os resultados do rácio C terciário/C quaternário verifica-se que o teor de carbonos quaternários tende a aumentar ao longo do cozimento, traduzindo o evoluir das reacções de cozimento e a intensificação das reacções de condensação. A figura III.150 mostra a evolução deste rácio ao longo da deslenhificação em modos contínuo e descontínuo.

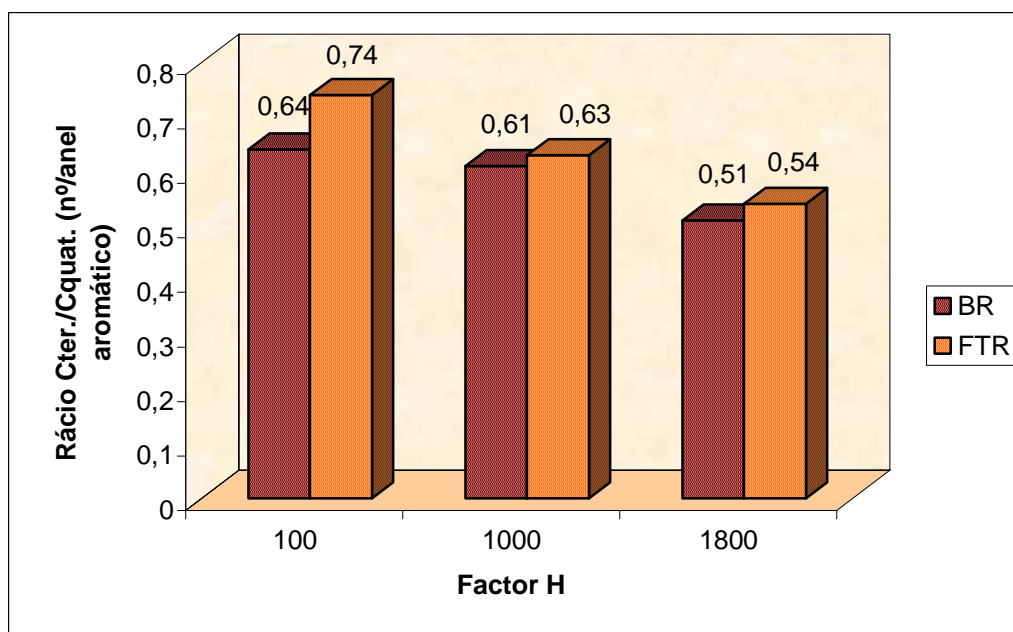


Figura III.150 – Rácio C terciário/C quaternário ao longo da deslenhificação, pelos processos BR e FTR.

Verifica-se que as lenhinas dissolvidas do cozimento FTR apresentam uma condensação superior à exibida pela lenhina do cozimento descontínuo e/ou uma dissolução selectiva da lenhina não condensada (Froass *et al.*, 1988b; Gellerstedt e Gustafsson, 1987).

Relativamente aos grupos hidroxilo, através da tabela III.LI e da figura III.151, verifica-se que os respectivos teores são sempre superiores no caso do cozimento descontínuo, o que pode dever-se a uma preservação dos fragmentos que foram dissolvidos, originada pela remoção contínua do licor (Robert *et al.*, 1999).

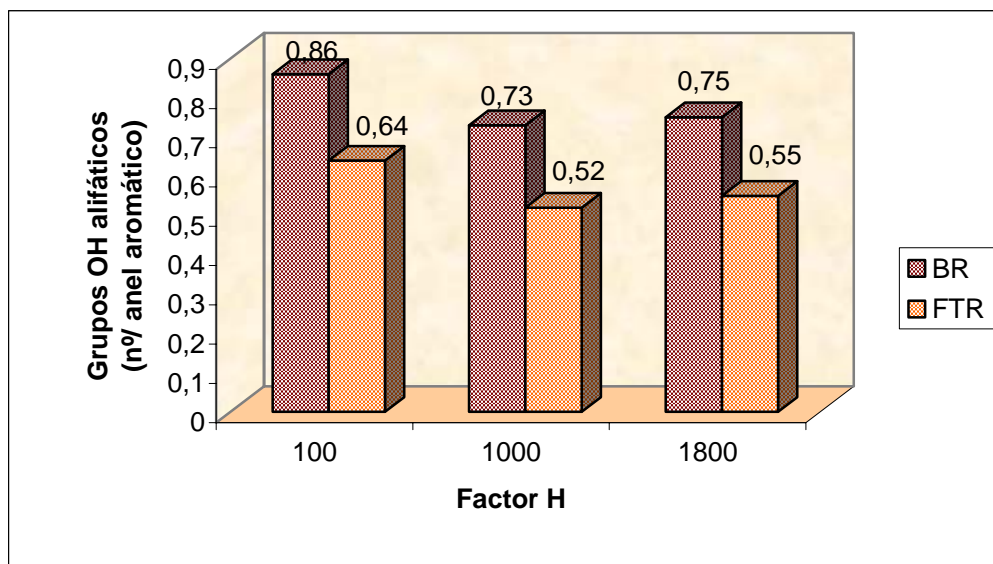


Figura III.151 - Teores de grupos hidroxilo alifáticos das lenhinas dissolvidas obtidas pelos processos BR e FTR, ao longo da deslenhificação.

Contudo, regista-se em ambos os casos que os grupos hidroxilo alifáticos sofrem uma redução ao longo da deslenhificação, sobretudo durante a etapa inicial, eventualmente pelas reacções de libertação de formaldeído, entre outras. Os grupos hidroxilo fenólicos sofrem, inversamente, um incremento ao longo do cozimento, devido às reacções de hidrólise das ligações éter alquil-arílicas.

#### 4.8 - Conclusões parciais

Os pré-tratamentos de extracção da madeira com solventes orgânicos ou com soluções alcalinas possibilitaram a obtenção de pastas mais claras do que a correspondente pasta de referência obtida a partir da madeira sem qualquer tratamento prévio, o que constituía um dos objectivos do trabalho.

Entre os solventes orgânicos, a acetona e a mistura etanol/tolueno parecem ser os solventes mais eficientes, uma vez que as pastas cruas exibiram um incremento no factor de



reflectância de 7,5% relativamente à pasta de referência. Deste modo, estes solventes parecem ter removido alguns compostos extractáveis que influenciam o factor de reflectância das pastas ou que, pelo facto de não estarem presentes na madeira, facilitam a sua deslenhificação.

A extracção prévia das estilhas com acetona foi a que possibilitou a melhor selectividade no processo de cozimento kraft.

De um modo geral, a extracção das estilhas com solventes orgânicos deu origem a pastas com viscosidades intrínsecas superiores às da referência, parecendo haver um leve efeito de preservação da celulose.

Os pré-tratamentos com soluções inorgânicas possibilitaram uma maior eficiência no processo de deslenhificação, porque originaram uma diminuição do índice Kappa das pastas cruas produzidas e menores teores de incozidos. Este aspecto faz pressupor que a deslenhificação tenha lugar logo desde o início do pré-tratamento e/ou que haja uma remoção de um determinado tipo de lenhina mais acessível, o que se torna benéfico para o processo de deslenhificação kraft.

Os pré-tratamentos com soluções alcalinas conduziram a um incremento de 10% no factor de reflectância da pasta crua.

Os cozimentos realizados com estilhas pré-tratadas com tampão alcalino mostraram-se mais selectivos, porque proporcionaram um acréscimo na deslenhificação, mantendo a viscosidade das pastas.

Os cozimentos das estilhas que foram pré-tratadas com ácidos e bases sem tamponação do meio foram menos selectivos, impondo uma maior degradação da celulose, a par de uma deslenhificação mais acentuada da madeira.

O uso de surfactantes como aditivos de cozimento possibilitou a melhoria dos seguintes parâmetros relativamente ao cozimento kraft:

- i) eficácia de deslenhificação superior em 6,2%;
- ii) incremento de 9% no factor de reflectância das pastas cruas;
- iii) menor degradação da celulose;
- iv) maior selectividade processual;
- v) diminuição de 39% no teor de incozidos;
- vi) aumento do álcali activo residual.

Pode concluir-se que a presença de surfactantes melhora o processo de deslenhificação, possibilitando a obtenção de pastas com menores índices Kappa, com

factores de reflectância mais elevados, com melhores viscosidades intrínsecas e, conseqüentemente, com cadeias de celulose menos degradadas, detentoras de maiores graus de polimerização.

Os resultados com surfactantes, em termos de teor de incozidos e álcali activo residual, apontam para um menor consumo de químicos, sugerem uma melhor penetração e difusão do licor de cozimento e um uso mais eficaz dos reagentes utilizados, melhorando consideravelmente a uniformidade do processo, o que poderá permitir uma redução na carga alcalina a introduzir no digestor.

Os melhores resultados obtiveram-se com os surfactantes não iónicos de baixa massa molecular, com destaque para o poli(etilenoglicol) 1000, numa concentração de 25% sobre a massa de madeira o.d.

O cozimento kraft realizado em reactor de fluxo contínuo é um processo mais eficaz do que o cozimento kraft convencional realizado em reactor descontínuo, conduzindo a melhores rendimentos, a um menor teor de incozidos e a um factor de reflectância mais elevado em 17%, para um nível de deslenhificação idêntico.

Com uma concentração muito elevada de surfactante, obteve-se em modo descontínuo, a melhor selectividade e o maior nível de deslenhificação, possibilitando a produção de uma pasta crua com um índice Kappa 12% inferior ao valor médio determinado para os outros cozimentos e um factor de reflectância incrementado em 14%. As razões apontadas para este facto são o forte incremento da deslenhificação por um efeito de co-solvência, a remoção facilitada de compostos extractáveis e uma alteração no modo de deslenhificação conducente a uma lenhina residual com estrutura diferente da produzida em processo *batch* convencional. A pasta produzida por este processo modificado apresenta na zona de menores comprimentos de onda uma reflectância espectral semelhante à da pasta FTR e à da pasta *batch* de *Pinus sylvestris*, tendo um factor de reflectância a 457 nm bastante próximo ao daquelas.

O processo de cozimento *batch* de *P. pinaster* com pré-tratamento alcalino revelou-se idêntico ao cozimento convencional de *P. sylvestris*, ao nível dos parâmetros de processo e das características das pastas cruas estudadas.

Os cozimentos BRps e FTR originam pastas cruas com factores de reflectância semelhantes. O processo contínuo permite a obtenção de fibras com características idênticas às da pasta kraft crua de *P. sylvestris* produzida de modo descontínuo.

Relativamente aos outros cozimentos *batch*, a madeira de pinheiro silvestre possibilita a obtenção de maior rendimento de processo, menor teor de incozidos, maior selectividade e maior factor de reflectância da pasta crua. Estes aspectos resultam de uma deslenhificação kraft mais facilitada e apontam para uma lenhina nativa mais fácil de despolimerizar, ou para uma lenhina residual com características muito diferenciadas.

A pasta industrial, produzida através de um processo contínuo com recirculação de licor apresenta a menor reflectância espectral e o menor factor de reflectância de todas as pastas, fazendo antever uma lenhina residual com características distintas das outras lenhinas estudadas.

O rendimento da hidrólise ácida para isolamento da lenhina foi semelhante ao encontrado no capítulo precedente.

As lenhinas residuais das várias pastas têm mais carbono do que as lenhinas dissolvidas correspondentes, o que sugere um maior grau de condensação.

Todas as lenhinas residuais são mais condensadas do que a lenhina nativa.

Não se pode estabelecer uma correlação entre a quantidade de lenhina das várias pastas obtidas pelos diferentes processos de cozimento (Py lenhina) e a respectiva qualidade (rácio h/g), determinadas por pirólise analítica.

Não é possível correlacionar o factor de reflectância ou outro parâmetro de cor com a quantidade de lenhina das várias pastas.

A qualidade da lenhina está indiscutivelmente relacionada com a reflectância das pastas e com a sua intensidade de cor, tendo sobre estes parâmetros de cor um papel mais relevante do que a quantidade da lenhina.

Independentemente do processo utilizado, existe uma diminuição da selectividade ao longo da deslenhificação.

Através da análise estrutural realizada foi possível perceber algumas particularidades das lenhinas residuais das pastas produzidas através dos vários processos de cozimento. A lenhina da pasta *batch* convencional é a que possui mais grupos guaiacilo terminais livres, a cadeia alifática mais degradada, o menor teor de C $\gamma$  e o maior teor de estruturas condensadas de todas as pastas *batch*. Apresenta também um maior teor de unidades h, o que pode justificar a maior tendência para a condensação.

Existe alguma semelhança entre as pastas *batch* convencional e *batch* com surfactante em termos de índice de *cross-linking*.

A análise multivariada dos espectros FTIR permitiu a separação das lenhinas no que concerne ao tipo de processo de produção das pastas, pelo que foi possível separar a lenhina residual da pasta BR da lenhina da pasta FTR, por um lado, e associar a lenhina das pastas BR e BRsur, por outro.

A lenhina residual da pasta FTR possui o maior teor de açúcares contaminantes, talvez por este processo degradar mais as pentoses do que os processos descontínuos, como se detectou pela pirólise analítica. Este método também permitiu perceber que o processo contínuo parece ser mais eficiente porque remove, não só as unidades g, como também as unidades h, mais difíceis de remover da matriz original. Este aspecto de eficiência também foi constatado através do rendimento de oxidação dos fragmentos da lenhina pelo permanganato de potássio, que se verificou ser superior ao dos processos descontínuos.

O processo FTR origina pastas com teor de lenhina residual baixo e com uma qualidade semelhante à da pasta produzida de modo descontínuo a partir do *Pinus sylvestris*, no que diz respeito ao rácio h/g e ao índice de *cross-linking*, justificando os maiores factores de reflectância e iguais intensidades de cor exibidos por estas pastas. A lenhina residual da pasta FTR tem menor conjugação do que as outras amostras, apresentando-se menos condensada do que a lenhina residual das pastas *batch*.

A lenhina da pasta *batch* com surfactante tem um menor teor de estruturas condensadas do que a pasta BR. Possui o menor conteúdo de vanilina e benzaldeído, dois cromóforos cuja presença se detecta por RMN do  $^{13}\text{C}$ . Apresenta uma despolimerização mais intensa por quebra das ligações  $\beta\text{-O-4}$  e  $\alpha\text{-O-4}$ , o que aponta para o efeito de co-solvência. Verificou-se, no entanto, uma perda de C $\gamma$  inferior à dos outros processos *batch*. Em termos processuais (avaliados pela análise FTIR/PCA) pode considerar-se um processo afim do processo *batch* convencional, gerando pastas de qualidade intermédia entre o processo descontínuo e contínuo.

Foi possível detectar que existem algumas semelhanças entre as lenhinas residuais das pastas BRsur e BRps, nomeadamente ao nível do baixo teor de estruturas condensadas. Para além disto, esta lenhina residual de *Pinus sylvestris* apresenta um conteúdo superior de unidades  $\beta\text{-O-4}$ , o que pode indicar uma estrutura nativa distinta, que torne mais fácil a despolimerização. Parece ter havido uma maior ocorrência de reacções de hidrólise das ligações  $\beta\text{-aril-éter}$  na pasta BRps, o que corrobora uma maior facilidade de deslenhificação desta lenhina.

A lenhina de *Pinus sylvestris* deve ter originalmente uma estrutura diferente da de *Pinus pinaster* porque, em iguais condições de cozimento, possibilita uma remoção superior de unidades h.

A pasta industrial possui a lenhina residual mais condensada de todas, o que certamente, está na base da maior dificuldade do seu isolamento das fibras pelo método de hidrólise ácida. O processo contínuo industrial, devido à recirculação do licor, conduz a uma reprecipitação das pentoses e o rácio cP/CH é semelhante ao dos cozimentos descontínuos. O índice de *cross-linking* revela uma reticulação da lenhina residual desta pasta ainda superior à da lenhina produzida pelo processo *batch* convencional. Vários métodos analíticos, nomeadamente FTIR e RMN, apontam para uma grande degradação desta lenhina, que perdeu muitas das características próprias da macromolécula natural.

Há boas correlações entre uma das componentes principais responsáveis pela variabilidade dos espectros, nomeadamente a PC2 e o teor de ligações C—O e também o teor de grupos hidroxilo primários determinados por RMN do <sup>13</sup>C.

Há, de modo idêntico, boas correlações entre a PC2 e a condensação das lenhinas residuais e também o factor de reflectância das pastas cruas.

No que diz respeito às lenhinas dissolvidas, embora sendo mais difícil a sua análise, em virtude da maior degradação sofrida, podem ainda tirar-se algumas conclusões:

- as lenhinas dissolvidas dos cozimentos BRsur e BRps ligam-se mais ao enxofre do que as outras lenhinas dissolvidas, o que aponta para diferenças nas respectivas estruturas;
- as lenhinas dissolvidas estão mais condensadas com os açúcares;
- a lenhina dissolvida do cozimento FTR está muito contaminada por xilose, o que corrobora a remoção preferencial de pentoses ocorrida neste cozimento contínuo;
- as lenhinas dissolvidas são mais ricas em grupos terminais guaiacilo do que as lenhinas residuais, e o teor desta estrutura diminui com a evolução da deslenhificação nos dois tipos de cozimento, contínuo e descontínuo;
- a quantidade total de fragmentos oxidados é superior no caso das lenhinas dissolvidas do cozimento FTR, pela natureza de remoção contínua do licor, que impede a recondensação de parte destes fragmentos com a lenhina remanescente nas fibras;

- as lenhinas dissolvidas do cozimento FTR apresentam uma condensação superior à exibida pela lenhina do cozimento BR e/ou uma dissolução selectiva da lenhina não condensada;
- a lenhina dissolvida do *Pinus sylvestris* possui mais grupos terminais guaiacilo do que qualquer outra lenhina dissolvida, talvez por ter uma lenhina nativa mais fácil de despolimerizar, que nas mesmas condições de operação sofreu mais quebras das ligações éter alquil-arílicas;
- as lenhinas dissolvidas obtidas de um modo descontínuo convencional apresentam teores mais elevados de grupos hidroxilo fenólicos e totais do que as correspondentes lenhinas residuais e do que as lenhinas dissolvidas do cozimento contínuo;
- os grupos hidroxilo alifáticos sofrem uma redução ao longo da deslenhificação, ao passo que os grupos hidroxilo fenólicos sofrem um incremento do seu teor;
- a lenhina dissolvida do cozimento aditivado com surfactante apresenta uma despolimerização mais intensa apontando para o efeito de co-solvência do PEG.

## 5 - COMPORTAMENTO DAS PASTAS CRUAS FACE À DESLENHIFICAÇÃO COM OXIGÉNIO E AO BRANQUEAMENTO

### 5.1 - Introdução

As preocupações de ordem ambiental têm conduzido o sector da celulose à investigação de soluções tecnológicas que minimizem o consumo de compostos químicos usados no branqueamento, o que está dependente de uma redução do índice Kappa da pasta no início desta etapa. Esta diminuição tem sido conseguida, quer através de modificações processuais do cozimento, quer através de uma etapa de deslenhificação com oxigénio, realizada após o cozimento e antes do branqueamento propriamente dito.

Partilhando este esquema de investigação e dispondo-se de vários tipos de pastas cruas de *Pinus pinaster*, entendeu-se útil complementar o seu estudo, alargando-o ao comportamento face a operações posteriores ao cozimento. Neste capítulo pretende-se descrever os estudos que foram realizados com algumas das pastas cruas, já utilizadas nos capítulos anteriores para caracterização da lenhina. Os ensaios realizados repartem-se por três níveis distintos:

- i. Estudo da branqueabilidade das pastas;
- ii. Estudo da deslenhificação com oxigénio, em função do grau de cozimento e do processo de cozimento;
- iii. Branqueamento da pasta industrial de pinheiro bravo com sequências ECF, TCF e ECF-light, a nível laboratorial e piloto.

A branqueabilidade das pastas cruas e a sua resposta a sequências de branqueamento depende da extensão da deslenhificação e também das condições e tipo de cozimento aplicado (Jiang *et al.*, 2003; Kumar *et al.*, 1996). Verificou-se que nalguns casos a branqueabilidade é aumentada ao utilizar um baixo factor H (Pascoal Neto *et al.*, 2002; Axelsson *et al.*, 2001), uma concentração elevada de OH<sup>-</sup> e SH<sup>-</sup> no licor de cozimento e um alcali activo residual superior (Colodette *et al.*, 2002; Pascoal Neto *et al.*, 2002; Axelsson *et al.*, 2001; Al-Dajani e Gellerstedt, 2001; Gustavsson *et al.*, 1999) e também uma menor concentração de substâncias orgânicas dissolvidas no licor de cozimento (Sjödahl *et al.*, 2002; Axelsson *et al.*, 2001).

As diferenças de comportamento das diferentes pastas podem ser explicadas pelo efeito das condições do processo de cozimento sobre a composição química e a estrutura dos

componentes das pastas. Destacam-se as alterações impostas à lenhina residual, (Baptista *et al.*, 2000; George *et al.*, 2000; Ragauskas *et al.*, 1999) e à composição polissacarídica, nomeadamente no que diz respeito ao conteúdo em hemiceluloses, LCCs e ácidos hexenurónicos, o que pode afectar negativamente a branqueabilidade (Daniel *et al.*, 2003; Jiang *et al.*, 2003; Colodette *et al.*, 1999). Em termos da estrutura da lenhina sabe-se que um grau de condensação elevado e um baixo conteúdo de estruturas  $\beta$ -O-4 se reflectem numa pior branqueabilidade (Gustavsson *et al.*, 1999; Jiang e Argyropoulos, 1999; Ragauskas *et al.*, 1999). Porém, há outros estudos (Daniel *et al.*, 2002) em que não se verifica uma correlação entre estas estruturas e a branqueabilidade das pastas.

Os tratamentos da pasta posteriores ao cozimento e o tipo de sequência utilizada no branqueamento (TCF e ECF) também provocam diferenças na resposta das várias pastas. Por exemplo, verificou-se que as pastas deslenhificadas com oxigénio não são branqueadas tão facilmente como as pastas cruas convencionais no caso de sequências que usam dióxido de cloro (Jiang *et al.*, 2003), talvez por terem sofrido uma diminuição notável do teor de grupos hidroxilo fenólicos das respectivas lenhinas residuais (Kumar *et al.*, 1996). Verificou-se também que as pastas obtidas em cozimentos prolongados se branqueiam mais facilmente do que as pastas obtidas por cozimento kraft convencional ou do que as pastas deslenhificadas com oxigénio. Todavia, Kumar e colaboradores (1996) afirmaram que estas mesmas pastas não apresentaram diferenças significativas de branqueabilidade, quando submetidas a sequências TCF, usando peróxido de hidrogénio.

Na ausência de estudos sistemáticos sobre a aptidão das pastas kraft cruas de pinheiro bravo nacional para o branqueamento, optou-se por estudar em primeiro lugar a branqueabilidade das pastas, tendo recorrido a uma sequência curta DE, já utilizada para este tipo de investigação (George *et al.*, 2000; George *et al.*, 1997; Li e MacLeod, 1993a) correspondente a um estágio de oxidação com dióxido de cloro e um estágio de extracção alcalina. Utilizaram-se somente as pastas cruas que apresentaram os maiores factores de reflectância e/ou a melhor selectividade do processo de cozimento.

Para o estudo do comportamento face à deslenhificação com oxigénio, utilizou-se um processo de estágio múltiplo com lavagem intermédia, O1O2. Pretendeu-se caracterizar a deslenhificação obtida, a despolimerização imposta, a selectividade parcial e global do processo e o incremento da reflectância alcançado.

A opção de um estágio duplo teve na sua génese o facto deste método permitir obter uma grande redução no índice Kappa da pasta e no teor de cromóforos, sabendo-se que a



partir do terceiro estágio a deslenhificação decresce abruptamente (Flater *et al.*, 2002; Rööst *et al.*, 1999; Chirat *et al.*, 1999). A lavagem inter-estágios foi incluída no sentido de remover a lenhina já oxidada e facilitar a deslenhificação no estágio seguinte (Ala-Kaila *et al.*, 2003), preservando a degradação polissacarídica inerente. Inicialmente foi executada uma pequena optimização deste estágio, usando, para tal, a pasta kraft crua industrial, uma vez que seria sobre ela que recairiam os ensaios de branqueamento completos.

O objectivo fundamental do terceiro nível deste estudo foi a investigação do comportamento da pasta kraft do pinheiro nacional face ao branqueamento. Até à data, nunca se tinha branqueado industrialmente a pasta deste pinho. A implementação deste processo possibilitaria a obtenção de fibra longa branqueada para incorporar a composição dos papéis de impressão e escrita produzidos em Portugal, o que agora é efectuado recorrendo exclusivamente à importação de pastas branqueadas de resinosas. Uma vez que o *Pinus pinaster* é a espécie maioritária da floresta portuguesa, é de toda a utilidade valorizar o seu potencial papelero, optimizando as condições de branqueamento para esta espécie, de modo a torná-la concorrente com as pastas de resinosas do norte da Europa.

Este trabalho mostra os efeitos de três sequências de branqueamento de carácter distinto, Elemental Chlorine Free (ECF), Totally Chlorine Free (TCF) e ECF-*light*, sobre a deslenhificação, as propriedades da pasta e as características dos efluentes gerados.

A sequência ECF usada foi uma sequência convencional precedida da pré-deslenhificação multi-estágio com oxigénio, que se designa abreviadamente por OODEDED. No que respeita à sequência TCF utilizou-se o mesmo pré-tratamento com oxigénio seguido de uma sequência totalmente isenta de cloro, utilizando apenas peróxido de hidrogénio e ozono. A sequência completa usada foi OOQPZ(EP). A sequência que se denominou por ECF-*light* corresponde à sequência TCF finalizada com um estágio de dióxido de cloro, ou seja OOQPZ(EP)D. A utilização deste químico de branqueamento em último lugar, tem a vantagem de proporcionar uma débil necessidade de reagente, uma vez que este irá encontrar as fibras com um baixo teor de lenhina. Daí a designação de *light* para este tipo de sequências. As sequências de branqueamento usadas, bem como as condições de reacção foram escolhidas atendendo a trabalhos previamente publicados relativos ao branqueamento de pastas kraft (Leroy *et al.* 2001; Pessotti *et al.* 2000; Salvador *et al.* 2000; Colodette *et al.* 1999; Fuhrmann *et al.* 1996).

Através destas sequências de branqueamento pretendia-se elevar o grau de brancura ISO das pastas de um valor baixo de 20% para um valor próximo dos 90%.

Inicialmente foram desenvolvidos ensaios laboratoriais para definir as condições a utilizar nos ensaios à escala piloto. Nos ensaios piloto seguiu-se a cinética de cada estágio, as pastas foram caracterizadas quanto ao índice Kappa, viscosidade e grau de brancura ISO, tendo-se avaliado a deslenhificação e a despolimerização da celulose, bem como a selectividade dos processos. As pastas foram submetidas a refinação em moínho PFI, tendo-se determinado em seguida algumas propriedades físico-mecânicas dos papéis correspondentes e algumas características biométricas das fibras. A caracterização dos efluentes foi efectuada pelas determinações clássicas aplicadas aos efluentes líquidos, nomeadamente a determinação da Carência Química de Oxigénio (COD), da Carência Bioquímica de Oxigénio (BOD) e do Teor de Compostos Orgânicos Halogenados (AOX).

## 5.2 - Estudo da branqueabilidade das pastas

### 5.2.1 - Branqueabilidade das pastas obtidas com madeira pré-tratada

Na tabela III.LII apresentam-se os resultados da sequência DE sobre as pastas produzidas em mini-digestor a partir das estilhas tratadas com pré-tratamento extractivo, de natureza orgânica (E3: etanol/tolueno e E4: acetona) e inorgânica (PT3: tampão bórax, 24 h, 25°C) e sobre a pasta de referência (R) obtida a partir das estilhas sem qualquer tipo de tratamento, de acordo com as escolhas referidas em III.4.3.1.1.1, III.4.3.1.1.2 e III.4.3.1.2.

O primeiro aspecto a considerar relaciona-se com o consumo de dióxido de cloro. Os compostos extractáveis de natureza lipofílica que permanecem nas pastas após o cozimento, tais como ácidos gordos, ésteres de ácidos gordos e ácidos resínicos são quase completamente removidos durante um branqueamento ECF (Bergelin e Holmbom, 2003; Gutiérrez *et al.*, 2001; Peng *et al.*, 1999) através da reacção com o dióxido de cloro (Dence, 1996) e geralmente têm importância no consumo elevado de químicos (Evtuguin *et al.*, 1998).

Os resultados de consumo de dióxido de cloro apresentados na tabela III.LII, indicam um consumo de dióxido de cloro menor no caso de todos os cozimentos realizados com estilhas pré-tratadas, independentemente do facto de se tratar de uma extracção com solvente orgânico ou solução tampão alcalina. Tal resultado parece dever-se à remoção prévia dos extractáveis, que não estando presentes na pasta crua, não provocam um consumo extra de ClO<sub>2</sub>.

Tabela III.LII – Resultados do branqueamento DE sobre as pastas seleccionadas obtidas com estilhas pré-tratadas.

| Pastas | Consumo de ClO <sub>2</sub> (%) | Viscosidade (cm <sup>3</sup> /g) | Despolimerização da celulose (%) | Factor de reflectância (%) |
|--------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| R      | 3,80                            | 900,1                            | 16,0                             | 31,3                       |
| E3     | 3,56                            | 914,2                            | 12,8                             | 40,1                       |
| E4     | 3,56                            | 922,3                            | 14,8                             | 39,4                       |
| PT3    | 3,57                            | 910,3                            | 13,1                             | 41,4                       |

Os resultados encontrados mostram que as pastas obtidas com estilhas pré-tratadas apresentaram um comportamento superior ao da pasta de referência, na medida em que possibilitaram a obtenção de pastas com melhores características de reflectância intrínseca, comparativamente ao valor inicial que era muito próximo em todas as pastas (figura III.152), com menor degradação da celulose. Este comportamento só pode dever-se ao pré-tratamento inicial da madeira, uma vez que foi o único parâmetro que variou no processamento destas amostras.

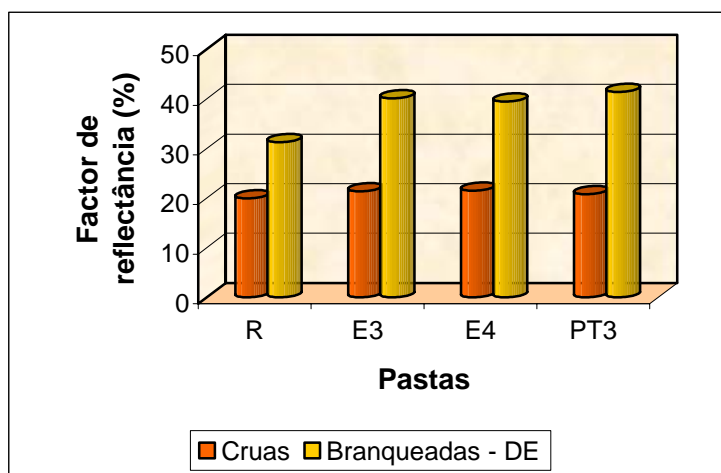


Figura III.152 – Factores de reflectância das pastas obtidas com pré-tratamento das estilhas, antes e após DE.

Verificou-se que o maior incremento do factor de reflectância ocorreu na amostra PT3, como se mostra na figura III.153. Este comportamento deve estar relacionado com alguma substância extraída da madeira através do tratamento alcalino, ou com alterações na

estrutura da lenhina residual que se manifestou mais propícia à oxidação com dióxido de cloro, de modo similar ao observado nas reacções de deslenhificação ocorridas durante o cozimento (*vide* III.4.3.1.1.2).

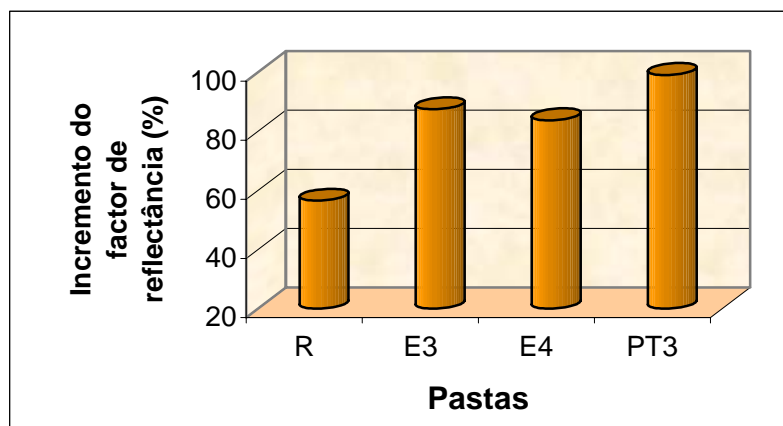


Figura III.153 – Incremento do factor de reflectância das várias pastas pela sequência DE.

Em termos de branqueabilidade, expressa como a razão entre a variação do factor de reflectância e o consumo de  $\text{ClO}_2$ , pode observar-se na figura III.154 que as pastas obtidas com material pré-extraído apresentaram melhores resultados do que a pasta de referência. Isto é particularmente válido para o cozimento efectuado após pré-tratamento com tampão alcalino (ensaio PT3). Este facto pode atribuir-se não apenas ao índice Kappa inicial das pastas, mas também à ausência de certos compostos extractáveis e/ou produtos de degradação ou até à remoção de alguma fracção da lenhina que seja mais facilmente lixiviada e que interfere negativamente com o processo de cozimento e branqueamento (Eiras *et al.*, 2003; Li e MacLeod, 1993a).

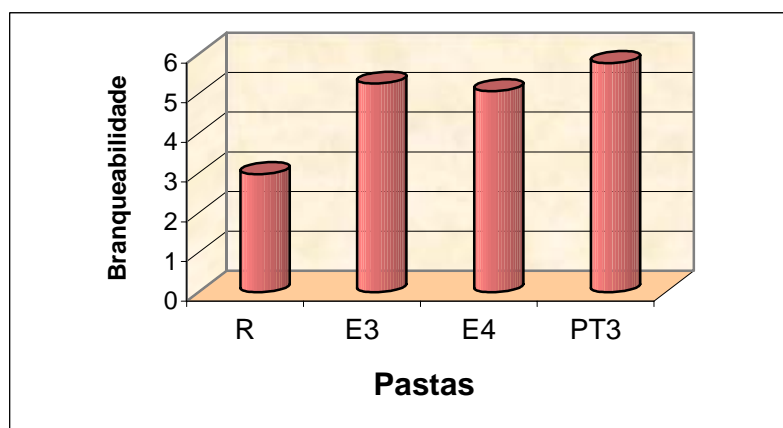


Figura III.154 – Branqueabilidade das pastas produzidas com madeira pré-tratada, medida como o quociente entre a variação do factor de reflectância e o consumo de dióxido de cloro.

### 5.2.2 - Branqueabilidade das pastas obtidas com adição de surfactantes

Realizaram-se também estudos de branqueabilidade em algumas pastas produzidas em mini-digestores através dos cozimentos modificados com adição de surfactante. Foram escolhidas as que se revelaram mais promissoras em termos de factor de reflectância, com o intuito de estabelecer a influência da presença de surfactante durante o processo de cozimento na branqueabilidade das pastas. Ensaíram-se as pastas **S1**: PEG 1000, 4%; **S2**: copolímero PEG-PPG 1100, 4% e **S3**: polioxietileno 100 esteariléter, 1% que se compararam com a pasta de referência. A comparação entre o factor de reflectância das pastas cruas e branqueadas apresenta-se na figura III.155.

Neste gráfico pode ver-se que a branqueabilidade das pastas testadas não é melhorada pela presença de surfactante durante o cozimento, uma vez que foi a pasta de referência que alcançou o maior grau de brancura. Este facto também se comprova pela figura III.156, que mostra que a pasta de referência alcançou o maior rácio incremento de reflectância/redução da lenhina.

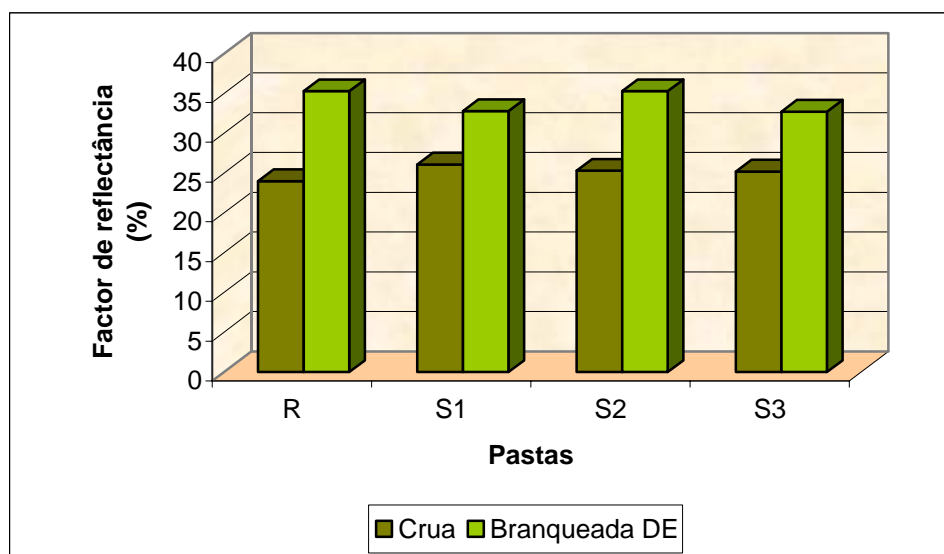


Figura III.155 - Factores de reflectância das pastas produzidas na presença de surfactantes, antes e após DE.

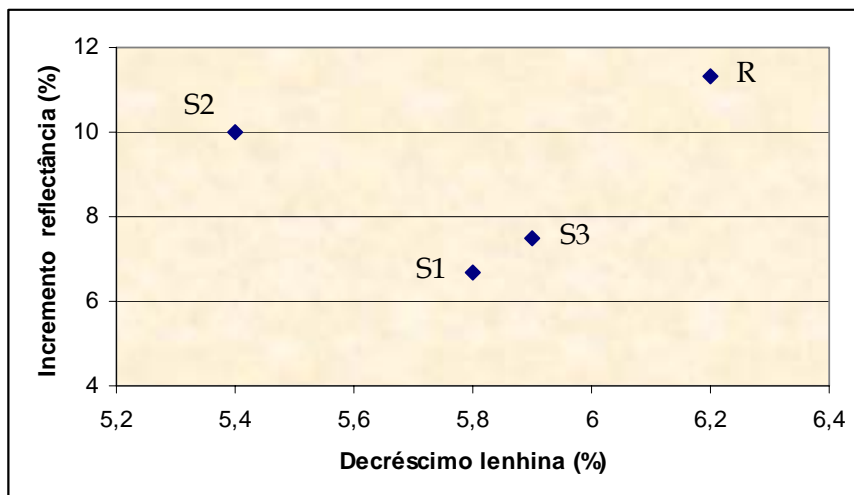


Figura III.156 - Incremento da reflectância em função do decréscimo no teor de lenhina obtido no branqueamento DE.

No entanto, como o índice Kappa das pastas cruas produzidas na presença de surfactantes é menor do que o índice Kappa da pasta de referência, a quantidade de químicos usados no branqueamento é conseqüentemente menor, o que representa uma grande vantagem para a indústria e para o meio ambiente. A figura III.157 mostra a quantidade de dióxido de cloro usado para cada pasta, evidenciando a maior quantidade requerida pela pasta de referência (a quantidade de  $\text{ClO}_2$  é proporcional ao índice Kappa). É de notar a diminuição de 6% que foi possível alcançar no caso da pasta S2. Verificou-se ainda que a quantidade residual de  $\text{ClO}_2$  dos estágios D se situou na gama de 0,0008 e 0,0014%, o que é negligenciável e indicativo de um consumo praticamente completo do dióxido de cloro aplicado.

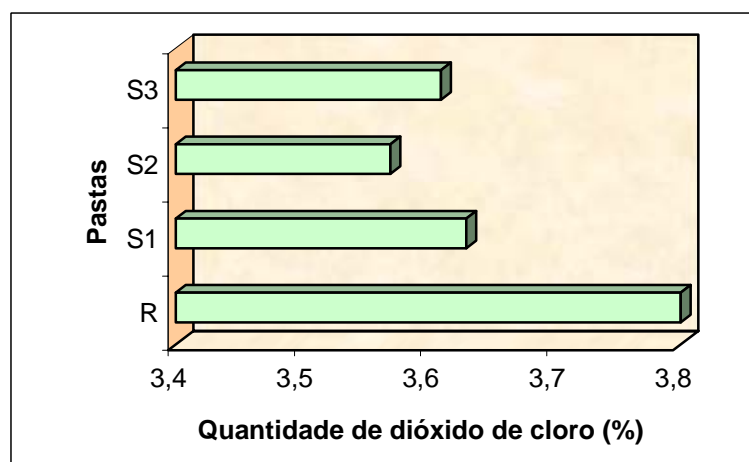


Figura III.157 - Quantidade de dióxido de cloro usado no estágio D.

### 5.2.3 - Branqueabilidade das pastas produzidas pelos diferentes processos de cozimento

Conforme referido no capítulo precedente (ponto III.4.3.2), após o estabelecimento das melhores condições de operação em mini-digestor, foram repetidos em digestor *batch* de 10 L de capacidade os cozimentos que conduziram aos melhores resultados e estas pastas foram também avaliadas em termos de branqueabilidade.

Os resultados obtidos estão compilados na tabela III.LIII e referem-se às pastas **BR**: cozimento convencional *batch*; **NFTR**: cozimento em reactor de fluxo contínuo (UBI); **BRsur1**: cozimento aditivado com PEG 1000, 4%; **BRsur 2**: cozimento aditivado com PEG 1000, 25%; **BRps**: cozimento convencional *batch* de *P. sylvestris*; **I**: pasta industrial de *P. pinaster*. Todas apresentavam índices Kappa semelhantes (entre 30 e 36).

Tabela III.LIII – Caracterização do processo DE e das pastas branqueadas.

| Pastas | ClO <sub>2</sub> consumido (%) | Viscosidade (cm <sup>3</sup> /g) | Índice Kappa | Factor de reflectância (%) |
|--------|--------------------------------|----------------------------------|--------------|----------------------------|
| BR     | 3,36                           | 880                              | 4,0          | 49,7                       |
| NFTR   | 3,12                           | 870                              | 3,4          | 53,2                       |
| BRsur1 | 3,44                           | 923                              | 4,4          | 49,1                       |
| BRsur2 | 3,12                           | 849                              | 4,6          | 48,7                       |
| BRps   | 2,81                           | 947                              | 3,6          | 52,7                       |
| I      | 3,23                           | 926                              | 4,6          | 45,2                       |

As pastas que atingiram uma reflectância superior foram as pastas NFTR e BRps que também já possuíam os melhores níveis de reflectância antes do branqueamento, como se pode observar na figura III.158. Deste modo, não foram aquelas que apresentaram os maiores incrementos do grau de brancura (figura III.159), que se verificaram para as pastas I, BR e BRsur1.

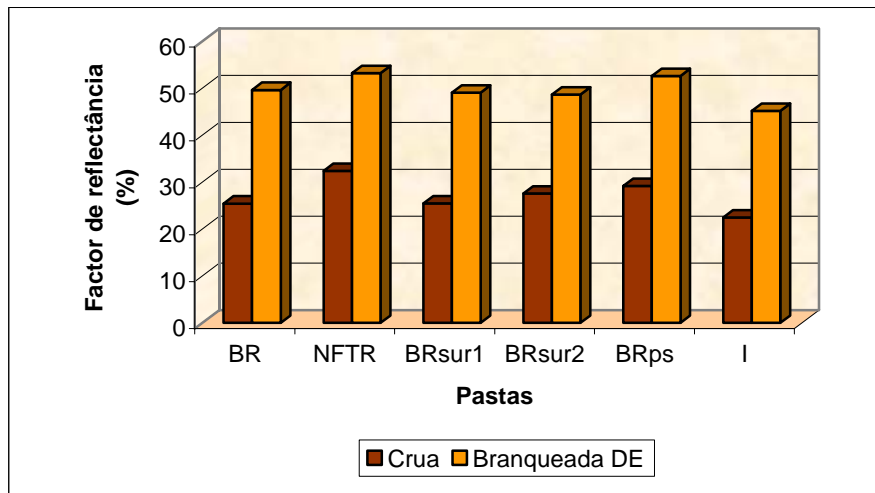


Figura III.158 – Factores de reflectância das pastas cruas e após sequência DE.

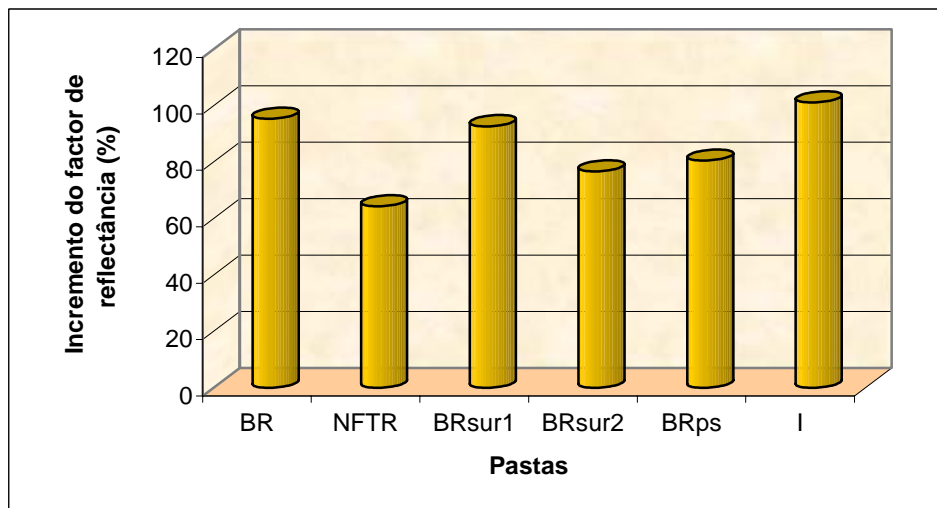


Figura III.159 – Incrementos da reflectância através da sequência DE.

Este aspecto sugere a hipótese de haver uma correlação entre o incremento da reflectância através deste branqueamento DE e a reflectância das pastas cruas, o que pode comprovar-se pela figura III.160. Trata-se de uma correlação com alguma expressão ( $R^2=0,92$ ), embora negativa, pelo que as pastas sofrem um incremento tanto menor quanto mais elevada for a sua reflectância inicial.



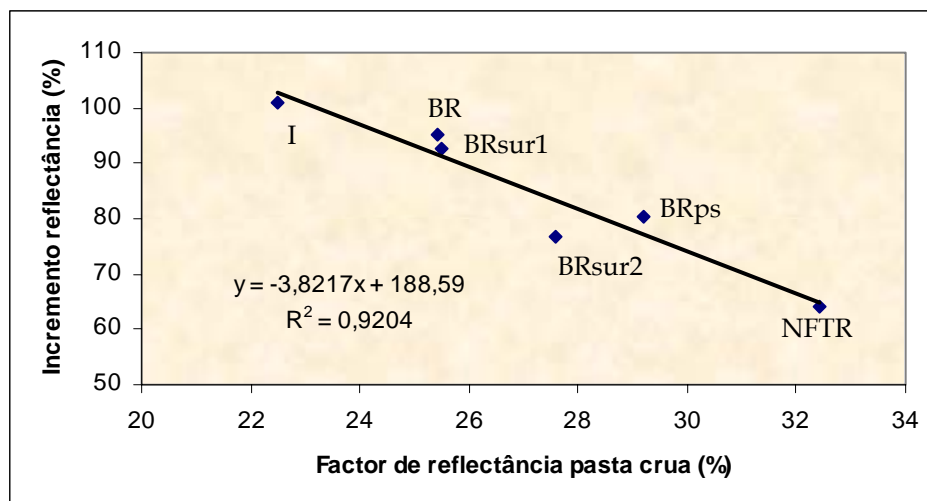


Figura III.160 – Relação entre o incremento da reflectância após DE e o factor de reflectância das pastas cruas.

Em termos de branqueabilidade, ou resposta ao branqueamento DE, determinada pela razão entre a redução do índice Kappa e o respectivo consumo de dióxido de cloro, verifica-se pelo gráfico da figura III.161 que a pasta que apresentou a melhor branqueabilidade foi a pasta NFTR. As pastas provenientes dos cozimentos *batch* de pinheiro bravo e de pinheiro silvestre responderam de forma similar, embora seja perceptível uma resposta ligeiramente superior do *P. pinaster*. No que diz respeito às pastas produzidas pelos cozimentos com surfactante, mais uma vez exibiram fracas branqueabilidades, não se notando haver qualquer vantagem para a branqueabilidade pelo facto de efectuar o cozimento na presença de surfactante. A pasta I mostrou-se mais difícil de branquear, possivelmente devido à coloração escura da sua lenhina residual (Axelsson *et al.*, 2005).

Estes resultados podem tentar explicar-se através das diferenças nas lenhinas residuais e eventualmente noutros componentes oxidáveis das pastas. Verificou-se no capítulo anterior que a pasta obtida em reactor de fluxo contínuo possui uma lenhina residual com um maior conteúdo em grupos hidroxilo alifáticos e um menor teor de estruturas condensadas do que as pastas BR e I, o que pode explicar a sua maior reactividade face ao dióxido de cloro (Pinto *et al.*, 2005). Por outro lado, a lenhina residual da pasta produzida na presença de surfactantes mostrou um menor conteúdo em grupos hidroxilo fenólico, o que pode ter afectado negativamente a sua aptidão ao branqueamento com dióxido de cloro, estando na origem da pior branqueabilidade (Kumar *et al.*, 1996).

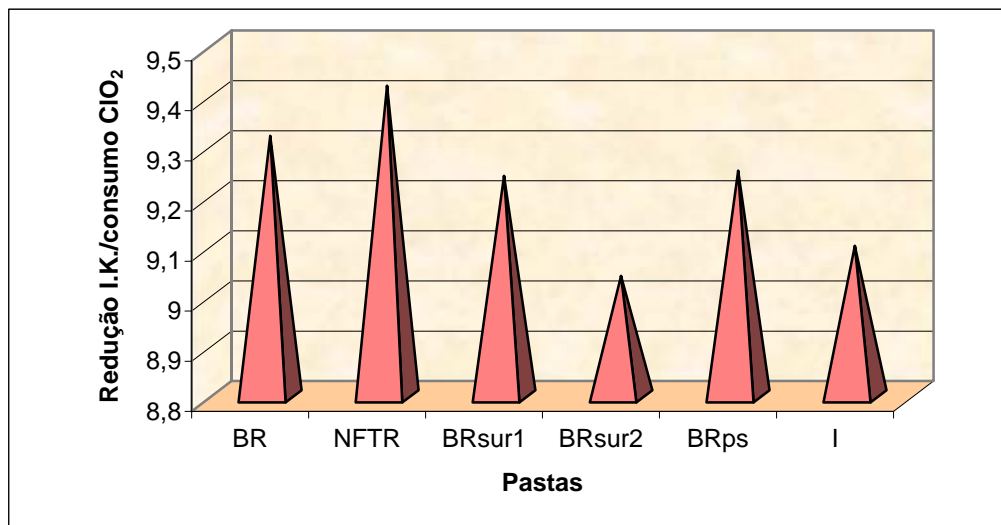


Figura III.161 - Branqueabilidade das pastas medida pelo quociente entre a redução do índice Kappa e o consumo de dióxido de cloro.

Através dos resultados obtidos não foi possível estabelecer qualquer correlação entre a branqueabilidade e o factor de reflectância das pastas cruas ou entre a branqueabilidade e o índice Kappa das pastas cruas, ou entre a branqueabilidade e a qualidade da lenhina (rácio h/g) ou até entre a branqueabilidade e alguns grupos funcionais da lenhina residual das pastas, como os átomos de carbono quaternários, os grupos hidroxilo alifáticos ou fenólicos, o rácio C terciários/C quaternários). Esta ausência de correlações é bastante comum na literatura (Colodette *et al.*, 2002; Daniel *et al.*, 2002; Pascoal Neto *et al.*, 2002; Gustavsson *et al.*, 1999) fazendo pressupor que a branqueabilidade dependerá de todos estes parâmetros em simultâneo e não de cada um deles isoladamente, pelo que talvez se deva procurar um modelo que os possa englobar em conjunto.

### 5.3 - Estudo da deslenhificação com oxigénio

#### 5.3.1 - Optimização do estágio de deslenhificação com oxigénio

Na tentativa de apurar as condições mais adequadas para a execução desta etapa, foi realizada uma pequena optimização do estágio O1, de acordo com as condições descritas na tabela III.LIV, onde se assinala também a designação de cada ensaio.

Uma vez que se pretendiam levar a efeito duas sequências de branqueamento completas, à escala laboratorial, mas também à escala piloto, o que exigia uma grande quantidade de pasta crua, optou-se por utilizar como matéria-prima para estes ensaios de optimização a pasta kraft crua industrial de *Pinus pinaster*, cedida pela Portucel Tejo. Esta pasta apresentava um índice Kappa de 37,4, um factor de reflectância de 22,43% ISO e uma viscosidade de 1125 cm<sup>3</sup>/g (DP=1712).

Foram efectuados 8 ensaios (A-H) referentes à optimização do estágio O1, mostrando-se na tabela III.LV os valores absolutos de deslenhificação e de despolimerização da celulose alcançados.

Tabela III.LIV – Esquema e condições utilizadas na optimização do estágio O1.

| NaOH (%) | Temperatura (°C) | Tempo (min) | Ensaio |
|----------|------------------|-------------|--------|
| 3        | 95               | 40          | A      |
|          |                  | 60          | B      |
|          | 110              | 40          | C      |
|          |                  | 60          | D      |
| 3,5      | 95               | 40          | E      |
|          |                  | 60          | F      |
|          | 110              | 40          | G      |
|          |                  | 60          | H      |

Tabela III.LV – Taxas de deslenhificação e despolimerização da celulose obtidas nos diferentes ensaios de optimização do estágio O1.

| Ensaio | Deslenhificação (%) | Despolimerização (%) |
|--------|---------------------|----------------------|
| A      | 40,9                | 13,9                 |
| B      | 43,6                | 19,1                 |
| C      | 53,5                | 20,9                 |
| D      | 55,3                | 25,1                 |
| E      | 41,4                | 14,9                 |
| F      | 46,3                | 17,3                 |
| G      | 55,3                | 25,5                 |
| H      | 62,8                | 27,0                 |

A selectividade obtida nos vários ensaios para este estágio apresenta-se na figura III.162. Para prosseguir o estudo foram escolhidas as condições referentes ao ensaio C, porque permitem obter uma deslenhificação semelhante à obtida nos ensaios D e G, sem contudo causar uma despolimerização tão elevada. Quanto ao ensaio H, a despolimerização imposta à celulose foi demasiado forte para ser aceitável no caso de uma pasta que se destinava a sofrer posteriormente uma sequência de branqueamento completa.

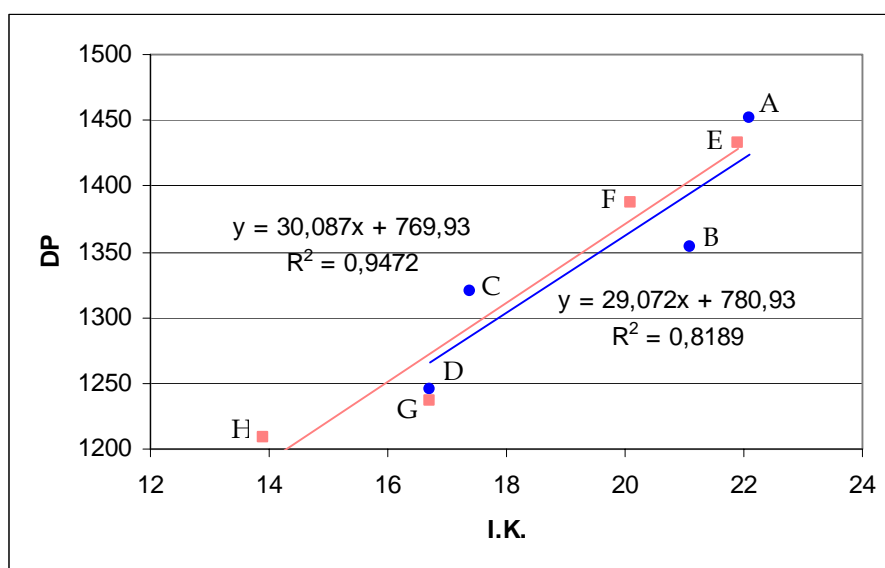


Figura III.162 - Selectividades obtidas na optimização do estágio O1 (os símbolos a azul e a rosa referem-se às diferentes concentrações de NaOH, respectivamente 3 e 3,5%).

### 5.3.2 - Deslenhificação com oxigénio das pastas com diferentes factores H

A influência da extensão da deslenhificação foi estudada em 4 pastas que possuem diferentes graus de deslenhificação, obtidas pela variação do factor H, nomeadamente as pastas **BR1000**, **BR1800**, **BR5000** e **BR8000**. Os ensaios laboratoriais de deslenhificação com oxigénio foram realizados de acordo com o descrito em II.4.2.

As características principais das pastas cruas, e das pastas deslenhificadas com oxigénio no final de cada uma das etapas do estágio duplo encontram-se agrupadas na tabela III.LVI.

Tabela III.LVI – Características das pastas antes e após a deslenhificação com oxigénio.

| Pastas |      | Índice Kappa | Viscosidade intrínseca (cm <sup>3</sup> /g) | Factor de reflectância (%) |
|--------|------|--------------|---|----------------------------|
| BR1000 | Crua | 52,0         | 1052  | 22,8                       |
|        | O1   | 27,4         | 810   | 28,4                       |
|        | O1O2 | 21,6         | 774   | 32,6                       |
| BR1800 | Crua | 35,3         | 942   | 25,4                       |
|        | O1   | 14,9         | 857   | 35,2                       |
|        | O1O2 | 12,6         | 812   | 39,4                       |
| BR5000 | Crua | 22,3         | 810   | 23,8                       |
|        | O1   | 8,7          | 670   | 40,5                       |
|        | O1O2 | 6,9          | 598   | 47,8                       |
| BR8000 | Crua | 22,7         | 648   | 21,0                       |
|        | O1   | 8,2          | 556   | 37,6                       |
|        | O1O2 | 6,0          | 541   | 45,6                       |

A figura III.163 mostra a deslenhificação alcançada pelas pastas após o duplo estágio O1O2, relativamente ao valor do grau de deslenhificação das respectivas pastas cruas. Pode verificar-se que, quanto mais deslenhificadas estiverem as pastas à partida, mais eficaz é a etapa de deslenhificação com oxigénio, uma vez que as pastas BR5000 e BR8000 foram as que atingiram maiores níveis de deslenhificação. Este comportamento pode dever-se ao menor conteúdo de lenhina residual, o que eventualmente facilita a reacção e/ou até a acessibilidade das espécies activas.

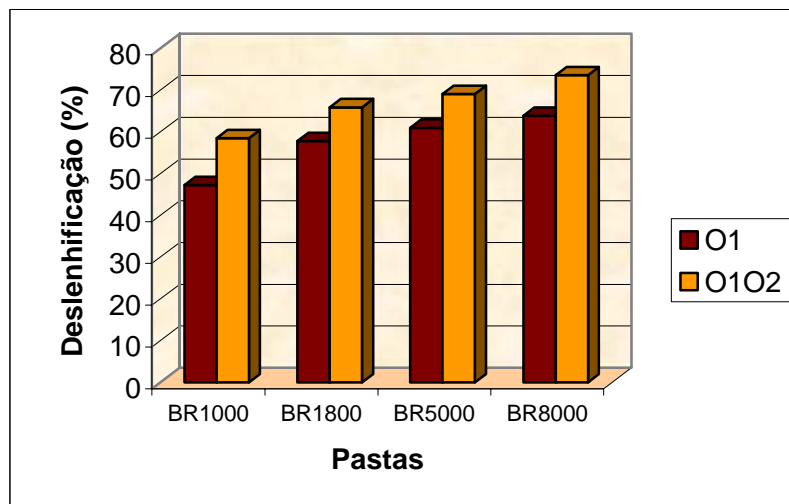


Figura III.163 - Percentagem de deslenhificação alcançada após cada estágio de oxidação com oxigénio.

De facto, é possível correlacionar a quantidade de lenhina residual com a percentagem de deslenhificação alcançada nos estágios de oxigénio, quantificada através do índice Kappa das pastas cruas (figura III.164), ou através do índice Py lenhina determinado por pirólise analítica (figura III.165).

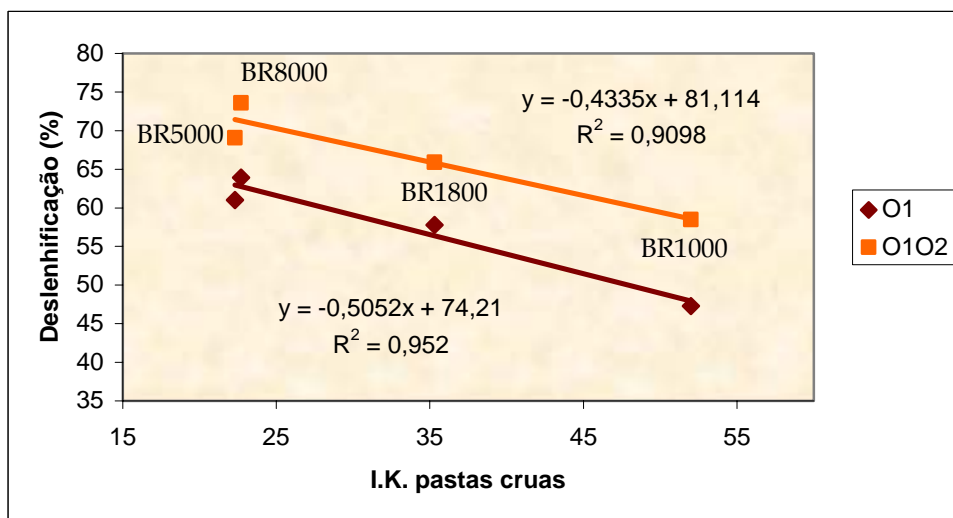


Figura III.164 - Correlação entre o teor de lenhina residual das pastas cruas determinado através do I.K. e a percentagem de deslenhificação alcançada nos estágios com oxigénio.

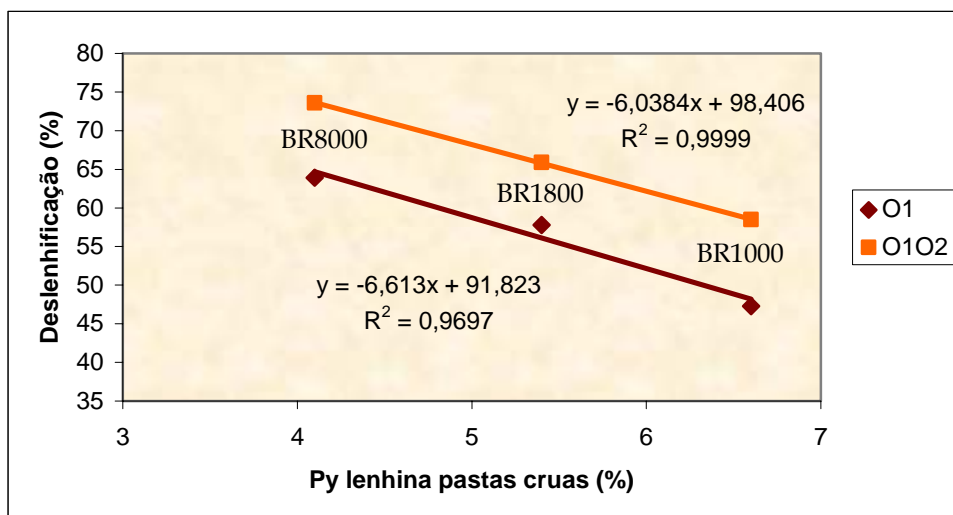


Figura III.165 - Correlação entre o teor de lenhina residual das pastas cruas e a percentagem de deslenhificação alcançada nos estágios com oxigênio.

Os níveis de deslenhificação alcançados também podem ser justificados pelas diferenças de qualidade e reactividade das várias lenhinas remanescentes. Pelos resultados do capítulo 3, o conteúdo em grupos hidroxilo fenólicos destas lenhinas é bastante similar, o que aponta para outros aspectos estruturais justificativos, como por exemplo a qualidade da lenhina. Esta característica, avaliada pelo rácio h/g determinado por pirólise analítica, parece correlacionar-se com a deslenhificação alcançada em ambos os estágios (figura III.166).

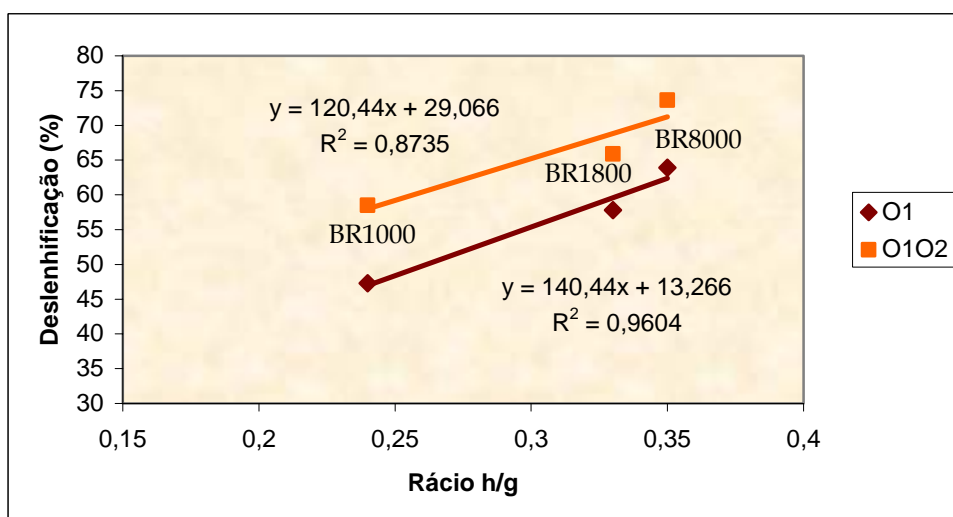


Figura III.166 - Correlações entre a percentagem de deslenhificação alcançada e a qualidade da lenhina avaliada pelo rácio h/g.

Pode ainda observar-se que o segundo estágio de oxigénio não provocou um grande incremento na deslenhificação, o que pode ter sido devido à temperatura a que se realizou o processo, abaixo dos 100°C (Asgari e Argyropoulos, 1997), ou ao facto deste estágio actuar, sobretudo, sobre fracções da lenhina residual de difícil acesso e remoção, designadas, por vezes, como lenhina de remoção lenta ou estagnante (Ala-Kaila e Reilama, 2001).

No que diz respeito à despolimerização da celulose, apresenta-se na figura III.167 a diminuição da viscosidade das pastas imposta pelo duplo estágio. Pode apreciar-se que a degradação da celulose é mais notória no primeiro estágio, embora o segundo acarrete ainda perdas consideráveis, entre 4 e 10%. A pasta crua de menor índice Kappa foi a que sofreu maior despolimerização no primeiro estágio, certamente, pelo facto das suas cadeias estarem mais intactas. A pasta produzida com o factor H usual na indústria, BR1800 apresentou a menor despolimerização, o que vem corroborar, de outro modo, a altura correcta para a interrupção do cozimento. A partir deste momento, constata-se ter ocorrido uma degradação superior, talvez pelo facto das cadeias de celulose daquelas pastas cruas possuírem, à partida, um baixo grau de polimerização. Por este motivo, as inevitáveis reacções de hidrólise alcalina e de *peeling* tiveram um efeito relativo mais acentuado, muito visível na pasta BR5000.

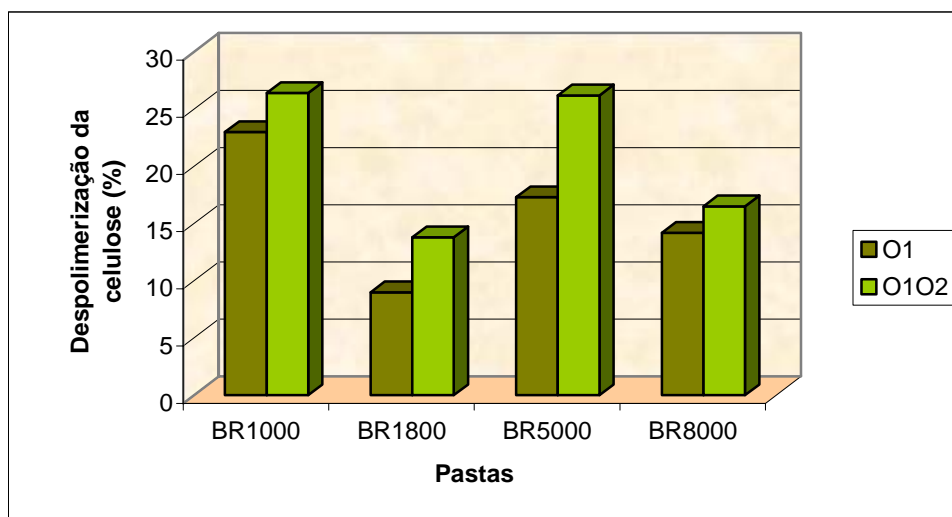


Figura III.167 - Despolimerização da celulose imposta pelo processo de deslenhificação com oxigénio.

A selectividade do processo calculou-se de acordo com a equação III.XIV, proposta por Ala-Kaila e colaboradores (2003):



$$S (\%) = 100 - (\Delta \text{ viscosidade} / \Delta \text{ índice Kappa})$$

Eq. III.XIV

Verifica-se na figura III.168 que o primeiro estágio é, de modo geral, mais selectivo do que o segundo, o que seria de esperar dado o incremento da degradação da celulose.

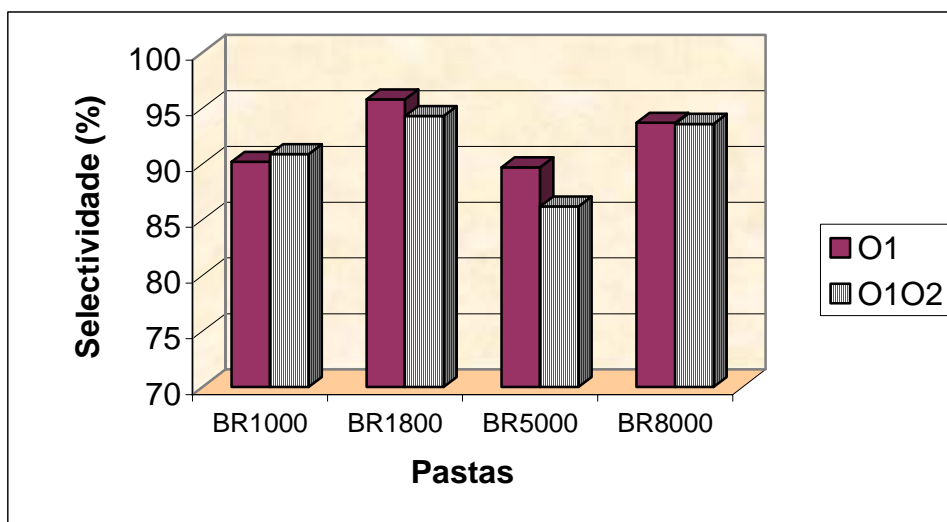


Figura III.168 - Selectividade do processo de deslenhificação com oxigénio.

Como o maior valor de selectividade foi atingido com a pasta BR1800, também através deste parâmetro se verifica ser esta a melhor altura para interromper o cozimento kraft e prolongar a deslenhificação através de um processo diferente que permitiu uma deslenhificação de 66%, com uma despolimerização da celulose de cerca de 14%, compatível com os dados da literatura (Rööst *et al.*, 1999).

A figura III.169 apresenta os incrementos de reflectância correspondentes aos dois estágios e pode verificar-se que as pastas cruas mais escuras, com factores H baixos ou muito altos, foram as que apresentaram os maiores incrementos. O primeiro estágio é o principal responsável pelo ganho de brancura, mas pode observar-se também que o segundo estágio promove a remoção de alguns grupos cromofóricos, incrementando o factor de reflectância de uma forma não negligenciável, corroborando resultados encontrados por outros autores (Flater *et al.*, 2002; Chirat *et al.*, 1999).

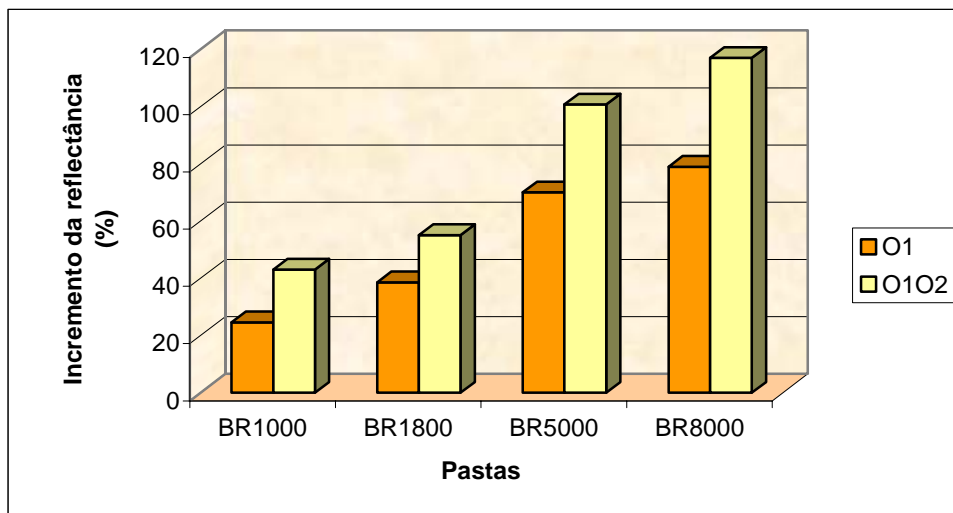


Figura III.169 - Incrementos do factor de reflectância das pastas durante o processo de deslenhificação com oxigénio.

### 5.3.3 - Deslenhificação com oxigénio das pastas produzidas pelos diferentes processos de cozimento

A influência do processo de cozimento foi avaliada usando as mesmas pastas referidas em III.5.2.3. As características principais das pastas cruas, e das pastas deslenhificadas com oxigénio no final de cada uma das etapas do estágio duplo encontram-se agrupadas na tabela III.LVII.

Verifica-se que os melhores resultados, em termos do grau de deslenhificação, foram obtidos com o cozimento NFTR, com também se pode observar na figura III.170. Este resultado (68,5%) pode dever-se a uma estrutura menos condensada da lenhina residual desta pasta, como foi mostrado anteriormente em III.4 (Baptista *et al.*, 2006b; Argyropoulos *et al.*, 1999; Argyropoulos e Liu, 2000). Por outro lado, a pasta obtida com a concentração máxima de surfactante, foi a que mostrou um comportamento mais fraco, de apenas 44,2% de incremento da deslenhificação após o duplo estágio, o que talvez se possa atribuir a uma lenhina residual menos reactiva, por possuir um conteúdo inferior de grupos hidroxilo fenólicos (*vide* III.4.7.5, tabela III.XLVII).

Tal como observado em III.5.3.2, o estágio O2 não aumentou significativamente a percentagem de deslenhificação.

Tabela III.LVII - Características das pastas cruas e após deslenhificação com oxigênio.

| Pastas |      | Índice Kappa | Viscosidade intrínseca (cm <sup>3</sup> /g) | Factor de reflectância (%) |
|--------|------|--------------|---|----------------------------|
| BR     | Crua | 35,3         | 942   | 25,4                       |
|        | O1   | 14,9         | 857   | 35,2                       |
|        | O1O2 | 12,6         | 812   | 39,4                       |
| NFTR   | Crua | 31,4         | 865   | 33,6                       |
|        | O1   | 12,4         | 665   | 38,1                       |
|        | O1O2 | 9,9          | 647   | 43,6                       |
| BRsur1 | Crua | 36,2         | 1042  | 25,5                       |
|        | O1   | 16,5         | 735   | 33,4                       |
|        | O1O2 | 13,8         | 728   | 38,6                       |
| BRsur2 | Crua | 32,8         | 940   | 27,6                       |
|        | O1   | 21,8         | 819   | 32,8                       |
|        | O1O2 | 18,3         | 742   | 33,3                       |
| BRps   | Crua | 29,6         | 990   | 29,2                       |
|        | O1   | 12,2         | 811   | 36,7                       |
|        | O1O2 | 10,1         | 756   | 43,0                       |
| I      | Crua | 34,0         | 1030  | 22,5                       |
|        | O1   | 16,0         | 807   | 29,3                       |
|        | O1O2 | 13,1         | 763   | 35,2                       |

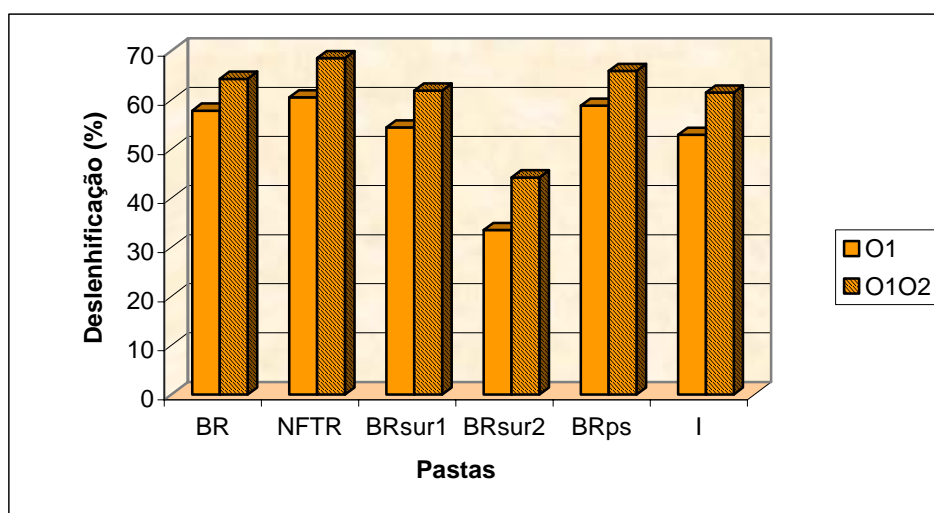


Figura III.170 - Deslenhificação alcançada no processo após o estágio O1 e após O1O2.

Relativamente à despolimerização da celulose imposta pelo processo (figura III.171), a melhor resposta foi obtida com a pasta de *Pinus pinaster* produzida de modo *batch* convencional (apenas 13,8% de decréscimo na viscosidade da pasta após O1O2).

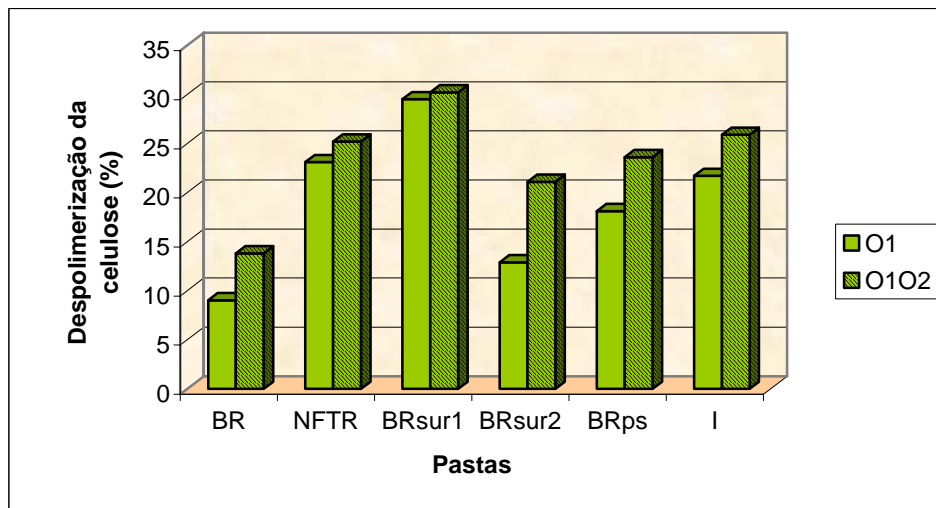


Figura III.171 - Despolimerização da celulose imposta pelo processo de deslenhificação com oxigénio.

Observou-se ainda que o estágio O2 afectou bastante a viscosidade das pastas, sobretudo no caso daquelas que sofreram um menor efeito de despolimerização no primeiro estágio. Este facto indica que o estágio O2 é responsável pela menor selectividade do processo global, como se pode ver na figura III.172.

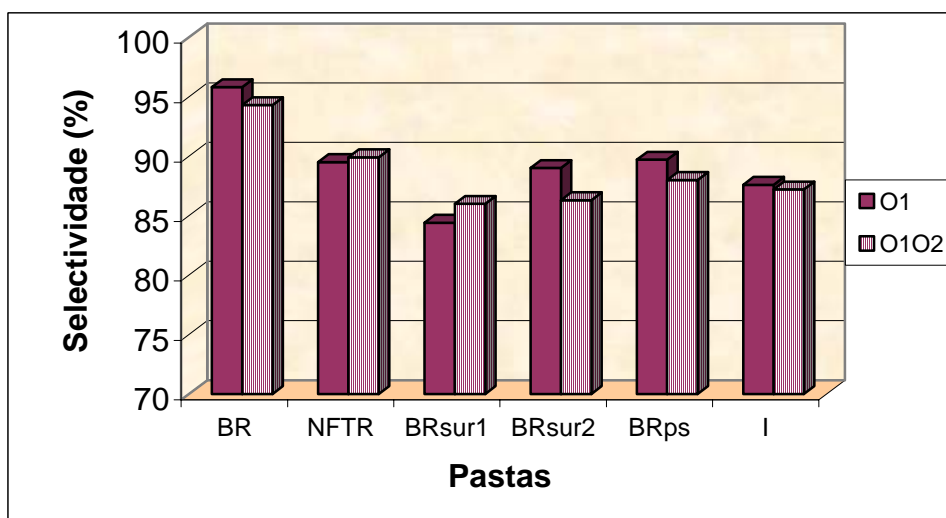


Figura III.172 - Selectividades parciais e globais do processo de deslenhificação com oxigénio.

Esta diminuição de selectividade é mais notória no caso das pastas produzidas em modo descontínuo, independentemente da espécie de *Pinus* utilizada.

Em termos de selectividade do processo verifica-se que a pasta de pinheiro bravo apresenta os melhores resultados, em ambos os estágios.

No que concerne ao factor de reflectância (figura III.173), verifica-se que no estágio O1, também a pasta *batch* de pinheiro bravo sofreu o maior incremento (38,6%).

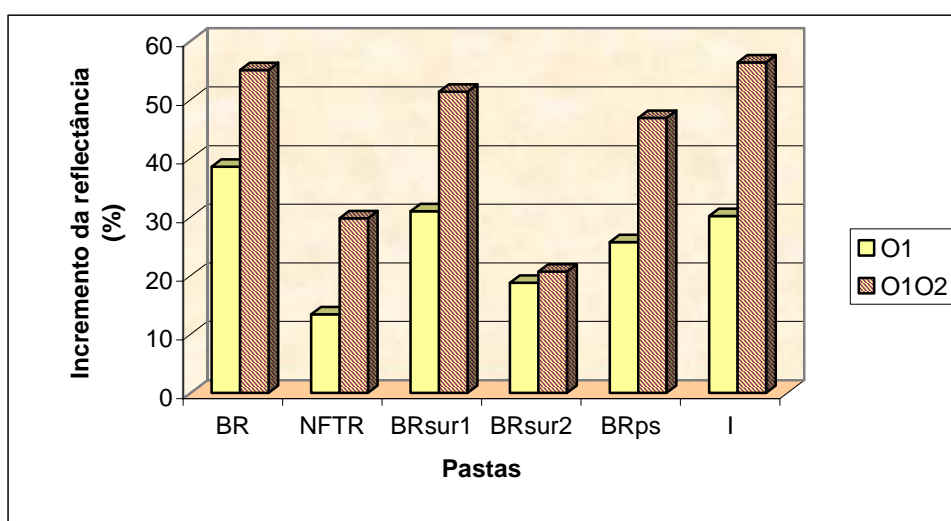


Figura III.173 - Incremento do factor de reflectância pelo processo de deslenhificação com oxigénio.

No estágio O2 essa tendência não se verificou tão francamente, ficando a pasta BR ligeiramente aquém da pasta industrial. No entanto, globalmente nos dois estágios, as pastas laboratorial *batch* e industrial apresentam os melhores incrementos, respectivamente de 55,1 e 56,4%.

O uso de surfactantes não teve efeito positivo no incremento da reflectância nos estágios com oxigénio, o que se tornou ainda mais notório quando se usou a concentração mais elevada de surfactante.

Ao compararmos o aumento da reflectância das pastas de pinheiro bravo e de pinheiro silvestre, verificou-se que o pinheiro bravo nacional apresentou um comportamento superior, o que deve ser devido ao facto de possuir, à partida, uma reflectância mais baixa.

## 5.4 - Branqueamento da pasta industrial de *Pinus pinaster* com sequências de branqueamento completas

### 5.4.1 - Ensaaios à escala laboratorial

Realizaram-se as duas sequências de branqueamento DEDED e QPZ(EP) na pasta que tinha sido submetida ao estágio duplo de deslenhificação com oxigénio nas condições do ensaio C, segundo o descrito em II.4.3. Foi efectuada a caracterização das pastas no que concerne ao índice Kappa, viscosidade intrínseca e grau de brancura ISO, após cada estágio ao longo dos dois processos de branqueamento. Como o valor do grau de brancura obtido para a sequência TCF não ultrapassava os 80% ISO, decidiu-se levar a efeito um estágio final de dióxido de cloro para elevar o grau de brancura para níveis mais adequados, tendo-se utilizado os princípios do branqueamento ECF-*light* (Costa *et al.*, 2004; Pessotti *et al.*, 2000; Colodette *et al.*, 1999). Os resultados globais obtidos estão descritos na tabela III.LVIII.

Tabela III.LVIII – Caracterização das pastas branqueadas obtidas.

| Parâmetros                       | Pasta crua | Pasta ECF | Pasta TCF | Pasta ECF<br>“light” |
|----------------------------------|------------|-----------|-----------|----------------------|
| Grau de brancura (%)             | 22,43      | 84,01     | 77,62     | 83,67                |
| Viscosidade (cm <sup>3</sup> /g) | 1125       | 770       | 552       | 528                  |

Verifica-se que a sequência ECF conduziu ao maior incremento do grau de brancura e à menor perda de viscosidade, sendo considerada, por isso, a mais favorável. A sequência TCF por si só não permite alcançar um bom nível de brancura, sendo a que mais penaliza a qualidade dos polissacáridos das fibras. Por esta razão, não pode considerar-se uma boa opção em termos de eficácia. A sequência ECF-*light* permitiu resolver o problema do fraco grau de brancura da pasta TCF sem originar grande degradação da qualidade das fibras.

Nas figuras III.174 e III.175 apresenta-se a evolução do grau de brancura e da viscosidade da pasta ao longo das sequências ensaiadas.

Na figura III.174 verifica-se que a viscosidade da pasta sofreu uma diminuição mais acentuada durante a deslenhificação com oxigénio, do que propriamente durante o resto do branqueamento ECF, o que seria de esperar devido à selectividade típica do dióxido de cloro (Liitiä *et al.*, 2004; Vantorim *et al.*, 2004; Alén, 2000).

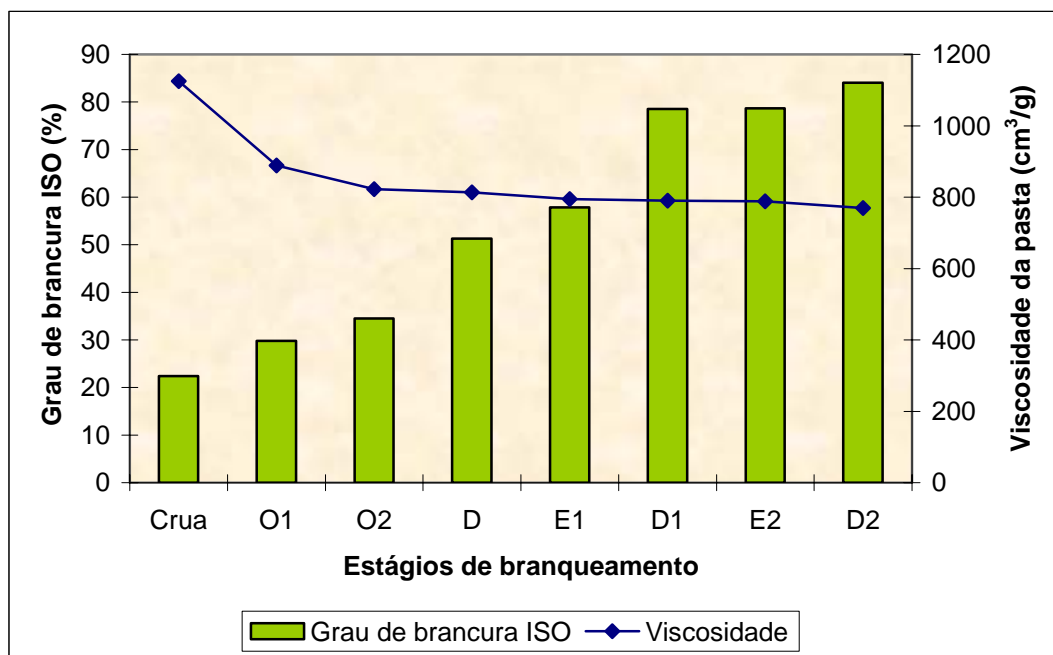


Figura III.174 - Evolução do grau de brançura e da viscosidade ao longo do branqueamento ECF.

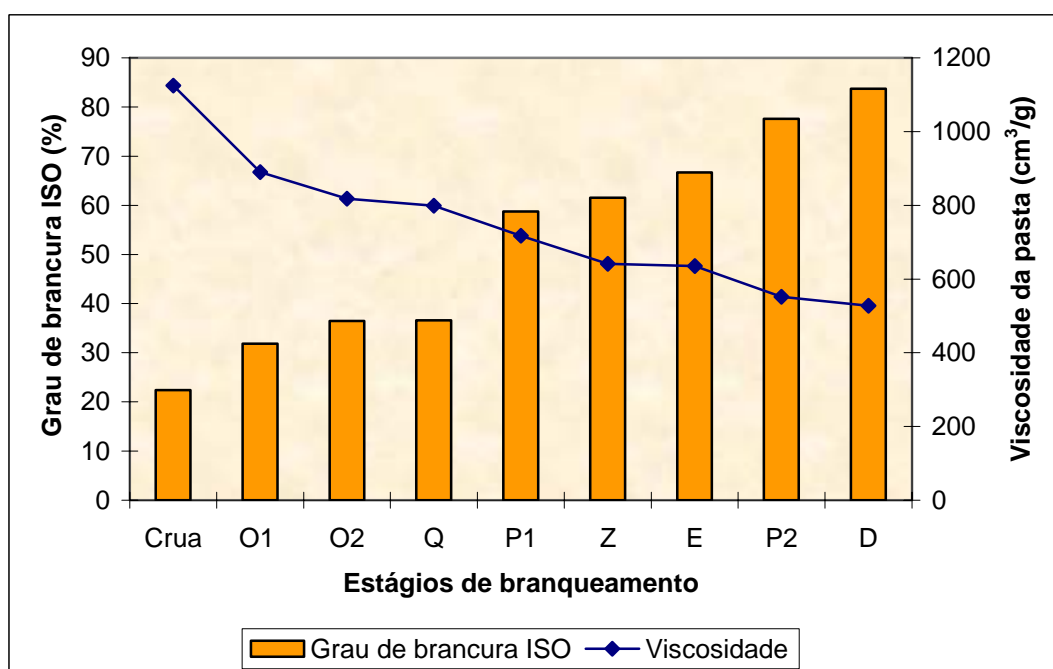


Figura III.175 - Evolução do grau de brançura e da viscosidade ao longo dos branqueamentos TCF e ECF-light.

O incremento da brancura foi sobretudo notório nas duas primeiras fases de ataque com o dióxido de cloro no branqueamento ECF e nas duas fases de peróxido de hidrogénio, no branqueamento TCF. No branqueamento TCF notou-se uma diminuição muito acentuada da viscosidade da pasta imposta pelas duas fases com peróxido de hidrogénio e pela fase com ozono. O último estágio de dióxido de cloro não acarreta assinalável perda de viscosidade. Estes resultados estão de acordo com a bibliografia no que diz respeito à especificidade de actuação destes três reagentes de branqueamento (Van Lierop *et al.*, 2000; Colodette *et al.*, 1999; Lachenal, 1996). No que concerne ao grau de brancura verifica-se a existência de um aumento significativo sobretudo nas fases com peróxido de hidrogénio, comprovando-se, deste modo, a sua acção efectiva como agente de desenvolvimento da brancura (Gullichsen, 2000b). Os incrementos do grau de brancura são mais visíveis na figura III.176, onde se destaca a evolução associada a cada estágio em particular.

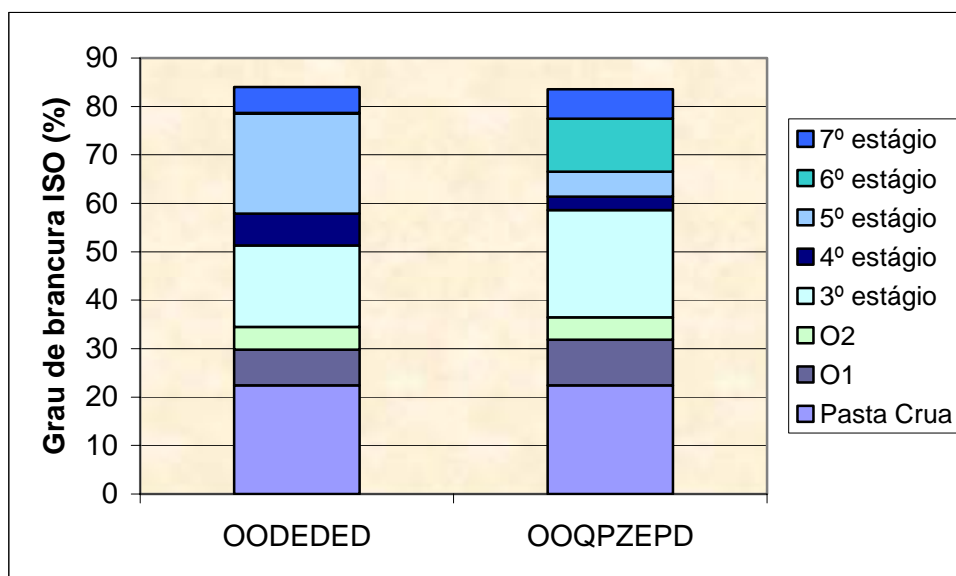


Figura III.176 - Comparação dos incrementos de brancura ocorridos nas diferentes fases dos processos de branqueamento realizados. Para a realização deste gráfico não se considerou o estágio de queelação do branqueamento ECF-*light*.

Nas tabelas III.LIX e III.LX apresentam-se os resultados referentes aos consumos de reagentes em cada um dos estágios, nos vários branqueamentos.



Tabela III.LIX – Consumos no branqueamento ECF.

| <b>Estágios</b> | <b>Carga adicionada (%)</b> | <b>Carga residual (%)</b> | <b>Consumo (%)</b> |
|-----------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------|
| O1              | 3                           | 0,79                      | 74                 |
| O2              | 2,8                         | 1,95                      | 30                 |
| D0              | 3,1                         | 0                         | 100                |
| E1              | 1,8                         | 0,9                       | 50                 |
| D1              | 1,8                         | 0,03                      | 98                 |
| E2              | 1                           | 0,57                      | 43                 |
| D2              | 0,8                         | 0                         | 100                |

Tabela III.LX – Consumos no branqueamento ECF-light.

| <b>Estágios</b> | <b>Carga adicionada (%)</b> | <b>Carga residual (%)</b> | <b>Consumo (%)</b> |
|-----------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------|
| O1              | 3                           | 0,79                      | 74                 |
| O2              | 2,8                         | 1,95                      | 30                 |
| P1              | 3                           | 0                         | 100                |
| Z               | 0,61                        | 0,14                      | 77                 |
| E               | 1                           | 0,41                      | 59                 |
| P2              | 3                           | 0,96                      | 68                 |
| D               | 1,3                         | 0                         | 100                |

Através destes resultados é possível observar que nas etapas de dióxido de cloro o consumo foi praticamente total, o que só teve paralelo na primeira fase de peróxido de hidrogénio. Pode, pois, inferir-se que talvez fosse possível incrementar a carga química adicionada de modo a otimizar a reacção de oxidação da lenhina. Na segunda fase de peróxido de hidrogénio, uma vez que o consumo não ultrapassou os 68%, parece que este reagente foi adicionado em excesso, não existindo substrato suficiente ou condições adequadas para a reacção consumir totalmente aquele reagente. Utilizando os consumos de dióxido de cloro referidos na tabela III.LIX calculou-se o consumo total de cloro em 57 kg/t de pasta.

## 5.4.2 – Ensaio à escala piloto

### 5.4.2.1 – Deslenhificação piloto com oxigénio

Foi usada como matéria-prima uma pasta kraft crua de *Pinus pinaster* cedida pela Portucel Tejo, com as seguintes características:

- índice Kappa de 32,4
- grau de brancura de 20,4% ISO
- viscosidade de 1159,5 cm<sup>3</sup>/g
- DP=1770.

Os ensaios foram realizados nas instalações do CTP conforme descrito em II.4.3.2. As condições utilizadas constam da tabela II.XVII do mesmo sub-capítulo. O tratamento com oxigénio foi realizado para 2 lotes distintos da mesma pasta, posteriormente misturados de forma a produzir quantidade suficiente de material para a realização das sequências de branqueamento completas. Os resultados obtidos nesta etapa apresentam-se na tabela III.LXI.

Tabela III.LXI – Resultados da deslenhificação com oxigénio efectuada no reactor piloto.

| Estágio | Resultados                       |        |        |
|---------|----------------------------------|--------|--------|
|         | Parâmetros                       | Lote 1 | Lote 2 |
| O1      | pH inicial                       | 11,2   | 11,2   |
|         | pH final                         | 10,6   | 10,2   |
|         | Índice Kappa                     | 15,1   | 15,6   |
|         | Grau de brancura ISO (%)         | 26,7   | 26,7   |
|         | Viscosidade (cm <sup>3</sup> /g) | 1004   | -      |
|         | Grau de polimerização            | 1510   | -      |
| O2      | pH inicial                       | 11,5   | 11,7   |
|         | pH final                         | 11,5   | 11,3   |
|         | Índice Kappa                     | 11,3   | 11,1   |
|         | Grau de brancura ISO (%)         | 30,4   | 30,4   |
|         | Viscosidade (cm <sup>3</sup> /g) | 962    | -      |
|         | Grau de polimerização            | 1440   | -      |

A pasta final O1O2 apresentava as seguintes características:

- índice Kappa de 11,4
- grau de brancura de 30,5% ISO
- viscosidade de 932cm<sup>3</sup>/g
- DP=1390.

Na figura III.177 pode observar-se a taxa de deslenhificação obtida no 1º e 2º estágios de oxigénio (O1 e O2) e ainda a deslenhificação global alcançada (O1O2).

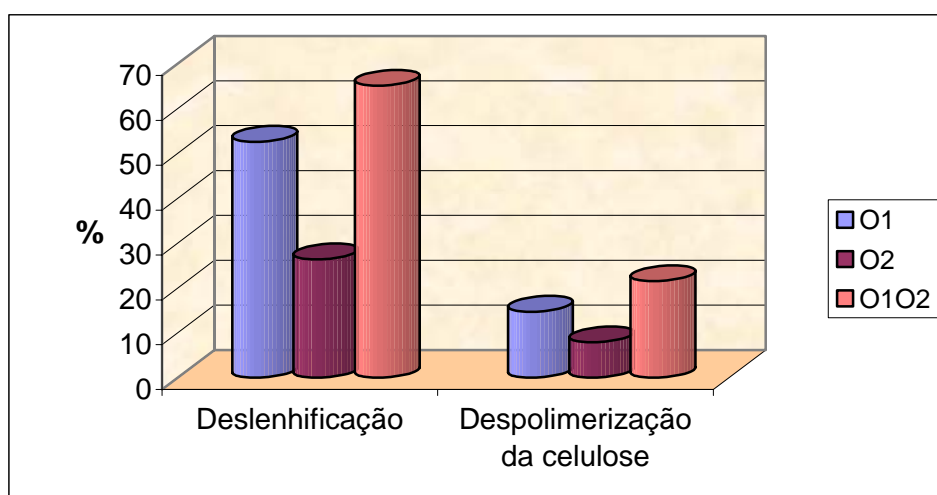


Figura III.177 - Índices de deslenhificação e despolimerização da celulose obtidos nos estágios de oxigénio.

A taxa de deslenhificação atingida no 1º estágio (52,6%) é idêntica à obtida para outras resinosas com condições de reacção semelhantes (Akim *et al.*, 2001; Fuhrmann *et al.*, 1996; Li *et al.*, 1996). Pode observar-se que apesar das condições de reacção usadas nos estágios O1 e O2 não serem muito diferentes, a deslenhificação obtida no estágio O2 é cerca de metade da conseguida em O1, o que pode ser atribuído ao menor teor de lenhina à entrada de O2, a alterações na estrutura química da lenhina e, ainda, a uma menor acessibilidade desta. Tal como em O1, o valor de 65,1% obtido na deslenhificação global assemelha-se a outros resultados da literatura (Póvoas *et al.*, 2004; Akim *et al.*, 2001; Dahllöf, 1998; Fuhrmann *et al.*, 1996; Li *et al.*, 1996). Em termos do grau de brancura obteve-se um incremento de 49,5% relativamente à pasta crua, compatível com valores de 47,9% relatados por Annergren e colaboradores (1995).

Na figura III.178 mostra-se a selectividade desta etapa múltipla de deslenhificação com oxigénio. Foi realizada uma comparação entre a selectividade desta etapa e os dados de uma deslenhificação O1O2 de *Pinus sylvestris* obtidos da literatura (Li et al., 1996) e ainda com uma sequência DE aplicada directamente sobre uma pasta crua de pinho nacional (I.K. = 34, DP = 1553, D = 8,5% cloro activo, E = 4,25% NaOH).

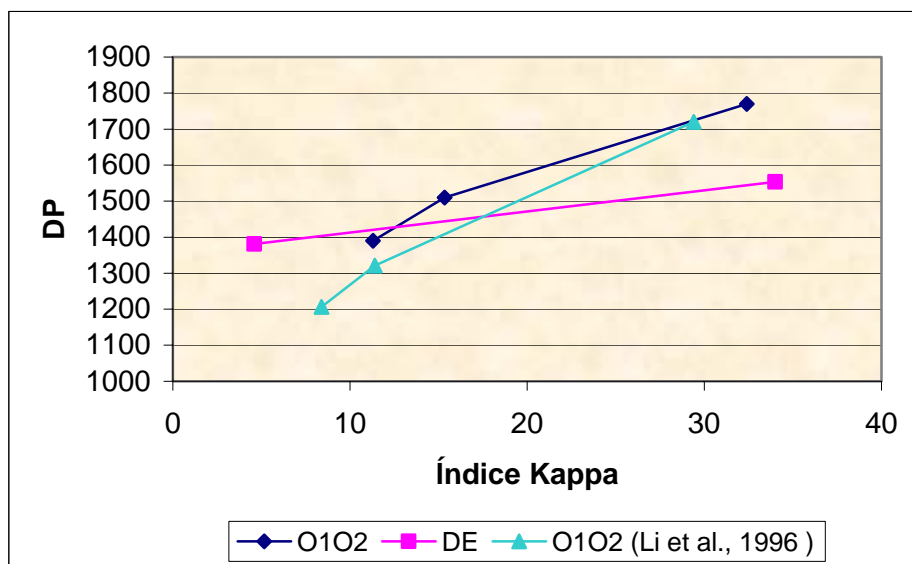


Figura III.1786 - Selectividade das deslenhificações com oxigénio e de uma sequência DE.

Verifica-se que a selectividade obtida com o *Pinus pinaster* foi relativamente superior à obtida com o *Pinus sylvestris*. Por outro lado, ao comparar a deslenhificação com oxigénio com a sequência DE, observou-se que o dióxido de cloro proporcionou uma melhor selectividade, como seria de esperar.

#### 5.4.2.2 - Sequências de branqueamento ECF, TCF e ECF-light

Os resultados obtidos nas sequências realizadas estão compilados na tabela III.LXII.

Tabela III.LXII – Resultados dos branqueamentos.

| Sequência DEDED       |                          |                                  |                                  | Sequência QPZ(EP)D       |                                     |                        |            |            |      |
|-----------------------|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|------------------------|------------|------------|------|
| Estágio               | Resultados               |                                  |                                  | Estágio                  | Resultados                          |                        |            |            |      |
| D0                    | pH final                 | 2,2                              |                                  | Q                        | pH final                            | 7,3                    |            |            |      |
|                       | ClO <sub>2</sub> (%) *   | 3,16                             |                                  |                          | Índice Kappa                        | 11,2                   |            |            |      |
|                       | Grau de brancura ISO (%) | 54,4                             |                                  |                          | Grau de brancura ISO (%)            | 32,8                   |            |            |      |
| E1                    | pH final                 | 11,8                             |                                  | P1                       | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%) * | pH                     | B. ISO (%) |            |      |
|                       | Índice Kappa             | 2,06                             |                                  |                          | T0'                                 | 0,42                   | 11         | 32,8       |      |
|                       | Grau de brancura ISO (%) | 55,9                             |                                  |                          | T30'                                | 1,26                   | 10,7       | 49,6       |      |
| D1                    | ClO <sub>2</sub> (%) *   | pH                               | B. ISO (%)                       |                          | T60'                                | 1,38                   | 10,8       | 52,3       |      |
|                       | T30'                     | 1,38                             | 4,1                              |                          | 80,8                                | T120'                  | 1,55       | 10,7       | 56,1 |
|                       | T60'                     | 1,48                             | 3,7                              |                          | 82                                  | T150'                  | 1,66       | 10,7       | 57,5 |
|                       | T90'                     | 1,53                             | 3,5                              |                          | 82,8                                | T180'                  | 1,69       | 10,6       | 57,5 |
|                       | T120'                    | 1,56                             | 3,5                              | 83,1                     | Índice Kappa                        | 7,1                    |            |            |      |
|                       | T150'                    | 1,53                             | 3,3                              | 83,7                     | Z                                   | pH final               | 3,4        |            |      |
| T180'                 | 1,53                     | 3,3                              | 83,1                             | O3 (%)                   |                                     | 0,3                    |            |            |      |
| E2                    | pH final                 | 12,0                             |                                  | Índice Kappa             |                                     | 3,2                    |            |            |      |
|                       | Grau de brancura ISO (%) | 78,7                             |                                  | Grau de brancura ISO (%) | 64,6                                |                        |            |            |      |
| D2                    | ClO <sub>2</sub> (%) *   | pH                               | B. ISO (%)                       | EP2                      | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%) * | pH                     | B. ISO (%) |            |      |
|                       | T30'                     | 0,48                             | 7,0                              |                          | 85,0                                | T0'                    | 0,52       | 11         | 64,6 |
|                       | T60'                     | 0,51                             | 6,9                              |                          | 85,4                                | T30'                   | 1,34       | 10,8       | 75,7 |
|                       | T90'                     | 0,52                             | 6,8                              |                          | 85,2                                | T60'                   | 1,46       | 10,8       | 76,8 |
|                       | T120'                    | 0,52                             | 6,8                              |                          | 87,5                                | T120'                  | 1,68       | 10,8       | 79,4 |
|                       | T150'                    | 0,58                             | 6,6                              |                          | 87,7                                | T180'                  | 1,87       | 10,7       | 80,0 |
|                       | T180'                    | 0,58                             | 6,6                              | 88,1                     | D                                   | ClO <sub>2</sub> (%) * | pH         | B. ISO (%) |      |
|                       | Grau de Polimerização    | 1140                             |                                  | T30'                     |                                     | 1,08                   | 4,6        | 85,0       |      |
|                       |                          | Viscosidade (cm <sup>3</sup> /g) | 778,5                            |                          |                                     | T60'                   | 1,16       | 4          | 87,0 |
|                       | T90'                     |                                  | 1,18                             | 4                        |                                     | 87,8                   | T120'      | 1,24       | 4,2  |
| Grau de Polimerização | 1080                     |                                  | Viscosidade (cm <sup>3</sup> /g) | 741,5                    |                                     |                        |            |            |      |

\* Expresso como cloro activo

Pela análise destes resultados verifica-se que o grau de brancura obtido pela sequência ECF atingiu o objectivo proposto, sendo possível a utilização desta pasta para produção integrada. Verifica-se também que o grau de brancura final atingido pela sequência TCF nas condições utilizadas ficou limitado a 80,0% ISO, sendo ultrapassado apenas pela utilização do estágio final de dióxido de cloro, que permitiu alcançar o nível de brancura pretendido. É de realçar que o grau de polimerização final da celulose é semelhante nas duas pastas (1140 e 1080, respectivamente para as sequências ECF e ECF-light). Este facto mostra que a carga do ozono aplicada (0,3%) não degradou demasiado a celulose, podendo, eventualmente, ser aumentada para 0,5%, o que conduziria a um índice Kappa menor e a um nível de brancura superior.

Na figura III.179 pode observar-se a evolução do grau de brancura ao longo das três sequências completas testadas, verificando-se que as sequências em que se usou dióxido de cloro originam pastas com níveis de brancura da ordem dos 90% ISO.

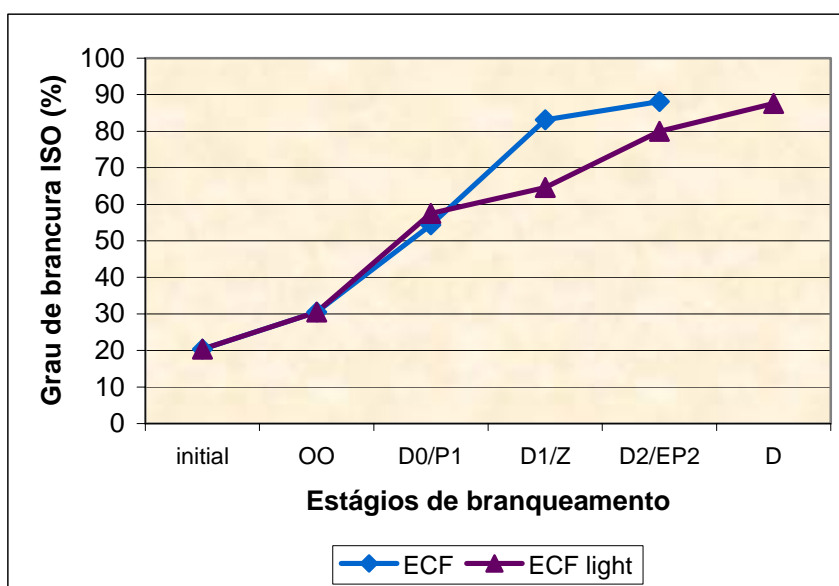


Figura III.179 - Evolução do grau de brancura ao longo dos branqueamentos.

Na sequência ECF-light os incrementos mais significativos do grau de brancura ocorreram nos estágios P1 e EP2; o grau de brancura após P1 é semelhante a valores encontrados na literatura para pastas kraft de resinosas (Soria, 2004); o último estágio D possibilitou a passagem de um grau de brancura de 80% ISO (Pasta TCF) para 88% ISO, atingindo-se deste modo o nível de brancura desenvolvido pela sequência ECF. Este

resultado final foi obtido com um consumo de dióxido de cloro de 4,9 kg/t, enquanto que o consumo total de dióxido de cloro na sequência ECF foi de 21,9 kg/t, o que se reflectiu nas cargas poluentes geradas por cada sequência.

As selectividades destas sequências foram semelhantes, como se pode inferir da figura III.180.

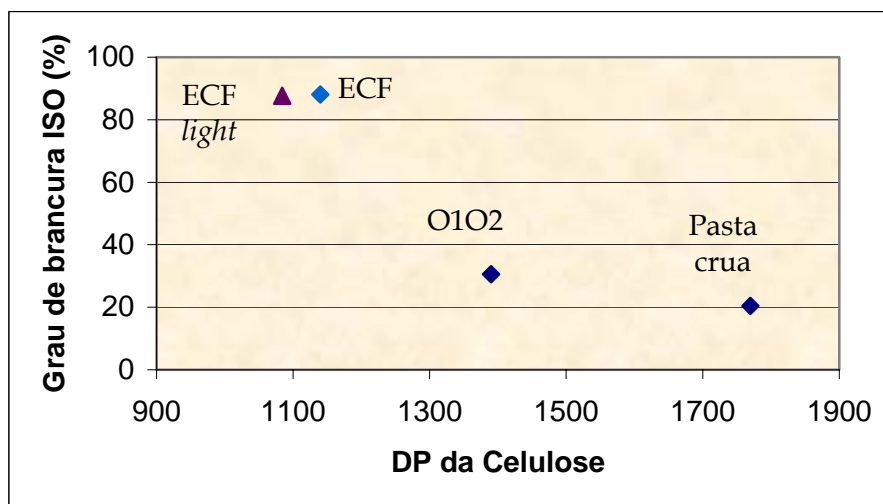


Figura III.180 – Selectividade das diferentes sequências de branqueamento.

Durante a realização dos branqueamentos foram feitas algumas amostragens de suspensão para seguir a cinética dos diferentes estágios. A título de exemplo, as figuras III.181 a III.184 mostram a evolução do consumo de dióxido de cloro e de peróxido de hidrogénio e do grau de brancura ao longo do tempo para os estágios D1 e P1. No caso do dióxido de cloro, os gráficos das figuras III.181 e III.182 evidenciam que a cinética de desenvolvimento da brancura é elevada até aos 30 minutos, assumindo valores muito baixos após este período, o que parece mostrar não haver necessidade de operar com tempos de retenção muito elevados. No caso do peróxido de hidrogénio parece haver necessidade de tempos de retenção superiores, como se mostra nas figuras III.183 e III.184.

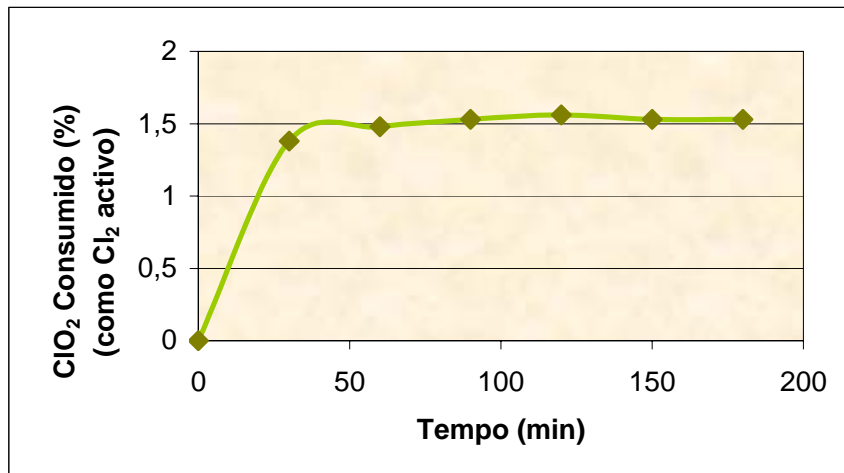


Figura III.181 - Evolução do consumo de ClO<sub>2</sub> ao longo do estágio D1.

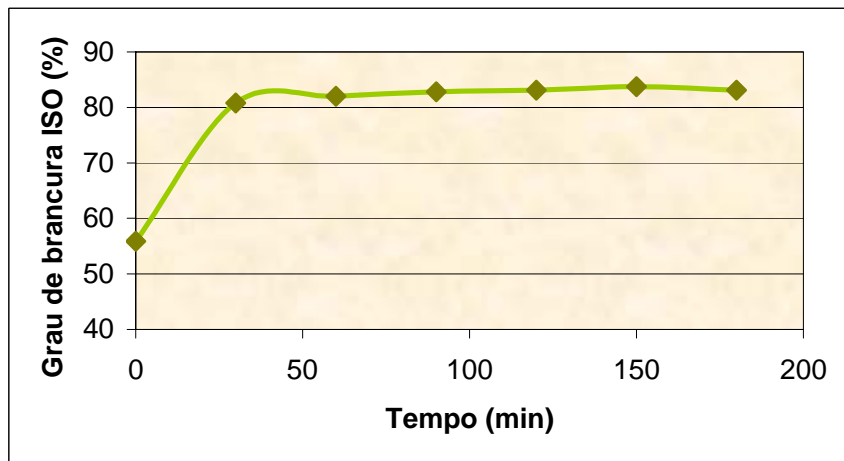


Figura III.182 - Evolução do grau de brançura ao longo do estágio D1.

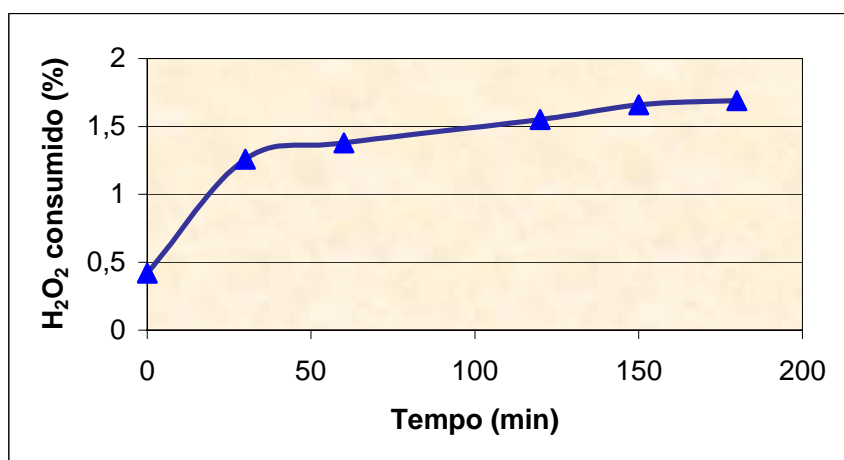


Figura III.183 - Evolução do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao longo do estágio P1.



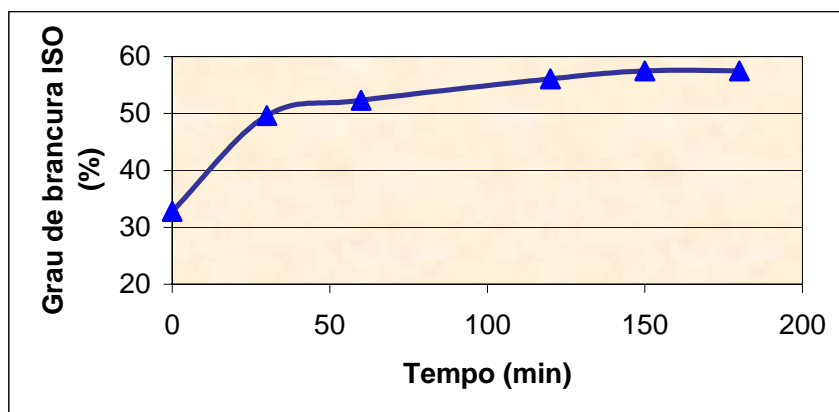


Figura III.184 - Evolução do grau de brancura ao longo do estágio P1.

O consumo de peróxido de hidrogénio foi cerca de 60,0% em ambos os estágios P, considerando-se um consumo normal, o que indica que o conteúdo da pasta em iões metálicos não afectou estas fases de oxidação.

A determinação do teor de metais foi realizada na pasta crua, após o primeiro e o segundo estágios de oxigénio e após o estágio de quelação que precedeu o estágio P1. Os resultados destas análises apresentam-se na tabela III.LXIII. Estes resultados mostram que a pasta industrial utilizada como matéria-prima possuía um conteúdo adequado de iões metálicos. O incremento deste conteúdo após o estágio O1 pode dever-se ao equipamento ou à água de lavagem utilizados, devido ao reinício da planta piloto após um período longo de inactividade, apesar da intensiva lavagem a que foi submetida. Todavia, estes teores não puderam considerar-se críticos, de tal modo que, após o estágio Q, os conteúdos de ferro, manganês e cobre eram muito baixos, não se tornando prejudicial ao desenvolvimento dos estágios peróxido.

Tabela III.LXIII - Análise do teor de metais na pasta (mg/kg).

| Metais | Pasta crua | O1   | O2   | Q    |
|--------|------------|------|------|------|
| Fe     | 24         | 65   | 21   | 21   |
| Mn     | 32         | 49   | 19   | 13   |
| Cu     | 0,5        | 1,1  | 0,3  | 0,1  |
| Mg     | 570        | 1660 | 1070 | 484  |
| Ca     | 2320       | 7155 | 4373 | 3087 |

### 5.4.2.3 – Caracterização das pastas branqueadas

#### 5.4.2.3.1 – Análises químicas

As pastas branqueadas foram submetidas a extracção sólido-líquido com diclorometano para avaliar o conteúdo de *pitch* após o branqueamento. Os resultados encontrados foram de 0,06% e 0,05%, respectivamente para as pastas ECF e ECF-*light*, pelo que se consideraram idênticas em termos de conteúdo em extractáveis.

#### 5.4.2.3.2 – Análises físico-mecânicas

As pastas obtidas pelos dois processos de branqueamento foram refinadas num moínho PFI, tendo-se determinado um conjunto clássico de características físico-mecânicas a dois níveis de refinação (25 e 35 °SR). Os resultados obtidos encontram-se agrupados na tabela III.LXIV.

A análise do desenvolvimento do grau de refinação para cada pasta evidencia uma maior refinabilidade da pasta ECF-*light*, como demonstrado por Dahllöf (1998) para sequências TCF, na medida em que tendo sido submetidas ambas ao mesmo número de revoluções no PFI, esta pasta apresentou valores de 26 e 38 °SR contra 25 e 34 °SR para a pasta ECF.

Tabela III.LXIV – Propriedades físico-mecânicas das pastas branqueadas.

| Propriedades                                  | Sequência ECF |       | Sequência ECF- <i>light</i> |       |
|---|---------------|-------|-----------------------------|-------|
|   | 25            | 34    | 26                          | 38    |
| Grau de Refinação (°SR)                       |               |       |                             |       |
| Gramagem (g/m <sup>2</sup> )                  | 81,6          | 80,8  | 83,9                        | 78,6  |
| Volume específico (cm <sup>3</sup> /g)        | 1,34          | 1,27  | 1,35                        | 1,31  |
| Resistência à tracção (kN/m)                  | 4,94          | 5,59  | 4,81                        | 4,95  |
| Índice de tracção (Nm/g)                      | 60,6          | 69,2  | 57,4                        | 62,9  |
| Comprimento de ruptura (km)                   | 6,18          | 7,06  | 5,85                        | 6,42  |
| Alongamento (%)                               | 4,7           | 4,4   | 4,5                         | 4,5   |
| Índice de rebentamento (kPam <sup>2</sup> /g) | 4,77          | 5,53  | 4,82                        | 4,97  |
| Índice de rasgamento (mNm <sup>2</sup> /g)    | 14,99         | 13,34 | 15,08                       | 13,26 |
| Opacidade (%)                                 | 73,4          | 71,7  | 75,2                        | 72,7  |

Os resultados das propriedades físico-mecânicas mostram que, de um modo geral, as duas pastas exibem um comportamento semelhante, notando-se uma ligeira diminuição nos índices de tracção e de rebentamento na pasta ECF-*light* (figura III.185), compatível com os valores de graus de polimerização determinados nestas pastas. Apesar das diferenças encontradas, pode considerar-se que a sequência ECF-*light* não provocou uma degradação significativa nas propriedades mecânicas da pasta.

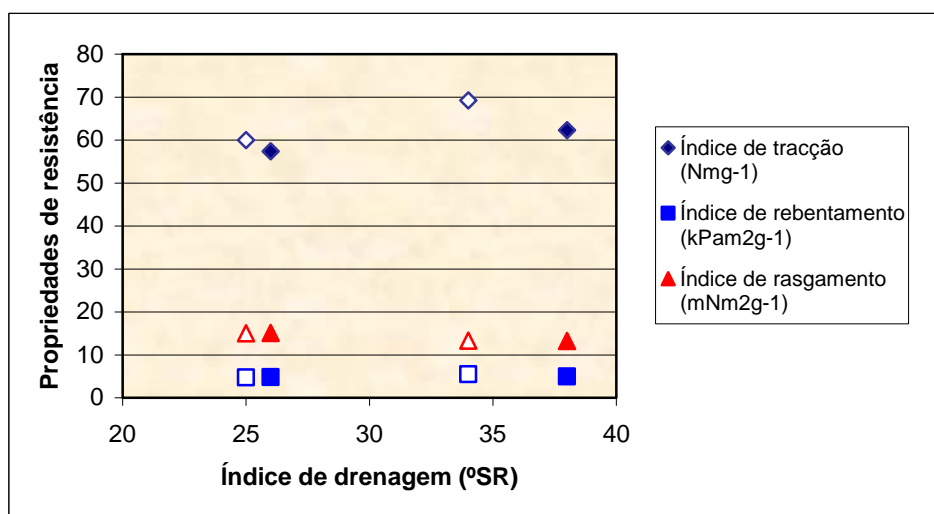


Figura III.185 - Propriedades mecânicas das pastas. Representação das séries: símbolos vazios - pasta ECF; símbolos a cheio - pasta ECF-*light*.

A estabilidade da brancura foi testada nas pastas finais, tendo-se provocado o envelhecimento através de diferentes períodos de exposições à luz e à temperatura. Foram avaliadas as perdas do grau de brancura de acordo com o descrito em II.4.3.2.2. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela III.LXV.

Verificou-se que as duas pastas apresentaram um ligeiro incremento de brancura após alguns dias. Assim, nos ensaios de envelhecimento da pasta ECF, detectaram-se valores entre 88,3 e 88,6%, contrapondo o valor de 88,1% medido logo após o branqueamento. No caso da pasta ECF-*light*, esta diferença foi mais pronunciada, porquanto a medição do grau de brancura das várias amostras para os testes de estabilidade mostrou valores no intervalo entre 87,4 e 88,3%, em vez do valor de 87,6% medido logo após a finalização do processo de branqueamento.

Tabela III.LXV - Variação do grau de brancura (% ISO) por exposição à luz e ao calor.

| Exposição à luz         |           |        |                  |       |        |                  |     |
|-------------------------|-----------|--------|------------------|-------|--------|------------------|-----|
| Pasta                   | 0 min     | 30 min | Perda 30 min (%) | 0 min | 60 min | Perda 60 min (%) |     |
| ECF                     | 88,5      | 82,7   | 6,6              | 88,3  | 81,7   | 7,6              |     |
| ECF-light               | 88,1      | 83,4   | 5,3              | 87,4  | 82,1   | 6,1              |     |
| Exposição à temperatura |           |        |                  |       |        |                  |     |
| Pasta                   | 0 h       | 24 h   | Perda 24 h (%)   | 0 h   | 48 h   | Perda 48 h (%)   |     |
| ECF                     | A1        | 88,5   | 83,6             | 5,5   | 88,5   | 80,9             | 7,6 |
|                         | A2        | 88,6   | 83,5             | 5,7   | 88,6   | 80,7             | 7,9 |
|                         | $\bar{M}$ |        |                  | 5,6   |        |                  | 7,7 |
| ECF-light               | A1        | 88,3   | 84,5             | 4,2   | 88,3   | 82,1             | 7,2 |
|                         | A2        | 88,4   | 84,9             | 4,1   | 88,4   | 82,5             | 6,7 |
|                         | $\bar{M}$ |        |                  | 4,2   |        |                  | 6,8 |

A partir dos valores da tabela calculou-se o *PC number* de cada pasta. Este índice correlaciona-se com a quantidade de grupos cromóforos gerados durante as exposições à luz e ao calor. Os resultados apresentam-se no gráfico da figura III.186.

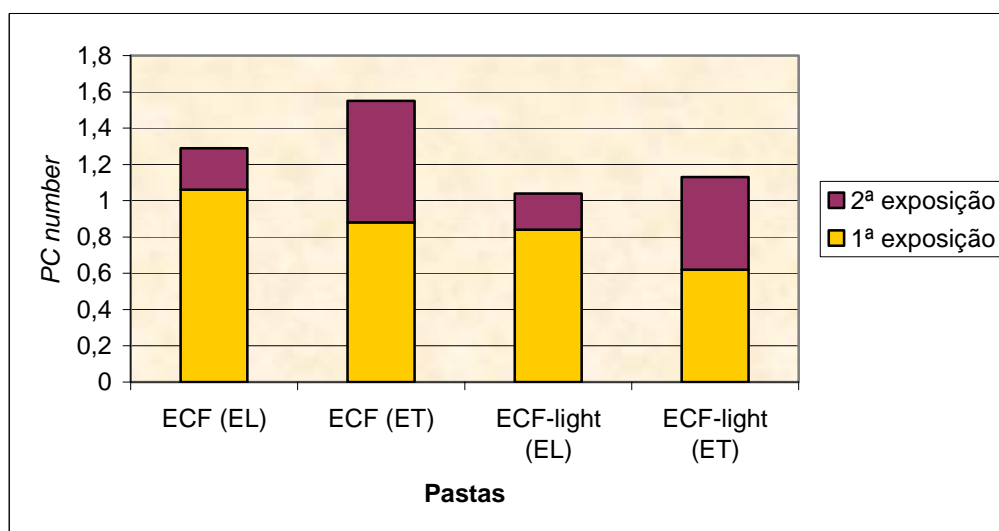


Figura III.186 - *PC number* para as pastas após 30 e 60 min de exposição à luz (EL) e após 24 e 48h de exposição à temperatura (ET).

Verificou-se que a pasta ECF-*light* apresentou um *PC number* inferior ao da pasta ECF. De modo geral, as pastas TCF são mais sensíveis a estes tipos de envelhecimento (Fletcher e Connell, 1997), mas a pasta ECF-*light* não se comportou do mesmo modo, o que provavelmente se deve à estabilização da brancura proporcionada pelo estágio D final, inexistente nas sequências TCF puras. Este facto sugere que, apesar de branqueadas até ao mesmo nível de brancura, a composição dos cromóforos é diferente, donde resulta uma capacidade de envelhecimento distinta, como demonstrado por outros investigadores (Mateo *et al.*, 2004).

#### 5.4.2.4 - Análise morfológica das fibras

Os principais resultados das análises morfológicas encontram-se na tabela III.LXVI. Os resultados globais encontrados apresentam-se no anexo III.

Tabela III.LXVI - Resultados principais da análise morfológica das fibras.

| Características                        | Pastas |                   |
|--|--------|-------------------|
|  | ECF    | ECF- <i>light</i> |
| Comprimento pesado em comprimento (mm) | 1,92   | 1,94              |
| Comprimento pesado em área (mm)        | 2,08   | 2,08              |
| Largura ( $\mu\text{m}$ )              | 28,7   | 29,2              |
| Massa linear (mg/m)                    | 0,363  | 0,301             |
| <i>Curl</i> (%)                        | 12,2   | 12,4              |
| Finos (% em área)                      | 7,0    | 5,3               |

Estes resultados mostram que as fibras obtidas pelas 2 sequências de branqueamento possuem um comprimento médio igual. Este facto comprova o igual valor de índice de rasgamento exibido pelas duas pastas, uma vez que esta propriedade físico-mecânica depende, fundamentalmente, do comprimento das fibras.

A análise dos histogramas de repartição das fibras, em termos de comprimento e largura médios, apresenta-se, simplificada, na tabela III.LXVII.

Os valores encontrados mostram que, nas duas pastas, a maior parte das fibras está contida na classe de comprimento médio entre 1 e 2 mm. Existe ainda uma quantidade apreciável de fibras nas outras duas classes de comprimento. No entanto, a pasta ECF-*light* apresenta um menor teor de fibras com comprimento entre 3 e 5 mm e um maior teor na classe de comprimento entre 1 e 2 mm. Estes resultados denotam uma agressividade ligeiramente superior da sequência de branqueamento ECF-*light*.

Tabela III.LXVII - Teores de fibras pertencentes às principais classes de comprimento e largura.

| Características                   |                     | Teor de fibras (%) |                         |
|-----------------------------------|---------------------|--------------------|-------------------------|
|                                   |                     | Pasta ECF          | Pasta ECF- <i>light</i> |
| Principais classes de comprimento | 1-2 mm              | 29,45              | 30,2                    |
|                                   | 2-3 mm              | 25,8               | 26,7                    |
|                                   | 3-5 mm              | 24,35              | 23,3                    |
| Principais classes de largura     | 20-25 $\mu\text{m}$ | 14,3               | 13,4                    |
|                                   | 25-30 $\mu\text{m}$ | 14,2               | 13,8                    |
|                                   | 30-35 $\mu\text{m}$ | 13,7               | 14,0                    |

No que diz respeito à largura média, verifica-se que a pasta ECF-*light* apresenta um valor ligeiramente superior (tabela III.LXVI). A distribuição de fibras por classes de largura (tabela III.LXVII) mostra que o teor de fibras da pasta ECF-*light* é superior na classe de maior largura (30 a 35  $\mu\text{m}$ ), ao contrário do que acontece na pasta ECF. Estes dados indicam que a sequência ECF-*light* proporcionou uma maior hidratação e intumescimento da parede celular das fibras.

A massa linear (*coarseness*) é inferior no caso da pasta ECF-*light*, o que se deve provavelmente a uma maior degradação das hemiceluloses com a respectiva remoção da parede da fibra, o que é apontado pela literatura (Dahlman *et al.*, 1997; Mörck *et al.*, 1995) e confirmado pela análise de COD gerado no efluente desta sequência.

O teor de finos (elementos de comprimento inferior a 0,2 mm) é superior na pasta ECF. Os finos podem ter sido gerados pela passagem na bomba de média consistência (*vide*

diagrama da figura II.11). Este resultado parece indicar que as fibrilas geradas pela sequência ECF estavam provavelmente mais sensíveis ao corte.

A análise do teor de fibras com “cotovelos” ou *kinks* (Karlsson, 2006) e a avaliação dos ângulos exibidos pelos *kinks* está sintetizada na tabela III.LXVIII. Verifica-se que as duas sequências conduzem a uma percentagem idêntica de fibras com *kinks* e que estes possuem ângulos de valor absoluto médio igual. No entanto, a pasta ECF-*light* apresenta uma percentagem de fibras com ângulos de *kinks* na classe superior, ou seja, de amplitude superior a 140°. Estes resultados são compatíveis com uma degradação ligeiramente superior imposta pela sequência ECF-*light*.

Tabela III.LXVIII – Análise sumária de *kinks* nas fibras.

| Características                                 |          | Pasta ECF | Pasta ECF- <i>light</i> |
|---|----------|-----------|-------------------------|
| Teor de fibras com <i>kinks</i> (%)             |          | 51,15     | 51,05                   |
| Ângulos dos <i>kinks</i> (°)                    |          | 132       | 133                     |
| Principais classes dos ângulos dos <i>kinks</i> | 55-120°  | 17,1%     | 15,9%                   |
|   | 120-140° | 43,3%     | 42,9%                   |
|   | > 140°   | 39,1%     | 40,7%                   |

Analisou-se a flexibilidade das fibras tendo-se verificado que a área relativa de ligação (RBA) era superior na pasta ECF-*light*, cujo valor médio era de 24,2% relativamente ao valor de 17,4% encontrado para o caso da pasta ECF (figura III.187).

Este valor aponta para um maior potencial de ligação inter-fibras, o que indica que a superfície da fibra estava quimicamente diferente e a fibrilação não era a mesma. De facto, a fibrilação externa era de 33,4% e 35,3% para as pastas ECF e ECF-*light*, respectivamente (figura III.188), o que pode significar um ligeiro efeito de refinação química devido ao ozono.





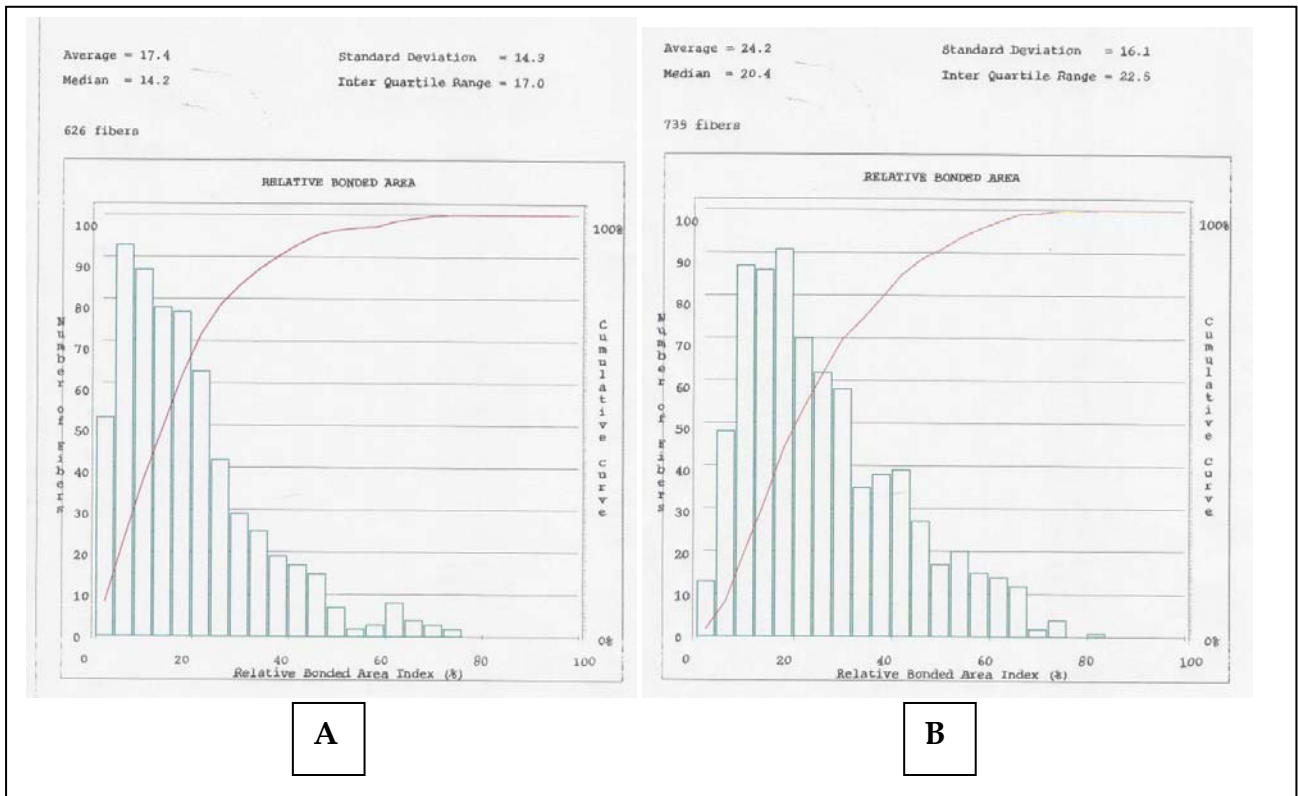


Figura III.187 – Histogramas da RBA para as pastas branqueadas. A – Pasta ECF e B – Pasta ECF-light.

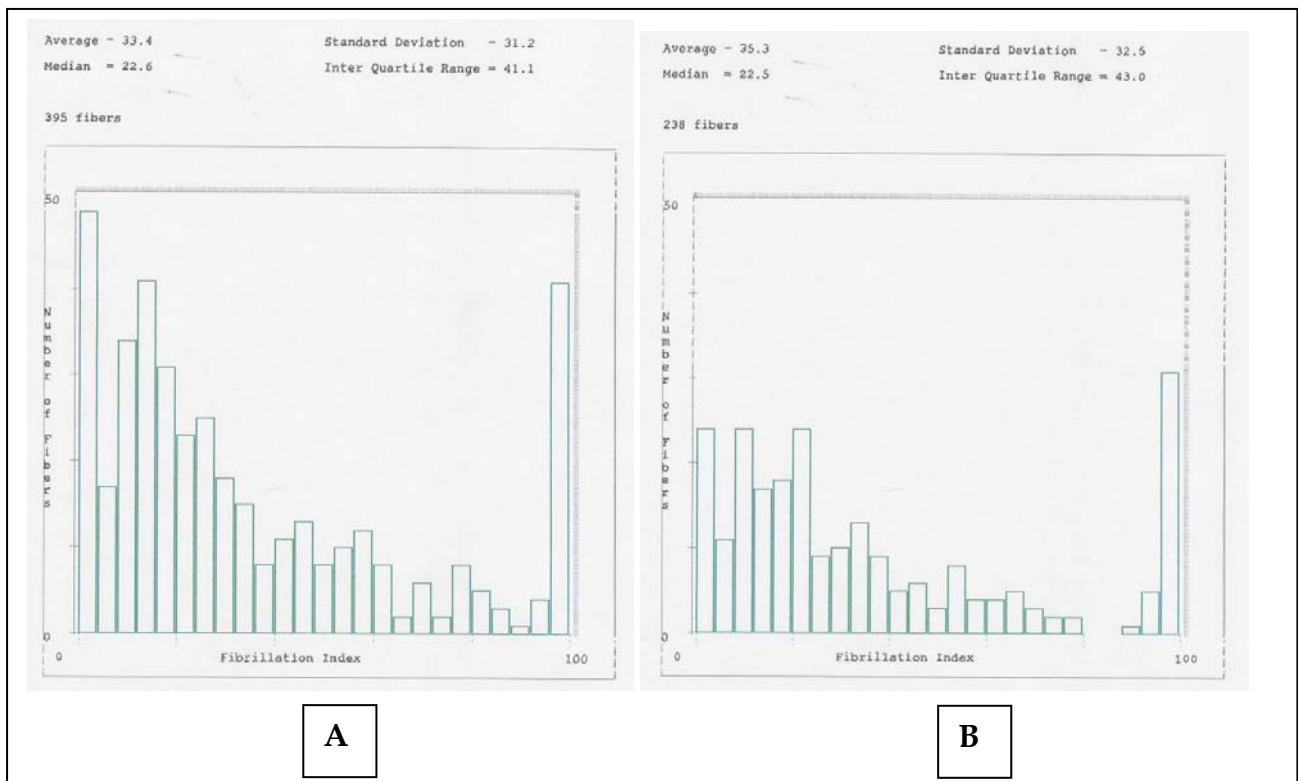


Figura III.188 – Histograma do índice de fibrilação das pastas branqueadas. A – Pasta ECF e B – Pasta ECF-light.

#### 5.4.2.5 - Caracterização dos efluentes

Os efluentes de cada estágio de branqueamento foram analisados, sendo determinados os parâmetros COD, BOD e AOX. Os resultados encontram-se agrupados na tabela III.LXIX. Verifica-se que, globalmente, a sequência ECF-*light* originou um COD superior em cerca de 20% relativamente à sequência ECF, embora esta tenha apresentado um valor de BOD 10% superior (figura III.189). O valor muito elevado de COD, sobretudo no estágio P1, pode dever-se a uma degradação das hemiceluloses, que, ficando dissolvidas no licor, contribuem para o consumo do dicromato de potássio no ensaio de COD.

O teor de BOD determinado para as duas sequências parece ser comparável, apesar da determinação errônea nos efluentes dos estágios com peróxido de hidrogénio.

Tabela III.LXIX - Análise aos efluentes gerados pelo branqueamento das pastas.

| Estágio                         |    | COD<br>(kg/t) | BOD<br>(kg/t) | AOX<br>(kg/t) |
|---------------------------------|----|---------------|---------------|---------------|
| Deslenhificação<br>com oxigénio | O1 | 62,4          | 10            | -             |
|                                 | O2 | 23,8          | 4,6           | -             |
| Sequência ECF                   | D  | 12,4          | 1,7           | 0,35          |
|                                 | E  | 9,9           | <1            | 0,02          |
|                                 | D  | 3,6           | <1            | 0,06          |
|                                 | E  | 1,5           | <1            | 0,005         |
|                                 | D  | 2,1           | <1            | 0,01          |
| Sequência<br>ECF- <i>light</i>  | P1 | 24,7          | *             | -             |
|                                 | Z  | 11            | <1            | -             |
|                                 | EP | 18            | *             | -             |
|                                 | D  | 0,7           | <1            | 0,02          |

\* Resultados imprecisos - erro na determinação do OD final.

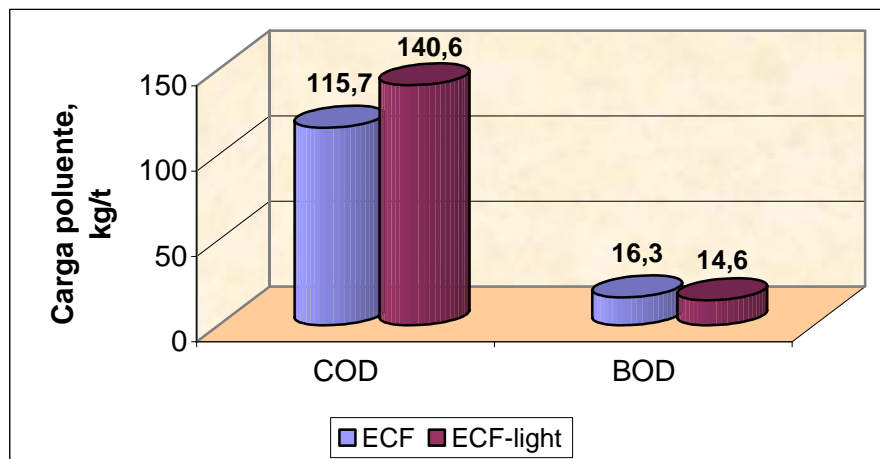


Figura III.189 – Valores de COD e BOD para os efluentes das sequências de branqueamento.

Os AOX gerados na sequência ECF são consideravelmente elevados quando comparados com os gerados na sequência ECF-light (figura III.190). Considerando que a legislação em vigor no nosso país define um valor limite de emissão (VLE) de 1,2 kg/tad, o valor determinado para a pasta ECF está num nível bastante adequado atendendo a que se trata de uma pasta de madeira de resinosa. De notar que o estágio final D na sequência ECF-light não causa um aumento significativo no teor de AOX dos efluentes; este aporte foi apenas de 0,02 kg/tad, valor muito abaixo da emissão média de AOX do SPP em 2005, que se situou em 0,05 kg/tad (Celpa, 2006).

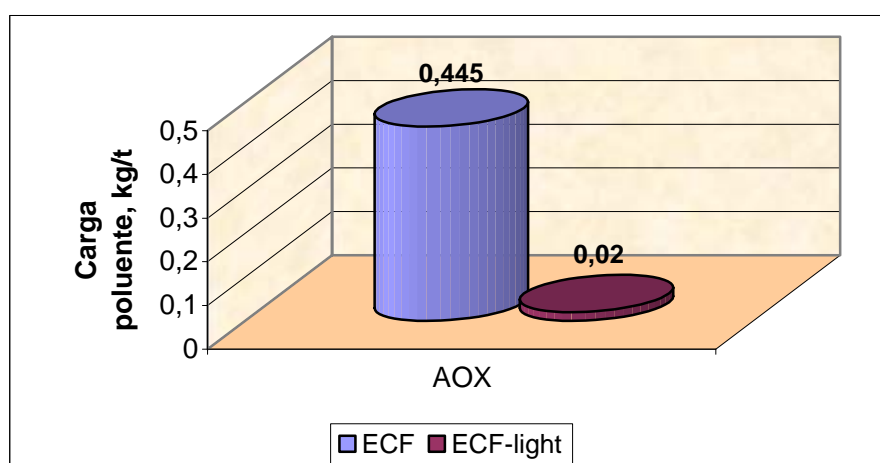


Figura III.190 – Valores de AOX para os efluentes das sequências de branqueamento.

## 5.5 – Conclusões parciais

A branqueabilidade das pastas produzidas a partir de estilhas pré-extraídas, estudada através de uma sequência curta DE, foi significativamente melhor do que a da pasta de referência, possibilitando um menor consumo de dióxido de cloro para se atingir o mesmo nível de brancura, com menor degradação da celulose. A pasta produzida após pré-tratamento com tampão alcalino foi a que apresentou o maior incremento da reflectância e a melhor branqueabilidade.

É necessário prosseguir a investigação para perceber os mecanismos pelos quais ocorrem, quer a diminuição da cor, quer o incremento da branqueabilidade. É preciso perceber se estes melhoramentos se devem à remoção de certos extractáveis que durante o cozimento dariam origem a produtos de degradação coloridos ou se, pelo facto de existirem na madeira, interferem com o cozimento originando pastas com um índice Kappa mais elevado.

O uso de surfactantes durante o cozimento não revelou qualquer acção no melhoramento da aptidão das pastas ao branqueamento, embora não seja possível menosprezar o facto de que o uso daqueles aditivos diminui significativamente a quantidade de reagentes de branqueamento requeridos, o que por si só já é um efeito muito benéfico sobre o processo de branqueamento, tanto do ponto de vista ambiental, como do ponto de vista económico.

No que diz respeito às pastas produzidas pelos diferentes processos de cozimento, os maiores incrementos do grau de brancura ocorreram nas pastas cruas que possuíam menores factores de reflectância, existindo uma correlação negativa entre o factor de reflectância das pastas cruas e o incremento da reflectância durante o branqueamento DE.

A pasta que apresentou a melhor branqueabilidade foi a pasta produzida em reactor de fluxo contínuo, o que, eventualmente, estará ligado a uma lenhina residual com maior conteúdo em grupos hidroxilo alifáticos e a um menor teor de estruturas condensadas.

Não foi possível correlacionar a branqueabilidade das pastas com nenhuma das características isoladas, determinadas para as pastas cruas, nomeadamente o factor de reflectância, o teor e a qualidade da lenhina residual ou até alguns grupos funcionais específicos daquela.

Relativamente à deslenhificação com oxigénio, pode concluir-se que quanto mais deslenhificadas estiverem as pastas cruas, mais eficaz é esta nova etapa de remoção da

lenhina. Foi possível correlacionar a quantidade de lenhina residual com a percentagem de deslenhificação alcançada nos dois estágios de deslenhificação com oxigénio.

Foi também encontrada uma correlação entre a quantidade de lenhina determinada por pirólise analítica e a deslenhificação obtida com o oxigénio, ao longo do cozimento, sendo superior a deslenhificação para as pastas com um maior rácio h/g.

A melhor selectividade do processo O1O2 foi obtida pelo cozimento BR1800, o que corrobora a altura preferencial para interrupção do cozimento e a continuação da deslenhificação por um processo diferente, que permitiu alcançar 66% de deslenhificação com apenas 14% de despolimerização da celulose.

O primeiro estágio é o grande responsável pelo incremento do grau de brancura, mas no segundo estágio ainda promove uma redução não negligenciável de alguns grupos cromofóricos, embora não provoque um grande incremento na deslenhificação.

O primeiro estágio de deslenhificação com oxigénio é mais selectivo do que o segundo, pelo que este se pode considerar responsável pela menor selectividade do processo global.

Entre as pastas estudadas, a pasta *batch* convencional de pinheiro bravo, foi a que apresentou a menor despolimerização da celulose (13,8%), a melhor selectividade do processo O1O2, o maior incremento da reflectância no estágio O1 (38,6%) e o segundo maior incremento da reflectância no processo global (55,1%).

O uso de surfactantes no cozimento não se revelou importante em nenhum dos aspectos estudados do comportamento à deslenhificação com oxigénio (percentagem de deslenhificação alcançada, percentagem de despolimerização imposta, incremento do factor de reflectância da pasta e selectividade do processo O1O2).

Comparativamente com a pasta de pinheiro silvestre, a pasta de pinheiro nacional apresenta um comportamento superior, o que se revela muito promissor para o desempenho desta espécie neste tipo de deslenhificação, caso venha a ser implementada industrialmente.

A realização das três sequências de branqueamento de carácter distinto sobre a pasta industrial de pinheiro bravo permitiu-nos chegar às seguintes conclusões:

- as sequências ECF e ECF-*light* produziram pastas com o mesmo grau de brancura final (88% ISO);
- o processo TCF conduz a uma pasta com um grau de brancura relativamente baixo, passível de aumentar com um pequeno incremento da carga de ozono;

- os processos ECF e ECF-*light* produzem pastas idênticas, que apresentam propriedades químicas e físico-mecânicas semelhantes;
- a pasta ECF revelou alguns valores de características mecânicas ligeiramente superiores, por ter sofrido uma menor degradação da celulose;
- a pasta ECF-*light* apresentou uma maior estabilidade da brancura;
- a sequência ECF-*light* originou fibras com maior capacidade de fibrilação e de ligação inter-fibras;
- a sequência ECF-*light* produz efluentes com COD superior, mas este facto é contrabalançado pelo teor significativamente inferior de AOX gerados.

Estes resultados indicam que a pasta kraft de *Pinus pinaster* pode ser facilmente branqueada para utilização integrada, quer por um processo ECF, quer por um processo ECF-*light*, gerando efluentes com parâmetros de poluição significativamente abaixo dos limites impostos pela legislação nacional.

A opção por um destes processos de branqueamento carece de um estudo mais aprofundado, no qual se poderão otimizar as condições de reacção, de forma a obter pasta com um grau de brancura ainda mais elevado, compatível com as exigências de uma pasta para mercado.



## **CONCLUSÕES GERAIS E TRABALHO FUTURO**

Durante o desenvolvimento deste trabalho de investigação procuraram-se algumas características particulares da madeira e da pasta kraft crua de pinheiro bravo nacional, causadoras de uma coloração das pastas mais acentuada do que a das pastas homólogas, produzidas a partir de pinheiro silvestre nos países do Norte da Europa.

Tendo começado por analisar a madeira de *Pinus pinaster* português, no tocante à composição química e à cor original, verificou-se que, apesar desta espécie possuir uma composição química quantitativamente equivalente à do *Pinus sylvestris*, o seu factor de reflectância é inferior em 3% ISO. Este facto leva à conclusão de que a cor estará provavelmente ligada à existência de alguns tipos particulares de compostos extractáveis ou a diferenças na constituição estrutural das duas lenhinas nativas.

A deslenhificação kraft da madeira de pinheiro bravo desenvolve-se de modo semelhante ao das outras espécies resinosas, tendo sido alcançados nas três fases do cozimento níveis de deslenhificação que se enquadram nos valores citados na literatura. Contudo, a madeira de pinheiro silvestre, processada nas mesmas condições, alcançou um nível de deslenhificação 16% superior, o que aponta claramente para uma maior facilidade de deslenhificação desta.

As pastas cruas apresentam curvas de reflectância espectral correspondentes a um papel na gama de cor do amarelo. Este parâmetro, o factor de reflectância e a intensidade de cor das pastas cruas são sistematicamente incrementados até ao final da deslenhificação principal, sofrendo depois uma diminuição na fase de deslenhificação residual. Pelos resultados da reflectância espectral conclui-se que o cozimento parece permitir a remoção de cromóforos que absorvem radiação com baixos comprimentos de onda (400-475 nm) e a criação de outros cromóforos que absorvem numa gama de comprimentos de onda mais elevados (530-700 nm). O prolongamento exagerado do cozimento, sem alteração das condições processuais não permite atingir um grau de deslenhificação superior, mas provoca uma forte degradação da lenhina residual e uma diminuição global da reflectância ao longo de todo o espectro visível, o que confere à pasta uma forte coloração acastanhada. A coloração das pastas cruas é altamente dependente do teor de lenhina nelas remanescente até à etapa de deslenhificação final, em virtude das elevadas correlações encontradas entre os vários parâmetros de avaliação da cor estudados e o conteúdo em lenhina residual,



determinado por diferentes métodos. Também a qualidade da lenhina, até àquela fase, se correlaciona fortemente com o factor de reflectância e a intensidade de cor das pastas cruas, facto natural, já que ao longo do cozimento a quantidade de lenhina residual se correlaciona muito bem com a qualidade da lenhina, como foi detectado por pirólise analítica.

A análise estrutural efectuada ao longo do processo de deslenhificação mostrou que a natureza da lenhina residual e da lenhina dissolvida é muito influenciada pela extensão da deslenhificação, processo que não envolve apenas a remoção da lenhina. De entre as várias alterações estruturais identificadas ressalta a remoção preferencial das unidades guaiacilo, o aumento do teor de estruturas condensadas, o aumento das estruturas estireno e/ou estilbeno, o aumento do teor de grupos carboxilo e carbonilo, a diminuição da quantidade de estruturas eterificadas do tipo  $\beta$ -O-4, o aumento do teor de grupos hidroxilo primários e fenólicos e a degradação da cadeia lateral alifática das unidades básicas da lenhina. Todas estas alterações atestam a heterogeneidade química superior das lenhinas residuais relativamente à lenhina nativa, facto totalmente induzido pelo processo de cozimento kraft e pela sua extensão. As lenhinas dissolvidas apresentam alterações estruturais ainda mais intensas do que as correspondentes lenhinas residuais.

Ao aplicar novas modificações ao processo kraft, foi possível a obtenção de pastas mais claras do que as obtidas de modo convencional, o que também constituía um dos objectivos deste trabalho. Existem diferenças estruturais detectáveis pelos métodos analíticos utilizados entre as lenhinas residuais das pastas produzidas pelos diferentes processos de cozimento, sendo possível, por exemplo, distinguir os processos contínuos dos processos descontínuos, através das características de absorção da lenhina residual no IV, com análise multivariada dos respectivos espectros FTIR.

De entre as modificações processuais ensaiadas destacam-se os pré-tratamentos de extracção da madeira com solventes orgânicos ou com soluções básicas. A acetona e a mistura etanol/tolueno permitiram um incremento de 7,5% no factor de reflectância das pastas cruas, tendo sido considerados como os solventes mais eficientes na remoção de compostos extractáveis. Estes, ao existirem na madeira, dificultam a deslenhificação kraft e/ou influenciam a reflectância intrínseca da pasta, de modo próprio ou eventualmente por sofrerem degradações térmicas durante o processo de cozimento.

Os pré-tratamentos alcalinos constituem, ao contrário das extracções com solventes, uma modificação industrialmente exequível, que possibilita um incremento da eficiência da deslenhificação kraft, traduzido pela diminuição do teor de incozidos e do índice Kappa das

pastas cruas e pelo incremento apreciável de 10% no factor de reflectância daquelas pastas, sem provocar uma degradação superior da fracção polissacarídica.

O uso de surfactantes como aditivos de cozimento é outra modificação processual que se revela promissora, na medida em que possibilita melhorar muitos dos parâmetros básicos do cozimento kraft, importantes para a indústria nacional de pasta crua, como sejam a eficácia da deslenhificação, a selectividade e a eficiência do processo. Os melhores resultados foram obtidos com surfactantes não iónicos de baixa massa molecular, dos quais se destacou o poli(etilenoglicol), utilizado numa concentração de 25% sobre a madeira seca. Esta tecnologia possibilita a produção de pastas cruas com um menor teor de lenhina residual, uma menor degradação da celulose e um factor de reflectância superior. Em última análise, através dela pode obter-se pasta kraft crua de *Pinus pinaster* com um factor de reflectância muito idêntico ao da pasta kraft convencional de *Pinus sylvestris*. Estas particularidades podem dever-se a vários factores. Um deles é o forte incremento da deslenhificação que ocorre talvez por um efeito de co-solvência, corroborado pela despolimerização mais intensa sofrida, por quebra das ligações  $\beta$ -O-4 e  $\alpha$ -O-4. Outros factores podem ser a remoção facilitada de compostos extractáveis, o impedimento de re-deposição dos produtos de degradação térmica dos extractáveis sobre as fibras ou diferenças ocorridas nas reacções de deslenhificação. Estas certamente conduziram a uma lenhina residual com estrutura diferente da produzida em processo *batch* convencional, nomeadamente com um menor teor de estruturas condensadas, um menor conteúdo dos cromóforos vanilina e benzaldeído, e uma perda inferior de  $C\gamma$ . Pode considerar-se esta tecnologia como um processo afim do processo *batch* convencional, gerando pastas de qualidade intermédia entre as dos processos descontínuos e contínuos.

O modo de cozimento em reactor de fluxo contínuo permite a obtenção de pasta crua de *Pinus pinaster* com características idênticas à da pasta crua de *Pinus sylvestris* produzida em modo descontínuo, designadamente no que diz respeito ao rácio h/g e ao índice de *cross-linking*, justificando os maiores factores de reflectância e iguais intensidades de cor exibidos por estas pastas. Este processo, não sendo aplicável na indústria, devido aos elevados volumes de licor necessários, permite comparar as alterações sofridas pela lenhina no decurso do cozimento kraft em condições de minimização das reacções de condensação da lenhina. Esta especificidade, aliada ao facto do nível de deslenhificação alcançado ser idêntico nos modos FTR e BR, permite inferir que a diferença de coloração das duas pastas seja directamente influenciada pela estrutura da lenhina residual, em virtude da menor

conjugação e da quantidade inferior de estruturas condensadas. Este processo parece ser mais eficiente do que o processo *batch*, porque remove não só as unidades *g*, como também as unidades *h* e, ainda, porque originou um rendimento de oxidação dos fragmentos da lenhina pelo permanganato de potássio, superior ao dos processos descontínuos. A lenhina residual da pasta FTR possui o maior teor de açúcares contaminantes de todas as amostras estudadas, talvez por este processo contínuo degradar mais as pentoses do que os processos descontínuos.

A lenhina da pasta *batch* convencional é a que possui mais grupos guaiacilo terminais livres, o menor teor de  $C_7$  e o maior teor de estruturas condensadas de todas as pastas *batch*. Exibe, também, a maior degradação da cadeia alifática, que se verificou ter sido regularmente imposta, por este tipo de cozimento, logo desde a deslenhificação inicial. Apresenta também um maior teor de unidades *h*, o que pode justificar a forte tendência para a condensação.

A madeira de pinheiro silvestre origina um maior rendimento processual, um menor teor de incozidos, uma maior selectividade e um maior factor de reflectância da pasta crua, pelo que se pode concluir ter ocorrido uma deslenhificação kraft mais facilitada, talvez devido a diferenças estruturais da lenhina nativa desta espécie que, em iguais condições de cozimento, possibilita uma remoção superior de unidades *h*.

A pasta crua industrial de pinheiro bravo, usada para efeitos comparativos, foi produzida através de um processo contínuo com recirculação do licor, o que conduz a uma reprecipitação das pentoses, responsável pela determinação de um rácio CP/CH semelhante ao dos cozimentos descontínuos. A pasta apresenta-se com o mais baixo nível de reflectância, talvez justificado pelos elevados graus de reticulação e condensação da lenhina e/ou pela degradação superior sofrida por este polímero durante o cozimento.

No caso das pastas obtidas pelos diferentes processos de cozimento, não foi possível estabelecer uma correlação entre a quantidade de lenhina das várias pastas ( $P_y$  lenhina) e a respectiva qualidade (rácio  $h/g$ ), nem entre a quantidade de lenhina e qualquer parâmetro de cor. Porém, a qualidade correlaciona-se fortemente com a reflectância das pastas cruas e com a sua intensidade de cor, pelo que se conclui que a qualidade da lenhina tem sobre a cor das pastas cruas, um papel mais relevante do que a respectiva quantidade.

Os estudos de branqueabilidade realizados com uma sequência curta DE mostraram que os pré-tratamentos realizados às estilhas possibilitaram obter pastas cruas com maior aptidão para o branqueamento, capazes de proporcionar pastas com graus de brancura

superiores, sofrendo uma menor degradação da celulose. Não foi possível precisar em absoluto a razão deste comportamento, uma vez que, para além da ausência de alguns compostos extractáveis, as pastas apresentavam no início do branqueamento, níveis distintos de deslenhificação. Todavia, a remoção prévia dos compostos extractáveis minimiza o consumo de dióxido de cloro.

A aditivação do cozimento kraft com surfactantes não se mostrou benéfica para a branqueabilidade das pastas, embora tenha possibilitado obter pastas cruas com menor índice Kappa, o que implica, directamente, uma menor necessidade de químicos no branqueamento. A diminuição máxima conseguida foi de 6%, o que, por si só, já representa uma vantagem apreciável para a indústria e para o meio ambiente.

Existe uma correlação negativa entre o factor de reflectância das pastas cruas e o incremento da reflectância pelo branqueamento DE, podendo inferir-se que as pastas sofrem um incremento tanto maior quanto menor for a sua reflectância inicial.

A estrutura da lenhina residual parece condicionar a respectiva branqueabilidade, sendo esta superior no caso da lenhina possuir menor teor de estruturas condensadas e maior conteúdo em grupos hidroxilo alifáticos. No entanto, não foi possível estabelecer uma relação entre a branqueabilidade e qualquer das características isoladas determinadas para as pastas cruas. Este facto poderá indicar uma dependência da branqueabilidade a várias dessas características em simultâneo.

A deslenhificação com oxigénio revelou-se tanto mais eficaz, quanto maior o grau de deslenhificação das pastas cruas. Obteve-se uma correlação apreciável entre a percentagem da deslenhificação alcançada e o teor de lenhina residual, determinado por diferentes métodos analíticos. Esta deslenhificação parece também depender da qualidade da lenhina residual, sendo beneficiada com um maior rácio h/g. Quando aplicado à pasta convencional *batch* de *Pinus pinaster*, este processo mostrou-se mais selectivo quando a pasta foi produzida com um factor H de 1800, corroborando, também para esta espécie, o ponto preferencial para a interrupção do cozimento e mudança do processo de deslenhificação. A pasta *batch* convencional, apesar de não ter alcançado a maior deslenhificação, foi a que se mostrou mais resistente à despolimerização da celulose, a que conduziu à melhor selectividade do processo global de duplo estágio O1O2 e a que apresentou o maior incremento de reflectância no estágio O1. Assim, o *Pinus pinaster* mostrou ser uma espécie muito propícia à deslenhificação com oxigénio, considerando-se promissor o seu desempenho neste processo, em caso de aplicação industrial.

Os resultados quase idênticos obtidos nos ensaios de branqueamento à escala piloto com as diferentes sequências mostram que a pasta crua de pinho nacional pode ser facilmente branqueada para uma utilização integrada, normalmente menos exigente em termos do grau de brancura, através de processos ECF e ECF-light, gerando cargas poluentes muito inferiores aos limites impostos pela legislação vigente. O nível de brancura poderá ainda ser melhorado através de estudos de optimização das cargas de químicos a aplicar e das condições de reacção, impossíveis de realizar no âmbito do presente trabalho e que possibilitariam a produção de pasta branqueada com as características próprias de uma pasta para mercado.

Apesar da extensão deste estudo, muitos pontos ficaram por esclarecer ou confirmar, pelo que seria importante prosseguir algumas linhas de investigação, quer na vertente da lenhina residual, quer na vertente dos compostos extractáveis. O estudo paralelo das lenhinas nativas do *Pinus pinaster* e do *Pinus sylvestris* poderia servir para averiguar se há diferenças estruturais efectivas que justifiquem a maior facilidade de deslenhificação desta última, bem como a menor coloração desta madeira. A realização de cozimentos FTR na presença de surfactantes e subsequente análise das pastas por pirólise analítica, para comparação da capacidade de remoção da lenhina neste caso, relativamente aos cozimentos FTR e BRsur já efectuados isoladamente. Um estudo detalhado sobre os compostos extractáveis removidos pelos pré-tratamentos poderia ser feito no sentido de estabelecer relações entre a sua remoção e os incrementos de reflectância das pastas agora assinalados. A alteração de algum método usado, como a realização da pirólise na presença de hidróxido de tetrametilamónio, poderia permitir detectar unidades que não são visíveis na pirólise convencional, como é o caso dos produtos diméricos que retêm os atributos estruturais dos grupos  $\beta$ -O-4,  $\beta$ - $\beta$  e  $\beta$ -5.

O aprofundamento do conhecimento das alterações estruturais da lenhina, usando métodos mais dirigidos e mais sensíveis, como seria o caso dos métodos espectroscópicos de RMN 2D e 3D, que permitem melhorar a fiabilidade na atribuição dos desvios químicos, validaria os resultados encontrados e possibilitaria obter novas informações.

Seria ainda útil a utilização de outros métodos, cromatográficos ou espectroscópicos, com potencialidades para o estabelecimento de relações entre as diferenças de cor das pastas e aspectos estruturais da lenhina.

**ANEXOS****ANEXO I**

Estudo estatístico dos ensaios para caracterização química da madeira de *Pinus pinaster*

Parâmetros estatísticos calculados:

$\sigma$  = desvio padrão

$\sigma_m$  = erro padrão da média ou desvio médio =  $\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ , sendo  $n$  o nº de ensaios efectuados

$\sigma t$  = limite de detecção;  $t$  =  $t$  de Student para aquele nº de ensaios efectuados

$\sigma_m t$  = precisão da medida

$\frac{100\sigma_m t}{x}$  = erro relativo

| <b>Ensaio</b>            | <b>x<sub>1</sub></b> | <b>x<sub>2</sub></b> | <b>x<sub>3</sub></b> | <b><math>\bar{x}</math></b> | <b><math>\sigma</math></b> | <b><math>\sigma_m</math></b> | <b><math>\sigma.t</math></b> | <b><math>\sigma_m.t</math></b> | <b><math>\frac{100\sigma_m t}{\bar{x}}</math><br/>(%)</b> |
|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|---|
| Holocelulose             | 68,91                | 68,42                | 67,38                | 68,237                      | 0,7800                     | 0,4500                       | 3,360                        | 1,940                          | 2,84  |
| Celulose                 | 51,09                | 51,04                | -                    | 51,065                      | 0,0353                     | 0,0250                       | 0,449                        | 0,318                          | 0,62  |
| Celulose da holocelulose | 46,58                | 46,42                | -                    | 46,500                      | 0,1130                     | 0,0799                       | 1,440                        | 1,015                          | 2,18  |
| Lenhina                  | 29,95                | 29,17                | 29,29                | 29,470                      | 0,4200                     | 0,2420                       | 1,810                        | 1,041                          | 3,53  |
| Extractáveis             | 1,80                 | 1,79                 | -                    | 1,795                       | 0,0071                     | 0,0050                       | 0,090                        | 0,063                          | 3,54  |
| Cinzas                   | 0,30                 | 0,29                 | -                    | 0,295                       | 0,0071                     | 0,0050                       | 0,090                        | 0,064                          | 21,54   |

## ANEXO II

Resultados médios da abundância relativa dos diferentes compostos detectados por pirólise analítica

|               |              |              |               |               |               |              |              |
|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| <b>Pastas</b> | <b>1.3,c</b> | <b>2.3,c</b> | <b>3,c</b>    | <b>5.1,c</b>  | <b>u,c</b>    | <b>7,ch</b>  | <b>11,c</b>  |
| BR400_Av      | 3,1          | 3,7          | 8,2           | 2,5           | 0,9           | 13,5         | 0,9          |
| BR1000_Av     | 4,7          | 3,2          | 7,4           | 3,0           | 1,3           | 15,6         | 2,1          |
| BR1800_Av     | 5,3          | 3,5          | 7,9           | 3,3           | 1,3           | 14,9         | 2,2          |
| BR8000_Av     | 4,4          | 3,5          | 7,7           | 2,9           | 1,2           | 15,7         | 1,8          |
| FTR UBI_Av    | 3,6          | 3,6          | 7,2           | 2,5           | 1,0           | 15,9         | 1,2          |
| FTR_Av        | 3,8          | 3,6          | 7,9           | 2,4           | 0,8           | 14,0         | 0,8          |
| BRsur_Av      | 5,0          | 4,2          | 8,5           | 3,1           | 1,2           | 15,9         | 1,4          |
| I_Av          | 4,6          | 3,2          | 7,4           | 3,1           | 1,3           | 15,7         | 2,0          |
| BRps_Av       | 4,5          | 3,4          | 8,4           | 2,9           | 1,1           | 14,7         | 1,6          |
| <b>Pastas</b> | <b>12,ch</b> | <b>u,c</b>   | <b>18,c</b>   | <b>19,c</b>   | <b>20,c</b>   | <b>25,c</b>  | <b>26,c</b>  |
| BR400_Av      | 3,5          | 0,3          | 1,8           | 0,6           | 0,9           | 3,1          | 2,8          |
| BR1000_Av     | 8,3          | 0,4          | 2,6           | 1,3           | 1,4           | 6,4          | 3,3          |
| BR1800_Av     | 8,7          | 0,3          | 2,5           | 1,3           | 1,3           | 6,8          | 3,5          |
| BR8000_Av     | 6,9          | 0,5          | 2,3           | 1,3           | 1,3           | 5,5          | 3,4          |
| FTR UBI_Av    | 5,0          | 0,5          | 1,8           | 1,1           | 1,2           | 4,2          | 2,9          |
| FTR_Av        | 3,3          | 0,3          | 1,4           | 0,9           | 1,0           | 3,0          | 2,7          |
| BRsur_Av      | 5,3          | 0,2          | 2,1           | 1,4           | 1,3           | 4,8          | 3,4          |
| I_Av          | 8,7          | 0,4          | 2,6           | 1,4           | 1,3           | 6,7          | 3,4          |
| BRps_Av       | 5,4          | 0,4          | 2,0           | 1,1           | 1,2           | 4,4          | 3,5          |
| <b>Pastas</b> | <b>34,c</b>  | <b>35,c</b>  | <b>36,cp</b>  | <b>38,c</b>   | <b>40,c</b>   | <b>41,cp</b> | <b>43,ch</b> |
| BR400_Av      | 2,4          | 1,2          | 0,4           | 1,2           | 0,3           | 1,6          | 1,3          |
| BR1000_Av     | 4,2          | 1,6          | 0,6           | 2,2           | 0,5           | 1,0          | 2,5          |
| BR1800_Av     | 4,1          | 1,6          | 0,7           | 2,3           | 0,5           | 0,8          | 2,7          |
| BR8000_Av     | 3,5          | 1,5          | 0,6           | 2,0           | 0,4           | 1,1          | 2,1          |
| FTR UBI_Av    | 3,1          | 1,5          | 0,4           | 1,6           | 0,4           | 1,1          | 1,4          |
| FTR_Av        | 2,4          | 1,2          | 0,4           | 1,2           | 0,3           | 1,3          | 1,1          |
| BRsur_Av      | 3,3          | 1,4          | 0,6           | 1,9           | 0,4           | 1,3          | 1,8          |
| I_Av          | 4,1          | 1,6          | 0,6           | 2,2           | 0,4           | 1,1          | 2,5          |
| BRps_Av       | 3,1          | 1,4          | 0,6           | 1,7           | 0,4           | 1,2          | 1,8          |
| <b>Pastas</b> | <b>45,h</b>  | <b>46,g</b>  | <b>50.1,c</b> | <b>51.2,h</b> | <b>51.3,h</b> | <b>51,g</b>  | <b>52,c</b>  |
| BR400_Av      | 0,5          | 0,9          | 0,9           | 0,2           | 0,3           | 0,1          | 0,9          |
| BR1000_Av     | 0,7          | 0,9          | 1,2           | 0,2           | 0,4           | 0,2          | 1,5          |
| BR1800_Av     | 0,7          | 0,7          | 1,3           | 0,2           | 0,3           | 0,2          | 1,5          |
| BR8000_Av     | 0,6          | 0,4          | 1,1           | 0,2           | 0,2           | 0,2          | 1,5          |
| FTR UBI_Av    | 0,4          | 0,4          | 0,9           | 0,2           | 0,2           | 0,1          | 1,4          |
| FTR_Av        | 0,3          | 0,5          | 0,8           | 0,0           | 0,3           | 0,1          | 1,0          |
| BRsur_Av      | 0,5          | 0,5          | 1,0           | 0,2           | 0,2           | 0,1          | 1,3          |
| I_Av          | 0,7          | 0,6          | 1,3           | 0,0           | 0,5           | 0,2          | 1,5          |
| BRps_Av       | 0,4          | 0,5          | 1,0           | 0,2           | 0,2           | 0,1          | 1,2          |

| <b>Pastas</b> | <b>54,g</b> | <b>54.1,c</b> | <b>0/60.1+61,ç</b> | <b>u,c</b> | <b>u,c</b> | <b>64,ch</b> | <b>65,cp</b> |
|---------------|-------------|---------------|--------------------|------------|------------|--------------|--------------|
| BR400_Av      | 1,4         | 1,1           | 5,2                | 0,5        | 0,6        | 0,4          | 0,2          |
| BR1000_Av     | 0,7         | 1,7           | 3,1                | 0,5        | 0,4        | 0,8          | 0,3          |
| BR1800_Av     | 0,5         | 1,8           | 2,9                | 0,5        | 0,4        | 0,9          | 0,3          |
| BR8000_Av     | 0,4         | 1,3           | 3,6                | 0,5        | 0,5        | 0,8          | 0,2          |
| FTR UBI_Av    | 0,5         | 1,0           | 4,0                | 0,5        | 0,5        | 0,5          | 0,2          |
| FTR_Av        | 0,5         | 0,9           | 4,7                | 0,4        | 0,6        | 0,5          | 0,2          |
| BRsur_Av      | 0,5         | 1,1           | 4,2                | 0,5        | 0,5        | 0,6          | 0,2          |
| I_Av          | 0,5         | 1,7           | 3,0                | 0,5        | 0,4        | 0,8          | 0,3          |
| BRps_Av       | 0,5         | 1,1           | 4,5                | 0,5        | 0,5        | 0,6          | 0,2          |

| <b>Pastas</b> | <b>66,g</b> | <b>68,g</b> | <b>68.1,g</b> | <b>69,ch</b> | <b>69.1,c</b> | <b>71,g</b> | <b>73,ch</b> |
|---------------|-------------|-------------|---------------|--------------|---------------|-------------|--------------|
| BR400_Av      | 1,3         | 0,3         | 0,1           | 2,7          | 0,3           | 0,1         | 3,3          |
| BR1000_Av     | 0,7         | 0,2         | 0,1           | 1,5          | 0,5           | 0,1         | 1,0          |
| BR1800_Av     | 0,5         | 0,1         | 0,1           | 1,3          | 0,6           | 0,1         | 1,0          |
| BR8000_Av     | 0,3         | 0,0         | 0,2           | 2,0          | 0,5           | 0,1         | 2,1          |
| FTR UBI_Av    | 0,5         | 0,1         | 0,0           | 3,0          | 0,4           | 0,1         | 3,3          |
| FTR_Av        | 0,5         | 0,1         | 0,0           | 3,1          | 0,3           | 0,1         | 4,8          |
| BRsur_Av      | 0,5         | 0,1         | 0,0           | 2,3          | 0,4           | 0,1         | 2,2          |
| I_Av          | 0,4         | 0,1         | 0,1           | 1,5          | 0,5           | 0,1         | 1,2          |
| BRps_Av       | 0,4         | 0,1         | 0,1           | 2,5          | 0,4           | 0,1         | 2,6          |

| <b>Pastas</b> | <b>76.1,cp</b> | <b>75,g</b> | <b>77,g</b> | <b>78.1,g</b> | <b>78.2,g</b> | <b>80,g</b> | <b>83,g</b> |
|---------------|----------------|-------------|-------------|---------------|---------------|-------------|-------------|
| BR400_Av      | 0,3            | 0,9         | 0,5         | 0,4           | 0,2           | 0,5         | 0,3         |
| BR1000_Av     | 0,3            | 0,4         | 0,2         | 0,3           | 0,1           | 0,6         | 0,2         |
| BR1800_Av     | 0,3            | 0,3         | 0,1         | 0,6           | 0,1           | 0,3         | 0,1         |
| BR8000_Av     | 0,4            | 0,2         | 0,1         | 0,5           | 0,1           | 0,0         | 0,0         |
| FTR UBI_Av    | 0,3            | 0,2         | 0,2         | 0,4           | 0,1           | 0,1         | 0,1         |
| FTR_Av        | 0,3            | 0,3         | 0,2         | 0,3           | 0,1           | 0,1         | 0,1         |
| BRsur_Av      | 0,3            | 0,2         | 0,1         | 0,4           | 0,1           | 0,0         | 0,1         |
| I_Av          | 0,4            | 0,3         | 0,1         | 0,5           | 0,1           | 0,3         | 0,1         |
| BRps_Av       | 0,4            | 0,3         | 0,1         | 0,5           | 0,1           | 0,0         | 0,1         |

| <b>Pastas</b> | <b>87,g</b> | <b>89,g</b> | <b>92.1,g</b> | <b>92/92.1,g</b> | <b>92.2,g</b> | <b>96,ch</b> | <b>98,g</b> |
|---------------|-------------|-------------|---------------|------------------|---------------|--------------|-------------|
| BR400_Av      | 0,0         | 0,1         | 0,3           | 0,0              | 0,1           | 17,9         | 0,4         |
| BR1000_Av     | 0,0         | 0,1         | 0,1           | 0,0              | 0,1           | 5,9          | 0,1         |
| BR1800_Av     | 0,1         | 0,0         | 0,1           | 0,1              | 0,1           | 5,7          | 0,0         |
| BR8000_Av     | 0,0         | 0,0         | 0,1           | 0,0              | 0,1           | 11,1         | 0,2         |
| FTR UBI_Av    | 0,0         | 0,0         | 0,1           | 0,0              | 0,1           | 18,0         | 0,2         |
| FTR_Av        | 0,0         | 0,1         | 0,1           | 0,0              | 0,2           | 23,3         | 0,0         |
| BRsur_Av      | 0,0         | 0,0         | 0,1           | 0,0              | 0,1           | 11,7         | 0,0         |
| I_Av          | 0,0         | 0,0         | 0,1           | 0,0              | 0,1           | 6,8          | 0,0         |
| BRps_Av       | 0,0         | 0,0         | 0,1           | 0,0              | 0,1           | 9,5          | 0,1         |

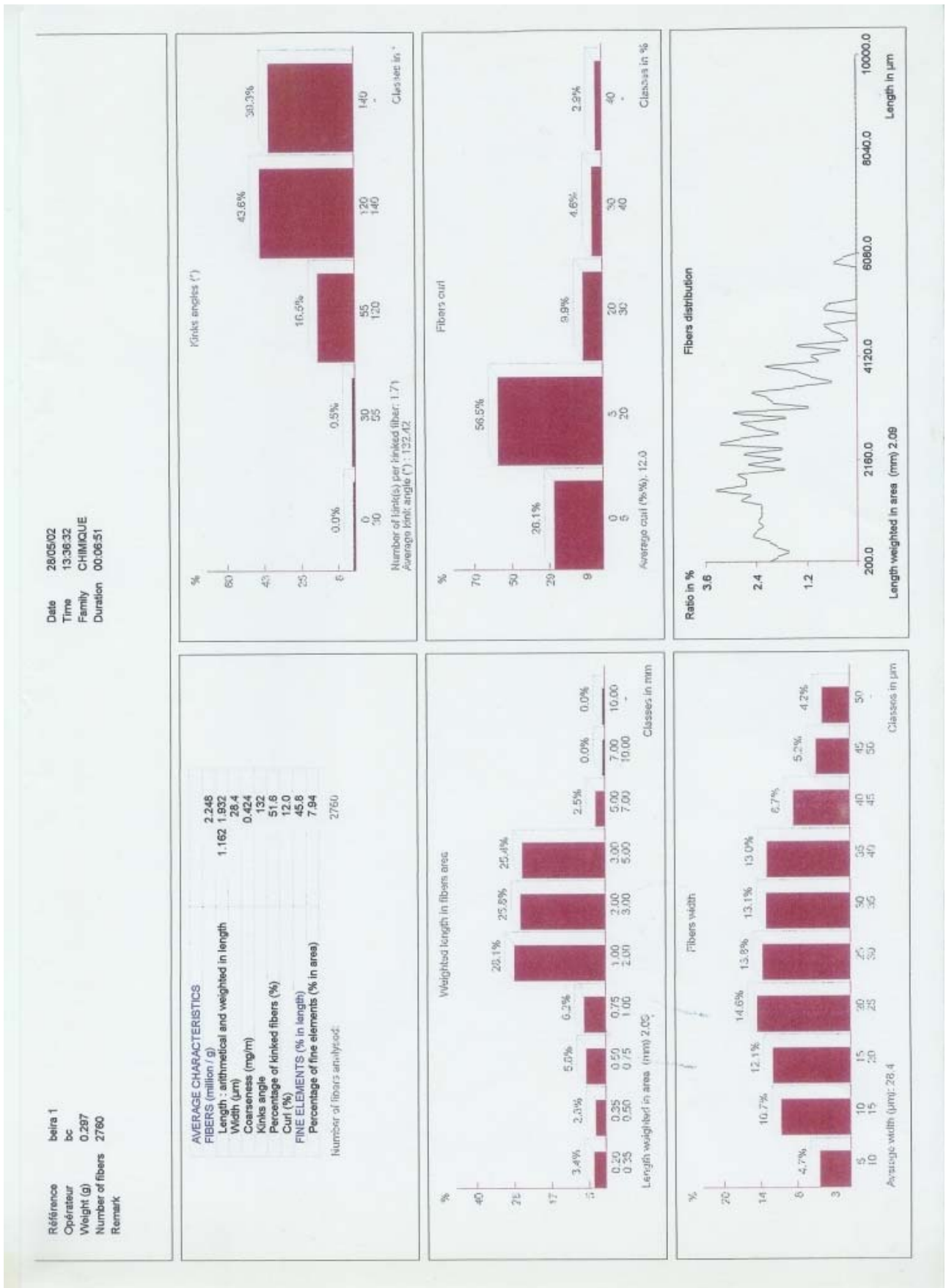


---

| <b>Pastas</b> | <b>99.1,g</b> | <b>101,c</b> | <b>103,g</b> | <b>104,g</b> |
|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| BR400_Av      | 0,1           | 2,1          | 0,0          | 0,2          |
| BR1000_Av     | 0,0           | 1,0          | 0,0          | 0,1          |
| BR1800_Av     | 0,0           | 0,8          | 0,0          | 0,0          |
| BR8000_Av     | 0,0           | 0,8          | 0,0          | 0,0          |
| FTR UBI_Av    | 0,1           | 0,8          | 0,0          | 0,0          |
| FTR_Av        | 0,1           | 1,3          | 0,0          | 0,0          |
| BRsur_Av      | 0,0           | 1,2          | 0,0          | 0,0          |
| I_Av          | 0,0           | 0,8          | 0,0          | 0,0          |
| BRps_Av       | 0,0           | 1,2          | 0,0          | 0,0          |

### ANEXO III

Análises morfológicas das fibras (Morfi e Cyberflex). **Beira 1** = pasta ECF e **Beira 2** = pasta ECF-light.



Date 28/05/02  
 Time 13:02:03  
 Family CHIMIQUE  
 Duration 00:06:51

Référence beira 1  
 Opérateur bc  
 Weight (g) 0.287  
 Number of fibers 2760  
 Remark

AVERAGE CHARACTERISTICS

|   |             |
|---|-------------|
| FIBERS (million / g)                        | 2.248       |
| Length: arithmetical and weighted in length | 1.162 1.832 |
| Width (µm)                                  | 28.4        |
| Coarseness (mg/m)                           | 0.424       |
| Kinks angle                                 | 132         |
| Percentage of kinked fibers (%)             | 51.8        |
| Curl (%)                                    | 12.0        |
| FINE ELEMENTS (% in length)                 | 48.8        |
| Percentage of fine elements (% in area)     | 7.94        |
| Number of fibers analysed:                  | 2760        |

Kinks angles (°)

|               |    |    |     |     |     |
|---------------|----|----|-----|-----|-----|
| Minimum class | 0  | 30 | 55  | 120 | 140 |
| Maximum class | 30 | 55 | 120 | 140 | -   |
| Ratio in %    | 0  | 1  | 17  | 44  | 39  |

Weighted length in fibers area

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |       |       |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| Minimum class | 0.20 | 0.35 | 0.50 | 0.75 | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 5.00 | 7.00  | 10.00 |
| Maximum class | 0.35 | 0.50 | 0.75 | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 5.00 | 7.00 | 10.00 | -     |
| Ratio in %    | 3    | 3    | 6    | 6    | 26   | 26   | 25   | 2    | 0     | 0     |

Length weighted in area (mm) 2.09

Fibers width

|               |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|---------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Minimum class | 5  | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
| Maximum class | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | -  |
| Ratio in %    | 5  | 11 | 12 | 15 | 14 | 13 | 15 | 8  | 5  | 4  |

Average width (µm) 28.4

Fibers curl

|               |    |    |    |    |    |
|---------------|----|----|----|----|----|
| Minimum class | 0  | 5  | 20 | 30 | 40 |
| Maximum class | 5  | 20 | 30 | 40 | -  |
| Ratio in %    | 26 | 57 | 10 | 5  | 3  |

Fibers distribution in % (not weighted)

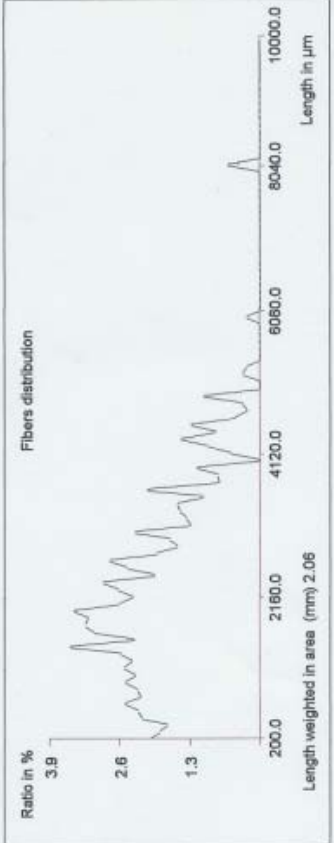
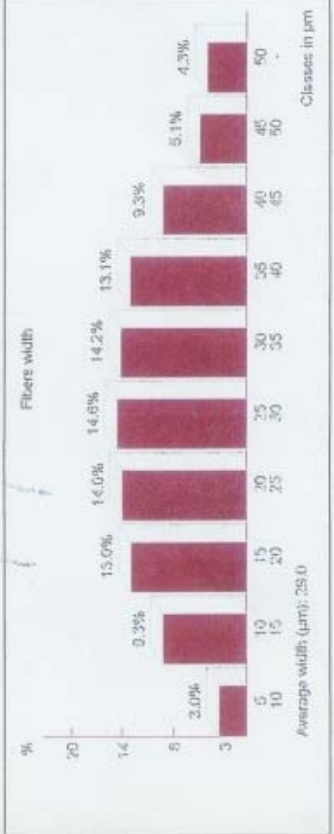
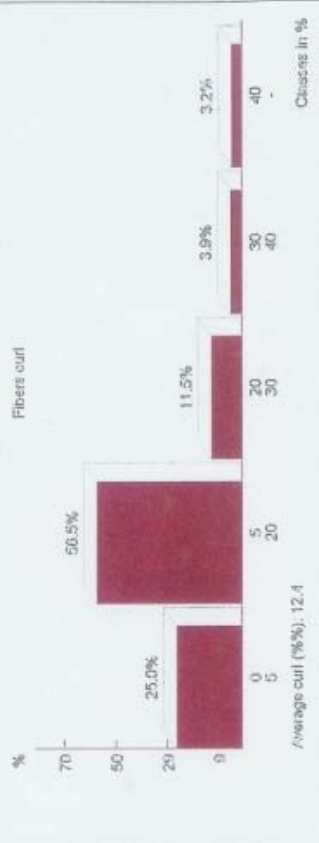
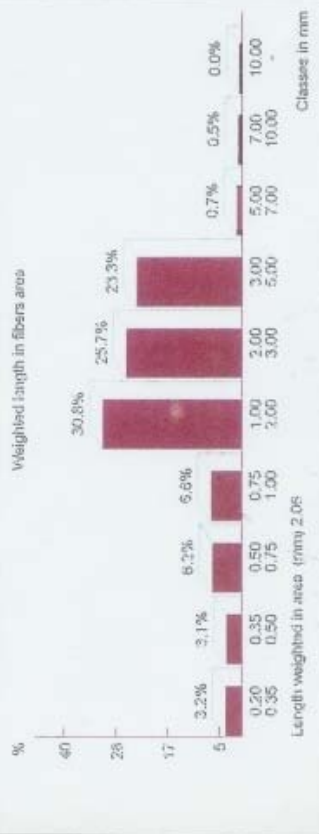
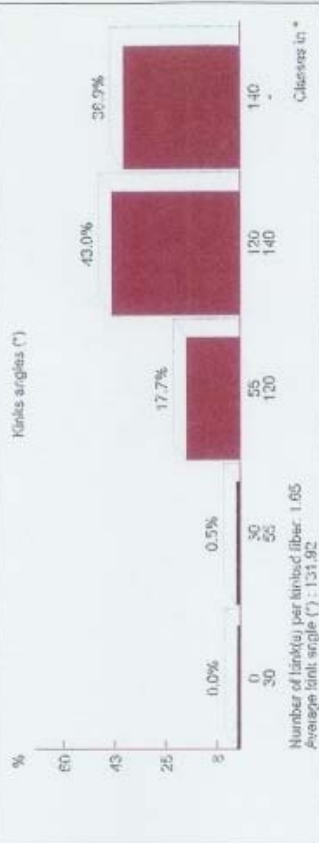


Référence : belra 1  
 Opérateur : bc  
 Weight (g) : 0.297  
 Number of fibers : 3426  
 Remark :

Date : 26/05/02  
 Time : 13:44:50  
 Family : CHIMIQUE  
 Duration : 00:06:48

**AVERAGE CHARACTERISTICS**

|  |             |
|--|-------------|
| FIBERS (million / g)                         | 2.932       |
| Length : arithmetical and weighted in length | 1.159 1.914 |
| Width (µm)                                   | 29.0        |
| Coarseness (mg/m)                            | 0.302       |
| Kinks angle                                  | 132         |
| Percentage of kinked fibers (%)              | 50.7        |
| Curl (%)                                     | 12.4        |
| FINE ELEMENTS (% in length)                  | 41.8        |
| Percentage of fine elements (% in area)      | 6.09        |
| Number of fibers analysed:                   | 3426        |



Date 28/05/02  
 Time 13:44:45  
 Family CHIMIQUE  
 Duration 00:06:48

Référence belra 1  
 Opérateur bc  
 Weight (g) 0.297  
 Number of fibers 3426  
 Remark

**AVERAGE CHARACTERISTICS**

|  |             |
|--|-------------|
| FIBERS (million / g)                         | 2.932       |
| Length : arithmetical and weighted in length | 1.159 1.914 |
| Width (µm)                                   | 29.0        |
| Coarseness (mg/m)                            | 0.302       |
| Kinks angle                                  | 132         |
| Percentage of kniked fibers (%)              | 50.7        |
| Curf (%)                                     | 12.4        |
| FINE ELEMENTS (% in length)                  | 41.8        |
| Percentage of fine elements (% in area)      | 6.09        |
| Number of fibers analysed:                   | 3426        |

**Kinks angles (°)**

|               |    |    |     |     |     |
|---------------|----|----|-----|-----|-----|
| Minimum class | 0  | 30 | 55  | 120 | 140 |
| Maximum class | 30 | 55 | 120 | 140 | -   |
| Ratio in %    | 0  | 0  | 10  | 43  | 36  |

**Weighted length in fibers area**

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |       |       |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| Minimum class | 0.20 | 0.35 | 0.50 | 0.75 | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 5.00 | 7.00  | 10.00 |
| Maximum class | 0.35 | 0.50 | 0.75 | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 5.00 | 7.00 | 10.00 | -     |
| Ratio in %    | 3    | 3    | 6    | 7    | 31   | 26   | 23   | 1    | 1     | 0     |

**Fibers curf**

|               |    |    |    |    |    |
|---------------|----|----|----|----|----|
| Minimum class | 0  | 5  | 20 | 30 | 40 |
| Maximum class | 5  | 20 | 30 | 40 | -  |
| Ratio in %    | 25 | 58 | 12 | 4  | 3  |

**Length weighted in area (mm) 2.06**

**Fibers width**

|               |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|---------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Minimum class | 5  | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
| Maximum class | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | -  |
| Ratio in %    | 5  | 9  | 13 | 14 | 15 | 14 | 13 | 9  | 5  | 4  |

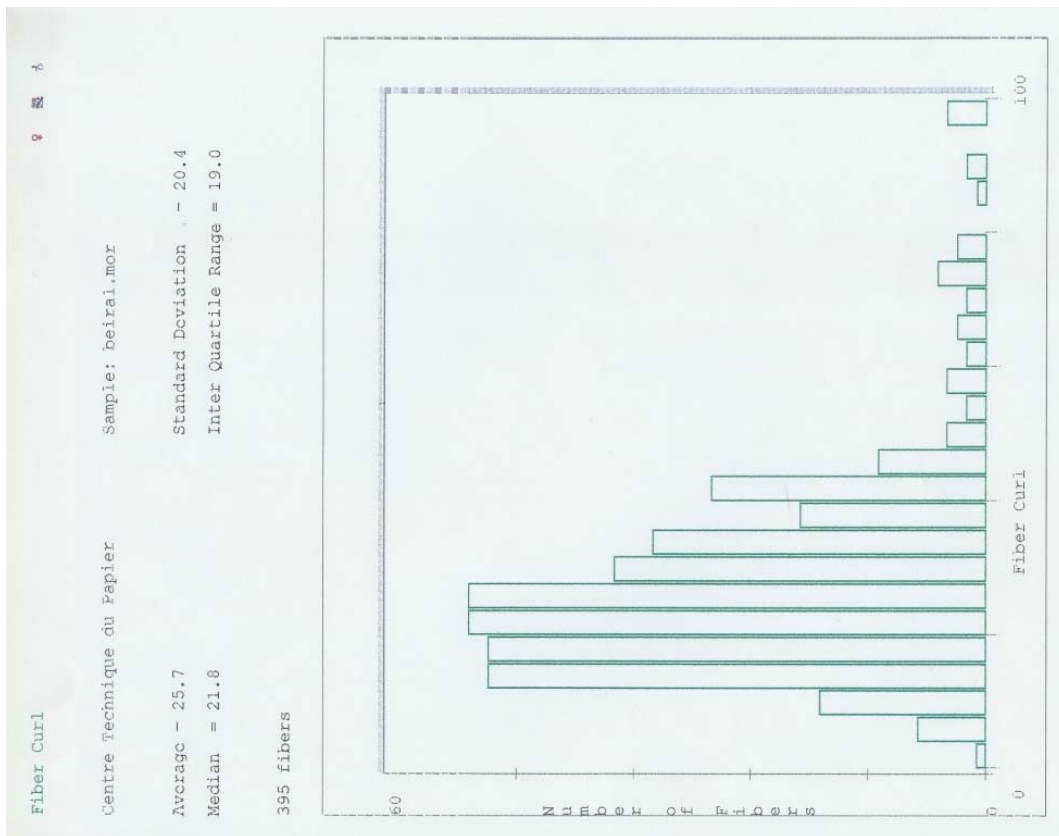
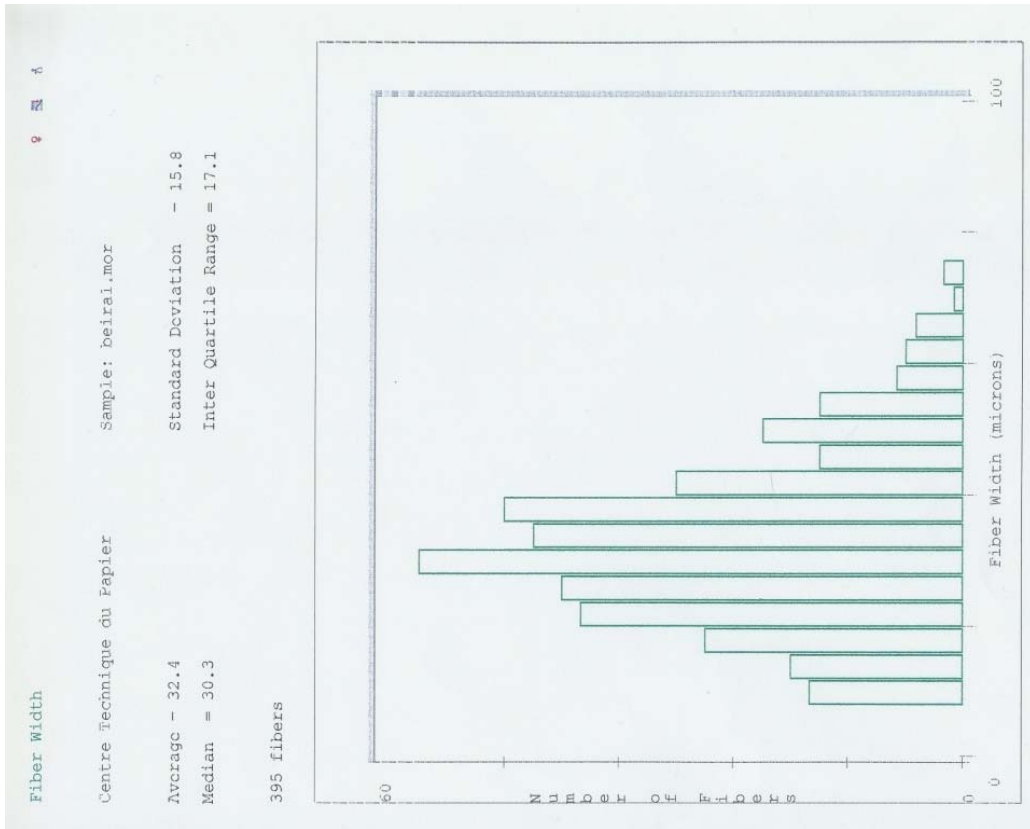
Average width (µm): 25.0

**Fibers distribution in % (not weighted)**

|                                 |        |            |           |           |           |           |           |           |           |           |
|---------------------------------|--------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Length (mm)                     | 10.00- | 7.00-10.00 | 5.00-7.00 | 3.00-5.00 | 2.00-3.00 | 1.00-2.00 | 0.75-1.00 | 0.50-0.75 | 0.35-0.50 | 0.20-0.35 |
| Number of fibers analysed: 3426 | 5      | 10         | 15        | 20        | 25        | 30        | 35        | 40        | 45        | 50        |
| Level                           | 10     | 15         | 20        | 25        | 30        | 35        | 40        | 45        | 50        | -         |



Level

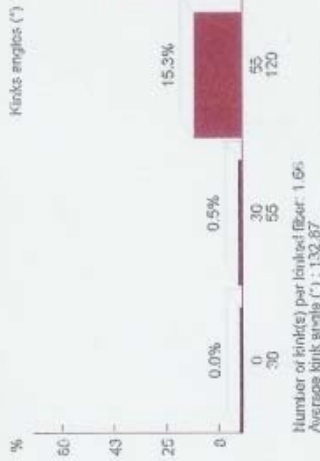


Référence belra 2  
 Opérateur bc1  
 Weight (g) 0.300  
 Number of fibers 3430  
 Remark

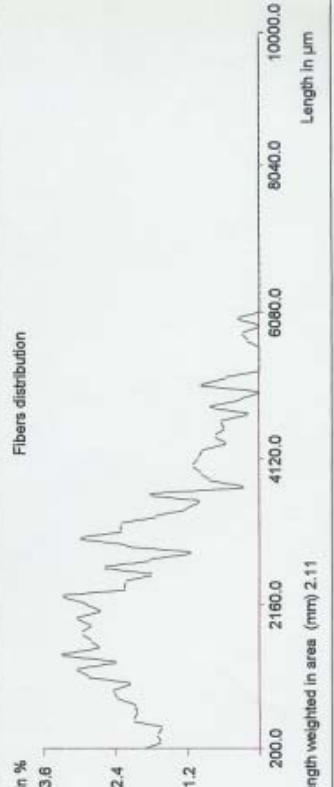
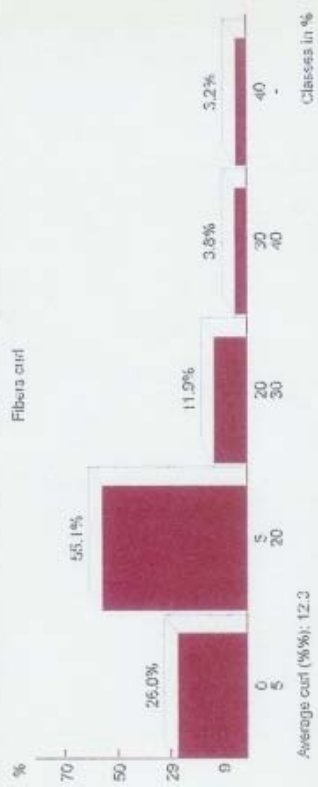
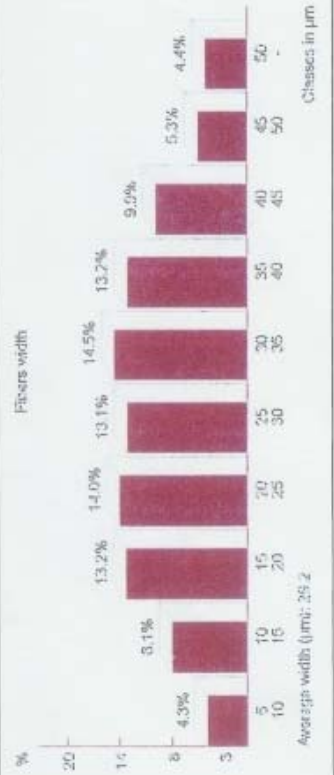
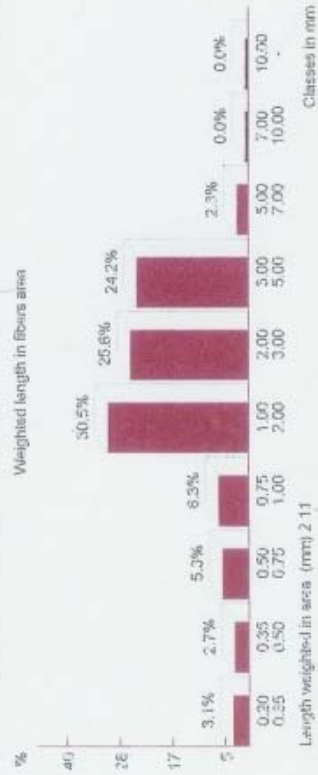
Date 28/05/02  
 Time 14:06:41  
 Family CHIMIQUE  
 Duration 00:06:50

**AVERAGE CHARACTERISTICS**

|  |             |
|--|-------------|
| FIBERS (million / g)                           | 2.830       |
| Length : arithmetical and weighted in length   | 1.199 1.958 |
| Width (µm)                                     | 29.2        |
| Coarseness (mg/m)                              | 0.313       |
| Kinks angle                                    | 133         |
| Percentage of kinked fibers (%)                | 51.4        |
| Curl (%)                                       | 12.3        |
| <b>FINE ELEMENTS (% in length)</b>             | 39.2        |
| <b>Percentage of fine elements (% in area)</b> | 5.27        |
| Number of fibers analysed                      | 3430        |

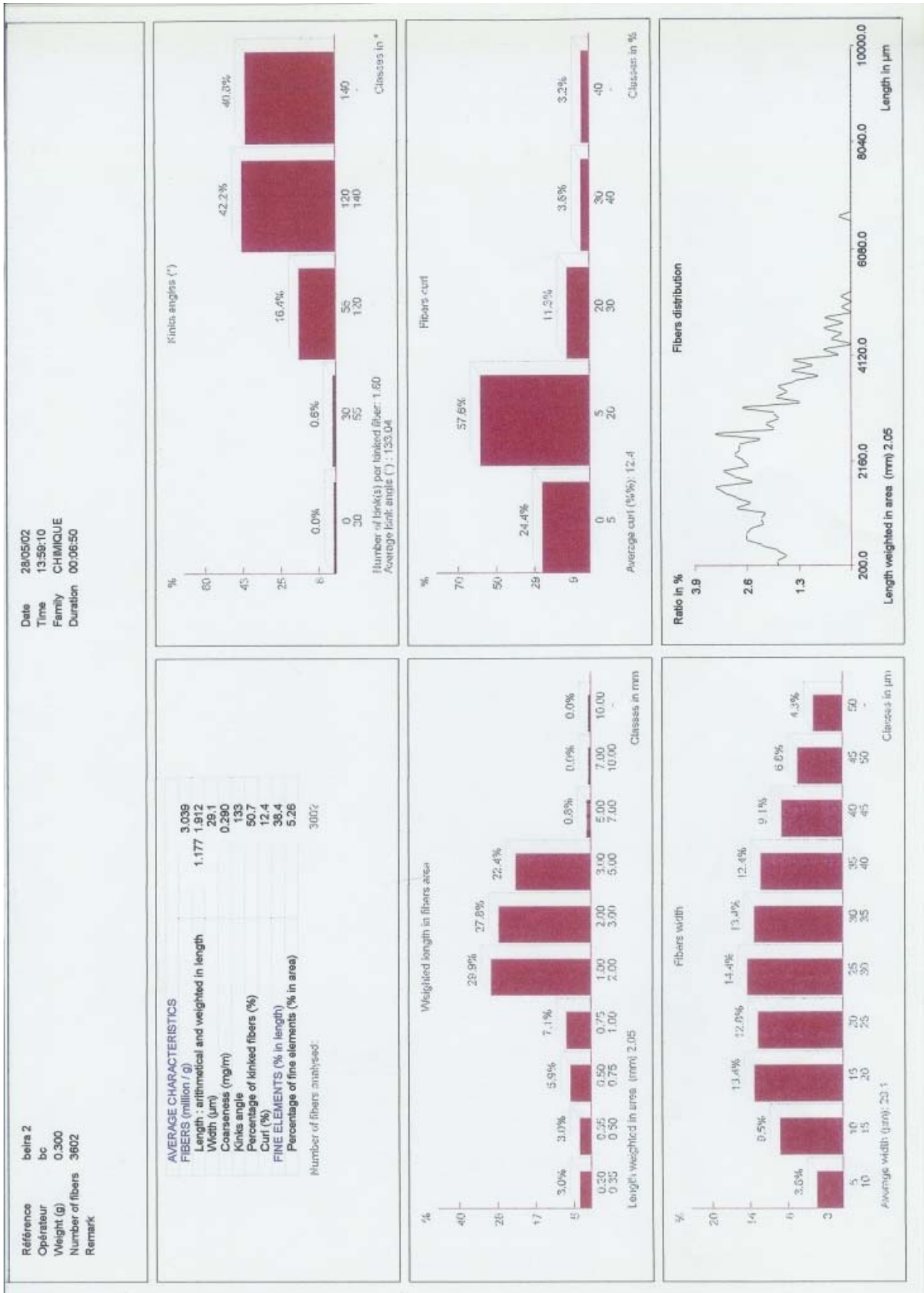


Number of kink(s) per isolated fiber: 1.6%  
 Average kink angle (°): 132.87



|   |  |               |     |     |     |     |     |               |    |    |     |     |               |            |    |    |    |    |    |    |    |    |   |            |   |   |    |    |    |    |    |    |   |   |
|---|--|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|----|----|-----|-----|---------------|------------|----|----|----|----|----|----|----|----|---|------------|---|---|----|----|----|----|----|----|---|---|
| <p>Reference: beta 2<br/>                 Operateur: bcl<br/>                 Weight (g): 0.300<br/>                 Number of fibers: 3400<br/>                 Remark:</p>  | <p>Date: 28/08/02<br/>                 Time: 14:08:29<br/>                 Family: CHMOQUE<br/>                 Duration: 00:08:50</p>   |               |     |     |     |     |     |               |    |    |     |     |               |            |    |    |    |    |    |    |    |    |   |            |   |   |    |    |    |    |    |    |   |   |
| <p><b>AVERAGE CHARACTERISTICS</b><br/>                 FIBERS (million / g)<br/>                 Length, arithmetical and weighted in length<br/>                 Width (um)<br/>                 Coarseness (mg/ny)<br/>                 Kink angle<br/>                 Percentage of kinked fibers (%)<br/>                 Curl (%)<br/> <b>FINE ELEMENTS (% in length)</b><br/>                 Percentage of fine elements (% in area)<br/>                 Number of fibers analyzed</p> <p>2.800<br/>                 1.198 1.668<br/>                 29.2<br/>                 0.313<br/>                 133<br/>                 81.4<br/>                 12.3<br/>                 36.2<br/>                 5.27<br/>                 3400</p> | <p><b>Fibers angles (°)</b></p> <table border="1"> <tr> <td>Minimum class</td> <td>0</td> <td>30</td> <td>55</td> <td>120</td> <td>140</td> </tr> <tr> <td>Maximum class</td> <td>30</td> <td>55</td> <td>120</td> <td>140</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Fiber in %</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>15</td> <td>43</td> <td>41</td> </tr> </table>   | Minimum class | 0   | 30  | 55  | 120 | 140 | Maximum class | 30 | 55 | 120 | 140 | -             | Fiber in % | 0  | 1  | 15 | 43 | 41 |    |    |    |   |            |   |   |    |    |    |    |    |    |   |   |
| Minimum class   | 0  | 30            | 55  | 120 | 140 |     |     |               |    |    |     |     |               |            |    |    |    |    |    |    |    |    |   |            |   |   |    |    |    |    |    |    |   |   |
| Maximum class   | 30   | 55            | 120 | 140 | -   |     |     |               |    |    |     |     |               |            |    |    |    |    |    |    |    |    |   |            |   |   |    |    |    |    |    |    |   |   |
| Fiber in %  | 0  | 1             | 15  | 43  | 41  |     |     |               |    |    |     |     |               |            |    |    |    |    |    |    |    |    |   |            |   |   |    |    |    |    |    |    |   |   |
| <p><b>Length: weighted in area (mm)</b></p> <p>2.11</p>   | <p><b>Fibers curl</b></p> <table border="1"> <tr> <td>Minimum class</td> <td>0</td> <td>5</td> <td>20</td> <td>30</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>Maximum class</td> <td>5</td> <td>20</td> <td>30</td> <td>40</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Fiber in %</td> <td>26</td> <td>55</td> <td>13</td> <td>4</td> <td>3</td> </tr> </table>   | Minimum class | 0   | 5   | 20  | 30  | 40  | Maximum class | 5  | 20 | 30  | 40  | -             | Fiber in % | 26 | 55 | 13 | 4  | 3  |    |    |    |   |            |   |   |    |    |    |    |    |    |   |   |
| Minimum class   | 0  | 5             | 20  | 30  | 40  |     |     |               |    |    |     |     |               |            |    |    |    |    |    |    |    |    |   |            |   |   |    |    |    |    |    |    |   |   |
| Maximum class   | 5  | 20            | 30  | 40  | -   |     |     |               |    |    |     |     |               |            |    |    |    |    |    |    |    |    |   |            |   |   |    |    |    |    |    |    |   |   |
| Fiber in %  | 26   | 55            | 13  | 4   | 3   |     |     |               |    |    |     |     |               |            |    |    |    |    |    |    |    |    |   |            |   |   |    |    |    |    |    |    |   |   |
| <p><b>Length: weighted in area (mm)</b></p> <p>2.11</p>   | <p><b>Fibers width</b></p> <table border="1"> <tr> <td>Minimum class</td> <td>5</td> <td>10</td> <td>15</td> <td>20</td> <td>25</td> <td>30</td> <td>35</td> <td>40</td> <td>45</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>Maximum class</td> <td>10</td> <td>15</td> <td>20</td> <td>25</td> <td>30</td> <td>35</td> <td>40</td> <td>45</td> <td>50</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Fiber in %</td> <td>3</td> <td>5</td> <td>13</td> <td>14</td> <td>13</td> <td>15</td> <td>13</td> <td>10</td> <td>5</td> <td>4</td> </tr> </table> <p>Number of fibers analyzed: 3400</p> <p>Average width (um): 20.2</p> | Minimum class | 5   | 10  | 15  | 20  | 25  | 30            | 35 | 40 | 45  | 50  | Maximum class | 10         | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | - | Fiber in % | 3 | 5 | 13 | 14 | 13 | 15 | 13 | 10 | 5 | 4 |
| Minimum class   | 5  | 10            | 15  | 20  | 25  | 30  | 35  | 40            | 45 | 50 |     |     |               |            |    |    |    |    |    |    |    |    |   |            |   |   |    |    |    |    |    |    |   |   |
| Maximum class   | 10   | 15            | 20  | 25  | 30  | 35  | 40  | 45            | 50 | -  |     |     |               |            |    |    |    |    |    |    |    |    |   |            |   |   |    |    |    |    |    |    |   |   |
| Fiber in %  | 3  | 5             | 13  | 14  | 13  | 15  | 13  | 10            | 5  | 4  |     |     |               |            |    |    |    |    |    |    |    |    |   |            |   |   |    |    |    |    |    |    |   |   |





Date 28/05/02  
 Time 13:58:16  
 Family CHIMIQUE  
 Duration 00:06:50

Référence beira 2  
 Opérateur bc  
 Weight (g) 0.300  
 Number of fibers 3602  
 Remark

AVERAGE CHARACTERISTICS

FIBERS (million / g) 3.039  
 Length - arithmetical and weighted in length 1.177 1.812  
 Width (µm) 281  
 Coarseness (mg/m) 0.280  
 Kinks angle 133  
 Percentage of kinked fibers (%) 50.7  
 Curl (%) 12.4  
 FINE ELEMENTS (% in length) 38.4  
 Percentage of fine elements (% in area) 5.28  
 Number of fibers analysed: 3602

Kinks angles (°)

|               |    |    |     |     |     |
|---------------|----|----|-----|-----|-----|
| Minimum class | 0  | 30 | 55  | 120 | 140 |
| Maximum class | 30 | 55 | 120 | 140 | -   |
| Ratio in %    | 0  | 1  | 15  | 42  | 41  |

Weighted length in fibers area

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |       |       |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| Minimum class | 0.20 | 0.35 | 0.50 | 0.75 | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 5.00 | 7.00  | 10.00 |
| Maximum class | 0.35 | 0.50 | 0.75 | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 5.00 | 7.00 | 10.00 | -     |
| Ratio in %    | 3    | 3    | 6    | 7    | 30   | 28   | 22   | 1    | 0     | 0     |

Fibers curl

|               |    |    |    |    |    |
|---------------|----|----|----|----|----|
| Minimum class | 0  | 5  | 20 | 30 | 40 |
| Maximum class | 5  | 20 | 30 | 40 | -  |
| Ratio in %    | 24 | 58 | 11 | 4  | 3  |

Length weighted in area (mm) 2.05

Fibers width

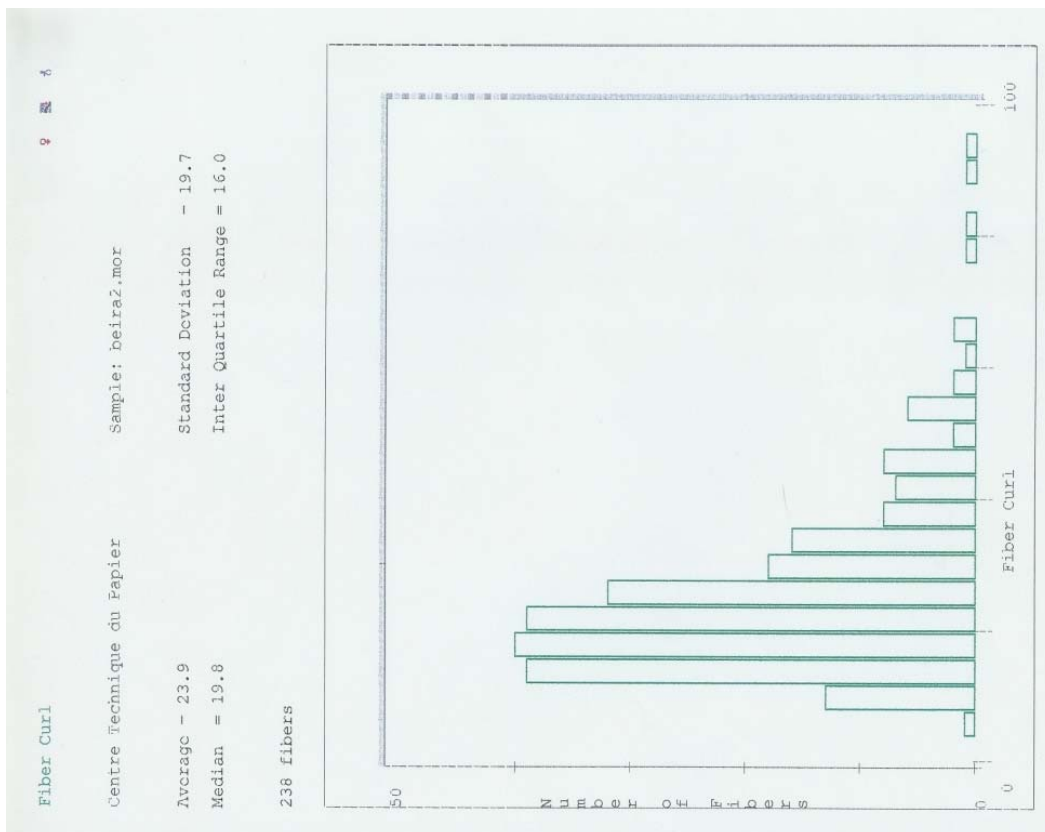
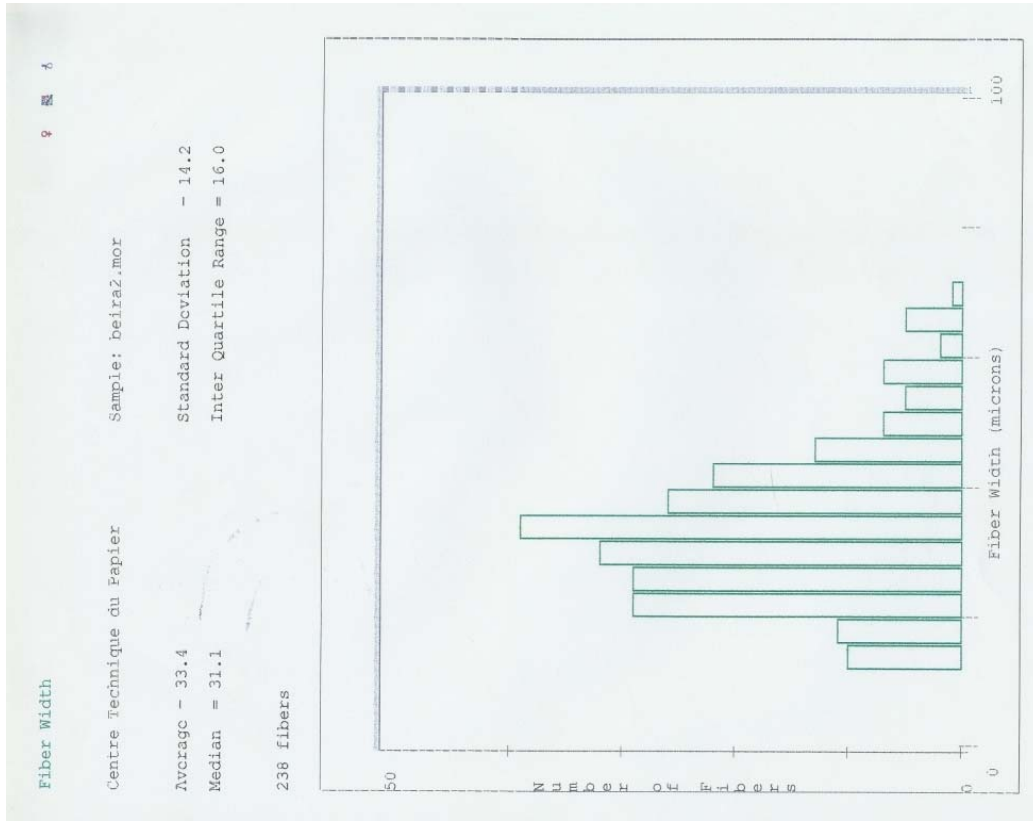
|               |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|---------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Minimum class | 5  | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
| Maximum class | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | -  |
| Ratio in %    | 4  | 10 | 13 | 13 | 14 | 13 | 12 | 9  | 7  | 4  |

Average width (µm): 25.1

Fibers distribution in % (not weighted)

|             |        |            |           |           |           |           |           |           |           |           |
|-------------|--------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Length (mm) | 10.00- | 7.00-10.00 | 5.00-7.00 | 3.00-5.00 | 2.00-3.00 | 1.00-2.00 | 0.75-1.00 | 0.50-0.75 | 0.35-0.50 | 0.20-0.35 |
| Ratio in %  | 0      | 0          | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
| Level       | 0      | 0          | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |

Number of fibers analysed: 3602



## **BIBLIOGRAFIA**

Abrantes, S., Duarte, A.P. e Queiroz, J.A. (2000) Effect of xylanase pretreatment on kraft pulping and pulp bleachability of *Eucalyptus globulus*. *Proc. 3<sup>rd</sup> European Symposium on Biochemical Engineering Science*, Copenhagen, nº 2.3.

Abreu, H. S. e Oertel, A. C. (1999) Estudo químico da lignina de *Paullinia rubiginosa*. *Cerne*, 5(1): 52-60.

Adamson, A.W. e Gast, A.P. (1997) *Physical Chemistry of Surfaces*. 6<sup>th</sup> ed. Wiley Interscience Pub., John Wiley & Sons, Inc., New York.

Ahvazi, B.C., Pageau, G. e Argyropoulos, D.S. (1998) On the formation of diphenylmethane structures in lignin under kraft, EMCC, and soda pulping conditions. *Can. J. Chem.*, 76: 506-512.

Aitken, Y., Cadel, F. e Voillot, C. (1988) *Constituants fibreux des pates, papiers et cartons – pratique de l'analyse*. CTP e EFPG (Ed.), Grenoble.

Aitzetmüller, K. (1978) Sugar analysis by high-performance liquid chromatography using silica columns., *J. Chromatography*, 156: 354-358.

Akim, L.G., Colodette, J.L. e Argyropoulos, D.S. (2001) Factors limiting oxygen delignification of kraft pulp. *Can. J. Chem.*, 79: 201-210.

Ala-Kaila, K., Li, J., Sevastynova, O e Gellerstedt, G. (2003) Apparent and actual delignification response in industrial oxygen-alkali delignification of birch pulp, *Tappi J.*, 2(10): 85.

Ala-Kaila, K. e Reilama, I. (2001) Step-wise delignification response in na industrial two-stage oxygen-alkali delignification process. *Pulp Paper Can.*, 102(6): 53-55.

Al-Dajani, W.W. e Gellerstedt, G. (2001) Cooking parameters controlling the light absorption coefficient of alkaline pulps. *Proc. 11<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Nice, I: 83-86.

Alén, R. (2000) Structure and Chemical Composition of Wood. *Forest Products Chemistry*. Papermaking Science and Technology Series. J. Gullichsen e H. Paulapuro (Eds.), Fapet Oy, Helsinki. Book 3, cap. 1: 12-57.

Alves, A., Schwanninger, M., Pereira, H. e Rodrigues, J. (2006) Analytical pyrolysis as a direct method to determine the lignin content in wood. Part 1: Comparison of pyrolysis lignin with Klason lignin. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 76: 209-213.

Alves, A.M.M. (2004) *Caracterização da composição química da madeira de pinheiro bravo (Pinus pinaster Aiton) por pirólise analítica*. Tese de mestrado. Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.

Ämmälahti, E., Brunow, G., Bardet, M., Robert, D. e Kilpeläinen, I. (1999) Identification of side chain structures in a poplar lignin using three-dimensional HMQC-HOHAHA NMR spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.*, 46: 5113-5117.

Ämmälahti, E. (1999) *Application of NMR spectroscopy to structural studies of lignin*. Tese de doutoramento. Faculty of Science of the University of Helsinki, Helsinki.

Annergren, G., Boman, M., Olsson, E., Wikman, B. e Österberg, F. (1995) Elimination of chromophoric structures in modern kraft pulp bleaching sequences. *Proc. 8<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry, Helsinki*, 1: 745-752.

Argyropoulos, D.S. e Rojas, O.J. (2004) Lignin structural insights during pulping and bleaching. *Proc. III Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel, Córdoba*, 520-524.

Argyropoulos, D.S., AKim, L. e Ahvazi, B. (2002a) Salient reactions in lignin during pulping and bleaching. *Proc. 88<sup>th</sup> PAPTAC Annual Meeting, Montreal*, A: 165-172.

Argyropoulos, D.S., Sun, Y.J. e Palus, E. (2002b) Isolation of residual kraft lignin in high yield and purity. *J. Pulp Paper Sci.*, 28 (2): 50-53.

Argyropoulos, D. S. e Liu, Y. (2000) The role and fate of lignin's condensed structures during oxygen delignification. *J. Pulp Paper Sci.*, 26(3): 107-113.

Argyropoulos, D. S., Ahvazi, B. C., Pageau, G. e Liu, Y. (1999) Understanding the role and fate of lignin's condensed structures during pulping and oxygen delignification. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, I: 340-345.

Argyropoulos, D.S. (1999) Applications of Quantitative <sup>31</sup>P NMR to Pulping, Bleaching and Yellowing. *Advances in Lignocellulosics Characterization*. Dimitris S. Argyropoulos (Ed.), Tappi Press, Atlanta. Cap. 4: 109-129.

Argyropoulos, D.S. (1995a) Fundamental NMR studies of lignins: emerging answers to issues of concern to pulping, TCF bleaching and yellowing. *Miscellaneous Report*, MR302: 1-12.

Argyropoulos, D.S. (1995 b) <sup>31</sup>P NMR in wood chemistry: a review of recent progress. *Res. Chem. Intermed.*, 21(3-5): 373-395.

Argyropoulos, D.S. (1994) Quantitative phosphorus-31 NMR analysis of lignins, a new tool for the lignin chemist. *J. Wood Chem. Technol.*, 14(1): 45-63.

Arnaud, P. (1979) *Curso de Química Orgânica*. Dinalivro, Lisboa. Trad. Mário B. Nogueira.

Arpalahti, O., Engdahl, H., Jäntti, J., Kiiskilä, E., Liiri, O., Pekkinen, J., Puumalainen, R., Sankala, H. e Vehmaan-Kreula, J. (2000) White Liquor Preparation. *Chemical Pulping*. Papermaking Science and Technology Series. J. Gullichsen e H. Paulapuro (Eds.), Fapet Oy, Helsinki. Book 6B, cap. 14: 135-204.

Asgari, F. e Argyropoulos, D.S. (1998) Fundamentals of oxygen delignification. Part II. Functional group formation/elimination in residual kraft lignin. *Can. J. Chem.*, 76 (11): 1606-1615.

Asgari, F. e Argyropoulos, D.S. (1997) Kinetics of functional group formation/elimination in residual kraft lignin during oxygen delignification. *Proc. Tappi Pulping Conference*, 951-962.

Atalla, R.H., Agarwal, U.P. e Bond, J.S. (1992) Raman Spectroscopy. *Methods in Lignin Chemistry*, S.-Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap.4.6: 162-176.

Atik, C. e Balaban, M. (2003) Relation between CIELAB color values and the lignin content of kraft pulps during bleaching. *Cell. Chem. Technol.*, 37(5-6): 385-389.

Axegård, P. e Wikén, J.E. (1983) Delignification studies – factors affecting the amount of “residual lignin”. *Svensk Papperstidn.*, R178-R184.

Axelsson, P., Berggren, R., Berthold, F. e Lindström, M.E. (2005) Molecular mass distribution of lignin and lignin-carbohydrate complexes in birch kraft pulps: changes caused by the conditions in the cook and their relation to unbleached pulp brightness and bleachability. *J. Pulp Paper Sci.*, 31(1): 19-27.

Axelsson, P., Berggren, R., Lindström, M.E. e Berthold, F. (2002) Molecular mass distribution of lignin and LCC – relation to pulp brightness. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku/Åbo, 87-90.

Axelsson, P., Ek, M. e Teder, A. (2001) Influence of the alkali profile in the kraft cook on the bleachability of birch. *Proc. 11<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Nice, I: 41-44.

Balakshin, M.Y., Capanema, E.A., Chen, C-L. e Gracz, H.S. (2003) Elucidation of the structure of residual and dissolved pine kraft lignins using HMQC NMR technique. *J. Agric. Food Chem.*, 51: 6116-6127.

Balakshin, M.Y., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Silva, A.M.S., Domingues, P. e Amado, F.M.L. (2001) Studies on lignin and lignin - carbohydrate complex by application of advanced spectroscopic techniques. *Proc. 11<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Nice, I: 103-106.

Baptista, C., Belgacem, M.N. e Duarte, A.P. (2006a) The effect of wood extractives on pulp properties of maritime pine kraft pulp. *Appita J.*, 59(4): 311-316.

Baptista, C., Robert, D. e Duarte, A.P. (2006b) Effect of pulping conditions on lignin structure from maritime pine kraft pulps. *Chem. Eng. J.*, 121: 153-158.

Baptista, C., Belgacem, M.N. e Duarte, A. P. (2004) The effect of surfactants on kraft pulping of *Pinus pinaster*, *Appita J.*, 57(1): 35-39.

Baptista, C., Duarte, A.P. e Belgacem, M.N. (2002) Characterization of kraft lignin from *Pinus pinaster*. *Cell. Chem. Technol.*, 36(1-2): 137-149.

Baptista, C., Belgacem, M.N., Robert, D. e Duarte, A.P. (2000) Influence of pulping conditions on lignin structure from *Pinus pinaster* kraft pulps. *Proc. 6<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Bordeaux, 657.

Baptista, C., Belgacem, M.N. e Duarte, A.P. (1998) Comparative study of kraft lignin of *Pinus pinaster* as obtained by batch and flow-through reactors. *Proc. 5<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Aveiro, 369-372.

Baptista, C. (1994) *Pastas de Eucalipto obtidas pelos processos Kraft, Bissulfito e Organosolvo (etanol/água) – pesquisa das diferenças de qualidade*. Tese de mestrado. Universidade da Beira Interior, Covilhã.

Bardet, M., Foray, M.-F. e Robert, D. (1985) Use of the DEPT pulse sequence to facilitate the <sup>13</sup>C NMR structural analysis of lignins. *Makromol. Chem.*, 186: 1495-1504.

Bassett, J., Denney, R.C., Jeffery, G.H. e Mendham, J. (1981) Vogel - *Análise Inorgânica Quantitativa*. 4<sup>a</sup> ed. Editora Guanabara S.A. Rio de Janeiro. Trad. Aida Espinola.

Belgacem, M.N., Evtuguin, D.V. e Deineko, I. (2002) Influence of the base nature on the lignin reactivity and oxidation selectivity during oxygen delignification of *Picea excelsa*. *Cell. Chem. Technol.*, 36 (3-4): 327-338.

Benar, P., Gonçalves, A.R., Mandelli, D., Ferreira, M.C. e Schuchardt, U. (1999) Principal component analysis of the hydroxymethylation of sugarcane lignin: a time-depending study by FTIR. *J. Wood Chem. Technol.*, 19 (1&2): 151-165.

Bergelin, E. and Holmbom, B. (2003) Deresination of birch kraft pulp in bleaching, *J. Pulp Paper Sci.*, **29**(1): 29-33.

Berns, R.S. (2000) Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology. 3<sup>rd</sup> ed. New York.

Bertaud, F., Mortha, G. e Roux, J.C. (2000) Development of an analytical technique for the determination of synthetic polymeric contaminants in pulps by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Pyr-GC/MS): a tool to estimate the quality of recycled fibres based papers. *Proc. 6<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Bordeaux, 213-217.



- Bikova, T. e Treimanis, A. (2002) Multi-wave UV/VIS Detection in SEC analysis of lignin and lignin-carbohydrate complex structure. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku/Åbo, 209-212.
- Bikova, T., Klevinska, V., Ereemeeva, T. e Treimanis, A. (2001) Study on alkali-accessible chromophores from unbleached kraft pulp. *Holzforschung*, 55 (5): 554-558.
- Billmeyer Jr., F., Saltzman, M. (1981) *Principles of Color Technology*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Blackstone, M. e Ridgeland, S.C. (1996) Pulping wood using fatty acids esters of polyoxyalkaleneglycols to enhance pulping uniformity and pulp yield, U.S. Pat. 5,501,769.
- Boeriu, C.G., Bravo, D., Gosselink, R.J.A. e van Dam, J.E.J. (2004) Characterization of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Ind. Crops Prod.*, 20: 205-218.
- Borchardt, J.K., Schroeder, T.J. e Lowe, R.W. (2002) Improving pulping performance through the use of surfactants. *Proc. 88<sup>th</sup> PAPTAC Annual Meeting*, Montreal, A: 267-272.
- Borchardt, J.K., Genco, J.M. e Paradis, M.A. (2001) Improving digester performance through the use of surfactants. *Proc. 87<sup>th</sup> PAPTAC Annual Meeting*, Montreal, C: 83-88.
- Borges, J.G. (2001) Ordenamento florestal. *A floresta, que futuro? Conferência Nacional sobre Prevenção e Investigação de Incêndios Florestais* (Évora). Ministério da Administração Interna, Lisboa. 63-65.
- Bose, S.K., Wilson, K.L., Hausch, D.L. e Francis, R.C. (1999) Lignin analysis by permanganate oxidation. II. Lignins in acidic organosolv pulps. *Holzforschung*, 53 (6): 603-609.
- Bose, S.K., Wilson, K.L., Francis, R.C. e Aoyama, M. (1998) Lignin analysis by permanganate oxidation. I. Native spruce lignin. *Holzforschung*, 52 (3): 297-303.
- Bouchard, J., Allen, L., Lapointe, C. e Pitz, M. (2002) Improved deresination during oxygen delignification. *Proc. 88<sup>th</sup> PAPTAC Annual Meeting*, Montreal, B: 59-64.
- Bristow, J.A. (1999) ISO Brightness – A more complete definition. *Tappi J.*, 82 (10): 54-56.
- Browning, B.L. (1967a) *Methods of Wood Chemistry*, vol. I, John Wiley & Sons, Inc., New York.

- Browning, B.L. (1967b) *Methods of Wood Chemistry*, vol. II, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Brunow, G., Ämmälähti, E., Niemi, T., Sipilä, J., Simola, L.K. e Kilpeläinen, I. (1998) Labelling of a lignin from suspension cultures of *Picea abies*. *Phytochemistry*, 47: 1495-1500.
- Bryce, J.R.G. (1980) Alkaline pulping. *Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology*. 3<sup>rd</sup> ed. J. Casey (Ed.) John Wiley & Sons, New York. Vol. I, cap. 4: 377-492.
- Buchert, J., Teleman, A., Herjunpää, V., Tenkanen, M., Viikari, L. e Vuorinen, T. (1995) Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional kraft pulp. *Tappi J.*, 78 (11): 125-130.
- Bustamante, L. e Caperos, A. (1996) Utilización de las lenhas de pino como materia prima celulósica. *Trabajos de Investigación*. Asociación de Investigación Técnica de la Industria Papelera Espanhola, Madrid, 2: 39-42.
- Butterfield, B.G. e Meylan, B.A. (1980) *Three-dimensional structure of wood - An ultrastructural approach*. 2<sup>nd</sup> ed. Chapman and Hall, Londres.
- Cabral, F.C. e Telles, G.R. (2005) *A Árvore em Portugal*. 2<sup>o</sup> ed. Assírio e Alvim, Lisboa.
- Capanema, E.A., Balakshin, M.Y. e Chen, C.-L. (2004) An improved procedure for isolation of residual lignins from hardwood kraft pulps. *Holzforschung*, 58 (5): 464-472.
- Capanema, E.A., Balakshin, M.Y., Chen, C-L, Gratzl, J.S. e Gracz, H. (2001) Structural analysis of residual and technical lignins by <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C correlation 2D NMR-spectroscopy. *Holzforschung*, 55 (3): 302-308.
- Cardona-Barrau, D., Mateo, C., Chirat, C. e Lachenal, D. (2002) Application of ESR spectroscopy in cooking and bleaching studies. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku/Åbo, 377-380.
- Carvalho, A. (1997) *Madeiras Portuguesas - Estrutura Anatómica, Propriedades, Utilizações*. Vol. II. Direcção Geral das Florestas, Lisboa.

Carvalho, A. (1996) *Madeiras Portuguesas – Estrutura Anatômica, Propriedades, Utilizações*, vol. I, Instituto Florestal, Lisboa.

Ceccarini, J., Collomb, B., Gueguen, G., Mouttet, B. e Robert, A. (1978) Blanchiment O<sub>2</sub>-NaOH de pâtes chimiques écrues de feuillus et de résineux. I – Variations des indices Kappa et des DPv des pâtes en fonction des pourcentages de soude utilisés. *A.T.I.P.*, 32 (9): 360-366.

Celpa (2006) Associação Nacional da Indústria Papeleira. *A importância económica do sector de pasta e papel*, [www.celpa.pt](http://www.celpa.pt), 12.01.06.

Celpa (2004) Associação Nacional da Indústria Papeleira. *Boletim Estatístico da Indústria Papeleira*. Lisboa.

Chai, X.-S., Hou, Q.X. e Zhu, J.Y. (2003) Carboxyl groups in wood fibers. 2. The fate of carboxyl groups during alkaline delignification and its application for fiber yield prediction in alkaline pulping. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42: 5445-5449.

Chai, X.-S., Zhu, J.Y. e Li, J. (2001) A simple and rapid method to determine hexenuronic acid groups in chemical pulps. *J. Pulp Paper Sci.*, 27(5): 165-170.

Chai, X.S. e Zhu, J.Y. (1999) Rapid kappa number determination using spectrophotometry. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, I: 378-383.

Chakar, F., Allison, I., McDonough, T.J. e Ragauskas, A. (2000) Evaluation of hexenuronic acids in U.S. kraft pulps. *Proc. 6<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Bordeaux, 253-256.

Chan, K.P., Argyropoulos, D S., White, D.M., Yeager, G.W. e Hay, A.S. (1994) Facile quantitative analysis of hydroxyl end groups of poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)s by <sup>31</sup>P NMR spectroscopy. *Macromolecules*, 27: 6371-6375.

Chang, H-m. (1992) Isolation of Lignin from Pulp. *Methods in Lignin Chemistry*. S.Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 3.2: 71-74.

Chen, C.I. (1990) Process for producing kraft pulp for paper using non-ionic surface active agents to improve pulp yield, U.S. Pat. 4,952,277.

Chen, C.-L. (1992a) Nitrobenzene and Cupric Oxide Oxidations. *Methods in Lignin Chemistry*. S.Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 6.2: 301-321.

Chen, C.-L. (1992b) Determination of Total and Aliphatic Hydroxyl Groups. *Methods in Lignin Chemistry*. S.Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 7.1: 409-422.

Chen, C.-L. (1991) Lignin: Occurrence in Wood Tissues, Isolation, Reactions and Structure. *Wood Structure and Composition*. M. Lewin e I.S. Goldstein (Eds.), Marcel Dekker, New York. 183-261.

Chirat, C., Mateo, C., Furstoss, H., Jeunet, A. e Lachenal, D. (2002) Formation of chromophores from carbohydrates during pulping and their impact on bleaching. *Pulp Paper Can.*, 103(2): 28-30.

Chirat, C., Mateo, C., Furstoss, H., Jeunet, A., Lachenal, D. (2000) Formation of chromophores from carbohydrates during pulping and their impact on bleaching. *Proc. International Pulp Bleaching Conference*, Halifax, 4 pp.

Chirat, C., Cardona-Barrau, D. e Lachenal, D. (1999) Effect of oxygen on residual lignin: ways to improve lignin removal. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, I: 238-241.

Choi, J.-W., Faix, O. e Meier, D. (2001) Characterization of residual lignins from chemical pulps of spruce (*Picea abies* L.) and beech (*Fagus sylvatica* L.) by analytical pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Holzforschung*, 55 (2): 185-192.

Choi, J.-W. e Faix, O. (1999) Investigation on residual lignins and residual carbohydrates and the covalent bonds between them. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, I: 368-373.

Christensen, P.K. (1987) *Wood and Pulping Chemistry*. Lab. Chem. Eng., Technical University of Norway, Oslo.

CIE International Commission on Illumination (1978) *Recommendations on Uniform Color Spaces, Color – Difference Equations, Psychometric Color Terms*. Supplement N<sup>o</sup>. 2 to CIE Publication N<sup>o</sup>. 15, (E-1.3.1) 1971, (TC-1.3) 1978. Bureau Central de la CIE. Paris.

Clark, J.A. (1985) *Pulp Technology and Treatment for Paper*. 2<sup>nd</sup> ed., Miller Freeman Publications, Inc., San Francisco.

Cole, B.J.W., Huth, S.P. e Runnels, P.S. (1993) Modification of high-yield pulps with polyethylene glycols. I. Model compound and isolated lignin studies. *J. Wood Chem. Technol.*, 59-72.

Collins, T.J., Fattaleh, N.D., Vuocolo, L.D., Horwitz, C.P., Hall, J.A., Wright, L.J., Suckling, I.D., Allison, R.W. e Fullerton, T.J. (1998) New efficient selective TCF wood pulp bleaching. *Proc. Tappi Pulping Conference*, 1291-1300.

Colodette, J.L., Gomide, J.L., Girard, R., Jääskeläinen, A-S. e Argyropoulos, D.S. (2002) Influence of pulping conditions on *Eucalyptus* kraft pulp yield, quality and bleachability. *Tappi J.*, 1(1): 14-20.

Colodette, J.L., Gomide, J.L., Argyropoulos, D.S., Robles, Y.A.M., Almeida, J.M., Mehlman, S.K. e Brito, A.G.H. (1999) Effect of pulping processes on bleachability with ECF, Z-ECF and TCF bleaching. *Appita J.*, 52(5): 368-374.

Collodette, J.L., Gomide, J.L., Argyropoulos, D.S., Robles, Y.A.M., Almeida, J.M., Mehlman, S.K. e Brito, A.G.H. (1998) Effect of the pulping process on pulp bleachability with ECF, Z-ECF and TCF bleaching sequences. *Proc. International Pulp Bleaching Conference*, Helsinki, 1: 61-70.

Color Touch 2 Model ISO (1994) Manual de Instruções. Technidyne Corporation, USA.

Costa Leal, L. (2006) *A indústria papeleira no contexto das alterações climáticas*. [www.celpa.pt](http://www.celpa.pt), 12.01.06.

Costa, M.M., Filho, C.L., Santos, C.A., Colodette, J.L. e Robles, Y.A. (2004) Low environmental impact sequences for attaining a high brightness level with *Eucalyptus spp* pulp. *Proc. III Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel*, Córdoba, 245-255.

Cotrim, A.R., Ferraz, A., Gonçalves, A.R., Silva, F.T. e Bruns, R.E. (1999) Identifying the origin of lignins and monitoring their structural changes by means of FTIR-PCA and -SIMCA. *Bioresource Technology*, 68: 29-34.

Crestini, C., Argyropoulos, D.S. (1996) Toward a facile technique for the quantitative determination/distinction of ester bonds in straw lignins. *Proc. 4<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Stresa, 51-55.

Dahllöf, H. (1998) Modern bleaching technology for Eucalyptus pulps. *Proc. XVI Encontro Nacional da Tecnicalpa*, Covilhã, 14 pp.

Dahlman, O., Mörck, R., Larsson, P. T., Lindquist, A. e Rydlund, A. (1997) Modification of the hemicellulose composition during TCF bleaching of kraft pulps. *Proc. 9<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Montreal, M1: 1-4.

Dai, Q., Chang, H.-m. e Jameel, H. (2001) Influence of pretreatment with gas-off on the bleachability and extractive content of extended delignified softwood pulps. *Proc. 11<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Nice, I: 121-124.

Daniel, A.I.D., Pascoal Neto, C., Evtuguin, D.V. e Silvestre, J.D. (2003) Hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* kraft pulps: variation with pulping conditions and effect on ECF bleachability. *Tappi J.*, 2(5): 3-8.

Daniel, A.I.D. (2003) *Influência da composição e estrutura dos componentes da pasta kraft na sua branqueabilidade*. Tese de doutoramento. Universidade de Aveiro, Aveiro.

Daniel, A.I.D., Pascoal Neto, C., Evtuguin, D.V. e Silvestre, A.J.D. (2002) What chemical features of kraft pulps really determine their ECF bleaching response? *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku Åbo, 95-98.

Dawson-Andoh, B.E., Morrel, J.J., Bierman, C.J. e Hull, J.L. (1991) Effect of fungal pre-treatment on strength and optical properties of softwood and hardwood kraft pulps. *Tappi J.*, 74(10): 187-189.

Dence, C.W. (1996) Chemistry of chemical pulp bleaching. *Pulp Bleaching – Principles and Practice*. C.W. Dence e D.W. Reeve (Eds.), Tappi Press, Atlanta, III. Cap.3: 125-159.

Direcção Geral das Florestas (2004) <http://www.minagricultura.pt> 12.07.2004.

Direcção Geral dos Recursos Florestais (2006) <http://www.dgrf.min-agricultura.pt> 19.01.2006.

- Dobele, G., Meier, D., Faix, O., Radtke, S., Rossinskaja, G. e Telysheva, G. (2001) Volatile products of catalytic flash pyrolysis of celluloses. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 58-59: 453-463.
- Dominguez, C. (2001) O associativismo florestal: seu contributo para o fomento, a gestão e a defesa dos recursos florestais. *A floresta, que futuro? Conferência Nacional sobre Prevenção e Investigação de Incêndios Florestais* (Évora), Ministério da Administração Interna, Lisboa. 67-76.
- Drumond, M., Aoyama, M., Chen, C.L. e Robert, D. (1989) Substituents effect on C-13 chemical shifts to aromatic carbones in byphenyl type lignin model compounds. *J. Wood Chem. Technol.*, 9: 421-441.
- Duarte, A.P., Robert, D. e Lachenal, D. (2001) *Eucalyptus globulus* kraft pulp residual lignins. Part 2. Modification of residual lignin structure in oxygen bleaching. *Holzforschung*, 55(6): 645-651.
- Duarte, A.P., Robert, D. e Lachenal, D. (2000) *Eucalyptus globulus* kraft pulp residual lignins. Part 1. Effects of extraction methods upon lignin structure. *Holzforschung*, 54(4): 365-372.
- Duarte, A.P., Lachenal, D., Heuts, L., Gellerstedt, G. e Robert, D. (1996) Structure of *Eucalyptus* kraft pulp residual lignin vs bleaching mechanism and in situ lignin structure. *Proc. 4<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Stresa, 61-64.
- Duarte, A.P.C. (1996) *Branqueamento com oxigénio de pastas kraft de Eucalyptus globulus e comportamento dos constituintes químicos*. Tese de Doutoramento. Universidade da Beira Interior, Covilhã.
- Duggiralla, P.Y. (2000) Surfactant based digester additive technology for kraft softwood and hardwood pulping. *Appita J.*, 53(1): 41-48.
- Duggiralla, P.Y. (1999a) Evaluation of surfactant technology for bleachable and high yield hardwood kraft pulps. *Appita J.*, 52(4): 305-311.
- Duggiralla, P.Y. (1999b) Evaluation of surfactant as digester additives for kraft softwood pulping. *Tappi J.*, 82(11): 121-125.
- Dyer, T.J. e Ragauskas, A.J. (2004) The tincture of kraft pulps. *Proc. 8<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Riga, 33-36.

Eiras, K.M.M., Mounteer, A.H., Venturim, G. e Colodette, J.L. (2003) Effect of pulp leachable lignin and hexenuronic acids contents on O-stage performance, *Proc. 12<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Madison, II: 1-4.

Erickson, K.E. (1985) Swedish developments in biotechnology related to the pulp and paper industry. *Tappi J.*, 68(7): 46-55.

Esteves, B., Gominho, J., Rodrigues, J.C., Miranda, I. e Pereira, H. (2005) Pulping yield and delignification kinetics of heartwood and sapwood of maritime pine. *J. Wood Chem. Technol.*, 25: 217-230.

Evtuguin, D.V., Paulino, P.D., Pascoal Neto, C. e Carvalho, A.P. (1998) Study on residual lignin structure and extractives in Eucalyptus kraft pulps with different bleachabilities *Proc 5<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Aveiro, 401-404.

Fabião, A.M.D. (1996) *Árvores e Florestas*. 2<sup>a</sup> ed. Col. Euroagro. Publicações Europa-América, Mem Martins.

Faix, O., Andersons, B. e Zakis, G. (1998) Determination of carbonyl groups of six round robin lignins by modified oximation and FTIR spectroscopy. *Holzforschung*, 52(3): 268– 274.

Faix, O., Stevanovic-Janezic, T. e Lundquist, K. (1994) The lignin of the difuse porous angiosperm tree *Thriplochyton scleroxylon* K. Schum with low syringyl content. *J. Wood Chem. Technol.*, 14(2): 263-278.

Faix, O. (1992a) Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Methods in Lignin Chemistry*, S-Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 4.1: 83-109.

Faix, O. (1992b) Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Methods in Lignin Chemistry*, S-Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 5.2: 233-241.

Faix, O. (1991) Condensation indexes of lignins determined by FTIR-spectroscopy. *Holz als roh-und werkstoff*, 49(9): 356-365.

Faix, O., Meier, D., Fortman, I. e Bremer, J. (1991a) Thermal degradation products of wood. Gas-chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric carbohydrate derived products. *Holz als Rohn-Und Werkstoff*. 49(5): 213-219.



Faix, O., Meier, D., Fortman, I. e Bremer, J. (1991b) Thermal degradation products of wood. A collection of electro-impact (EI) mass spectra characterization of monomeric lignin derived products. *Holz als Rohm-Und Werkstoff*. 49(7/8): 299-304.

Faix, O., Meier, D. e Fortman, I. (1990a) Thermal degradation products of wood. Gas-chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products. *Holz als Rohm-Und Werkstoff*. 48(7/8): 281-285.

Faix, O., Meier, D. e Fortman, I. (1990b) Thermal degradation products of wood. A collection of electron-impact (EI) mass spectra of monomeric lignin derived products. *Holz als Rohm-Und Werkstoff*. 48(9): 351-354.

Faix, O. e Meier, D. (1989) Pyrolytic and hydrogenolytic degradation studies on lignicellulosics, pulps and lignins. *Holz als Rohm-Und Werkstoff*. 47: 67-72.

Fengel D. e Wegener, G. (1989) *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin.

Fengel D. e Wegener, G. (1980) Hydrolysis of Polysaccharides with Trifluoroacetic Acid and its Application to Rapid Wood and Pulp Analysis. *Hydrolysis of cellulose: mechanisms of enzymatic and acid catalysis*. Ross D. Brown Jr. e Lubo Jurasek (Eds.), Orlando. 145-158.

Ferreira da Silva, L. (2001) A floresta e a indústria em Portugal. Contribuição para uma política de desenvolvimento. *A floresta, que futuro? Conferência Nacional sobre Prevenção e Investigação de Incêndios Florestais* (Évora). Ministério da Administração Interna, Lisboa. 99-106.

Flater, D., Ferweda, G. e Chatterton, M. (2002) Oxygen Bleaching: an industrial perspective. *Proc. 88<sup>th</sup> PAPTAC Annual Meeting*, Montreal, B: 163-166.

Fletcher, D.E. e Connell, J.D. (1997) Comparing bleaching sequence configurations with respect to chemical efficiency and brightness response. *Proc. Tappi Pulping Conference*, 97-109.

Fogelholm, C.-J. e Suutela, J. (2000) Heat and Power Co-generation. *Chemical Pulping*. Papermaking Science and Technology Series. J. Gullichsen e H. Paulapuro (Eds.), Fapet Oy, Helsinki. Book 6B, cap. 16: 303-336.

Forsskahl, I., Tylli, H., Olkkonen, C. (2000) Participation of carbohydrate - derived chromophores in the yellowing of high-yield and TCF pulps. *J. Pulp Pap. Sci.*, 26 (7): 245-249.

Forsskahl, I., Olkkonen, C. e Tylli, H. (1998) Contribution of extractives to pulp aging: thermal degradation of some fatty and resin acids. *Proc. 5<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, 171-174.

Forsskahl, I. (1992) Light-induced of extractives and colour changes in mechanical pulps. *Proc. 2<sup>nd</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Grenoble, 47.

Forsskahl, I., Popoff, T. e Theander, O. (1976) Reactions of D-Xylose and D-Glucose in alkaline aqueous solutions. *Carbohydrate Res.*, 48: 13-21.

Fradinho, D.M., Pascoal Neto, C., Evtuguin, D., Jorge, F.C., Irle, M.A., Gil, M.H. e Pedrosa de Jesus, J. (2002) Chemical characterisation of bark and of alkaline bark extracts from maritime pine grown in Portugal. *Ind. Crops Prod.*, 16: 23-32.

Frankis, M.P. (2004) *Pinus pinaster* Aiton 1789, <http://www.conifers.org/pi/pin/pinaster.htm> 06.02.2004.

Froass, P. M., Ragauskas, A. J. e Jiang, J. E. (1998a) NMR Studies Part 3: Analysis of lignins from modern kraft pulping technologies. *Holzforschung*, 52(4): 385-390.

Froass, P.M., Ragauskas, A.J. e Jiang, J.-er (1998b) Nuclear Magnetic Resonance Studies. 4. Analysis of residual lignin after kraft pulping. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37: 3388-3394.

Froass, P.M., Ragauskas, A.J. e Jiang, J.-er (1996) Chemical structure of residual lignin from kraft pulp. *J. Wood Chem. Technol.*, 16(4): 347-365.

Fu, S., Singh, J.M., Wang, S. e Lucia, L.A. (2005) Investigation of the chemistry of oxygen delignification of low Kappa softwood kraft pulp using an organic/inorganic chemical selectivity system. *J. Wood Chem. Technol.*, 25: 95-108.

- Fu, S. e Lucia, L.A. (2004) TMAH-pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry analysis of residual lignin changes in softwood kraft pulp during oxygen delignification. *Can. J. Chem.*, 82: 1197-1202.
- Fuhrmann, A., Li, X.-L. e Rautonen, R. (1996) Effects of ECF and TCF bleaching sequences on the properties of softwood kraft pulp. *Proc. International Pulp Bleaching Conference, Washington D.C.*, 1: 71-79.
- Fujimoto, A. e Meshitsuka, G. (1999) Covalent associations between lignin and cellulose as a major lignin and polysaccharide linkage. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry, Yokohama, II*: 48-51.
- Furman, G.S. e Lonsky, W.F.W. (1988a) Charge transfer complexes in kraft lignin (1) Occurrence. *J. Wood Chem. Technol.*, 8 (2): 165-189.
- Furman, G.S. e Lonsky, W.F.W. (1988b) Charge transfer complexes in kraft lignin (1) Occurrence. *J. Wood Chem. Technol.*, 8 (2): 191-208.
- Furtado, F.P., Evtuguin, D.V. e Gomes, T.M. (2001) Effect of the acid stage in ECF bleaching on *Eucalyptus globulus* kraft pulp bleachability and strength. *Pulp Paper Can.*, 102(12): 89-92.
- Gaiolas, C., Duarte, A.P., Belgacem, M.N. e Simões, R. (2004) Determination of sugars content in *Pinus pinaster* and its corresponding polysaccharide complex and kraft pulps. *Cell. Chem. Technol.*, 38(1-2): 11-19.
- Gaiolas, C. (2000) *Produção de pasta a partir do Pinus pinaster Português: Composição Química da Madeira e Cinética de Extração dos Polissacarídeos no Processo Kraft*. Tese de mestrado. Universidade da Beira Interior. Covilhã.
- Galkin, S., Ämmälähti, E., Kilpeläinen, I., Brunow, G. e Hatakka, A. (1997) Characterisation of milled wood lignin from reed canary grass. *Holzforschung*, 51(2): 130-134.
- Gamboa, A.L.S. e Filipe, E.J.M. (2000) Moléculas em interfaces: uma história de filmes à superfície da água. *Química - Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 78: 7-14.

Gellerstedt, G. e Al-Dajani, W.W. (2001) The effect of extractives removal on the properties and TCF-bleachability of alkaline softwood pulps. *Proc. 11<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Nice, III: 421-423.

Gellerstedt, G. e Al-Dajani, W.W. (2000) Bleachability of alkaline pulps. Part 1. The importance of  $\beta$ -aryl ether linkages in lignin. *Holzforschung*, 54(6): 609-617.

Gellerstedt, G., Al-Dajani, W. e Zhang, L. (1999) On the structure of residual lignins in alkaline pulps. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, I: 346-349.

Gellerstedt, G., Pranda, J. e Lindfors, E.-L. (1994) Structural and molecular properties of residual birch kraft lignin. *J. Wood Chem. Technol.*, 14(4): 467-482.

Gellerstedt, G. (1992) Chemical Degradation Methods: Permanganate Oxidation. *Methods of Lignin Chemistry*. S.Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 6.3: 322-333.

Gellerstedt, G., Gustafsson, K., Labidi, A. e Pla, F. (1992) Alkaline delignification of hardwoods in a flow-through reactor working at a low residence time. Part. IV. Characterization of lignins by oxidative degradation and aminolysis. *Holzforschung*, 46(3): 199-204.

Gellerstedt, G. e Lindfors, E.L. (1991) On the structure and reactivity of residual lignin in kraft pulp fibers. *Proc. International Pulp Bleaching Conference*, Stockholm, 1: 73-88.

Gellerstedt, G., Gustafsson, K., e Northey, R.A. (1988) Structural changes in lignin during kraft cooking. Part 8: Birch lignins. *Nord. Pulp Paper Res. J.*, 3(2): 87-94.

Gellerstedt, G. e Gustafsson, K. (1987) Structural changes in lignin during kraft cooking. Part 5. Analysis of dissolved lignin by oxidative degradation. *J. Wood Chem. Technol.*, 7(1): 65-80.

Gellerstedt, G. e Lindfors, E.L. (1987) On the formation of enol ether structures in lignin during kraft cooking. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 2: 71-75.

Gellerstedt G. e Robert, D. (1987) Quantitative <sup>13</sup>C NMR analysis of kraft lignins. *Acta Chem. Scand.*, B41: 541-546.

- Gellerstedt, G., Gustafsson, K. e Lindfors, E.L. (1986) Structural changes in lignin during oxygen bleaching. *Nord. Pulp Paper Res. J.*, 1(3): 14-17.
- Gellerstedt, G. e Lindfors, E.-L. (1984) Structural changes in lignin during kraft pulping. *Holzforschung*, 38(3): 151-158.
- Gellerstedt, G., Lindfors, E.L., Lapierre, C. e Monties B. (1984) Structural change in lignin during kraft cooking. 2. Characterization by acidolysis. *Sven. Papperstidn.*, 87: R61-R67.
- George, J., Lachenal, D. e Robert, D. (2000) Application of the principles of extended delignification: effects on softwood kraft residual lignin. *J. Pulp Paper Sci.*, 26(8): 271-274.
- George, J., Lachenal, D. e Perez, C. (1997) Limits of extended cooking concept and bleachability of resulting pulps. *Proc. Tappi Pulping Conference*, San Francisco, 2: 889-895.
- Gierer, J. (1997) Formation and involvement of superoxide and hydroxyl radicals in TCF bleaching process: A review. *Holzforschung*, 51(1): 34-39.
- Gierer, J. (1985) Chemistry of delignification. Part 1: General concept and reactions during pulping. *J. Wood Sci. Technol.*, 19: 289-312.
- Gierer, J. (1981) Chemical aspects of delignification. *Proc. 1<sup>st</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Stockolm, II: 12-17.
- Gierer, J. (1980) Chemical aspects of kraft pulping. *Wood Sci. Technol.*, 14: 241-248.
- Gil Mata, M. (2000) O estado da indústria química portuguesa - indústria da celulose e papel. *XIII Jornadas de Engenharia Química*, Instituto Superior Técnico, Lisboa. 6 pp.
- Glasser, W.G. (1980) Lignin. *Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology*. 3<sup>rd</sup> ed. J. Casey (Ed.) John Wiley & Sons, New York. Vol. I, cap. 2: 39-111.
- Glasser, W. e Hon, D.N.-S. (1979) On possible chromophoric structures in wood pulp - survey of present state of knowledge. *Polymer - Plastics Technol. Eng.*, 12(2): 159-179.

Goes, E. (1991) *A Floresta Portuguesa – sua importância e descrição das espécies de maior interesse*. Portucel (Ed.) Lisboa.

Gomes da Silva Júnior., F., Vieira, O. e Urga, R. (2004) Aditivos para polpação alcalina: experiência industrial na produção de polpa não-branqueada de *Pinus*. *Proc. III Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel*, Córdoba, 592-596.

Gonçalves, A.R., Sirlene, M.C. e Esposito, E. (2002) *Panus tigrinus* used in delignification of sugarcane bagasse prior to kraft pulping. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 98–100: 373-382.

Gonçalves, A.R. (1999) Study of the oxidation mechanism of lignins and characterization of the macromolecular products. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, II: 98-101.

Gonçalves, A.R., Esposito, E. e Benar, P. (1998) Evaluation of *Panus tigrinus* in delignification of sugarcane bagasse by FTIR-PCA and pulp properties. *J. Biotechnol.*, 66: 177-185.

Gonçalves, A.R., Schuchardt, U., Meier, D. e Faix, O. (1997) Pyrolysis-gas chromatography of the macromolecular fractions of oxidised Organocell lignins. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 40-41: 543-551.

Gonçalves, M. L. S. S. (1990) *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções - Análise Quantitativa*. 2<sup>a</sup> ed. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa.

Gonsalves, A.M.d'A.R. e Melo, T.M.V.D.P. (2000) *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear*. Chymiotecnnon. Coimbra.

Goring, D.A.I. (1989) The lignin paradigm. *Lignin – Properties and materials*. W.G. Glasser e S. Sarkanen (Eds.), American Chemical Society, Washington DC. Cap. 1: 2-10.

Granata, A. e Argyropoulos, D.S. (1995) 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane, a reagent for the accurate determination of the uncondensed and condensed phenolic moieties in lignins. *J. Agric. Food Chem.*, 43: 1538-1544.

Gullichsen, J. (2000a) Introduction. *Chemical Pulping*. Papermaking Science and Technology Series. J. Gullichsen e H. Paulapuro (Eds.), Fapet Oy, Helsinki. Book 6A, cap. 1: 14-18.

Gullichsen, J. (2000b) Fiber Line Operations. *Chemical Pulping*. Papermaking Science and Technology Series. J. Gullichsen e H. Paulapuro (Eds.), Fapet Oy, Helsinki. Book 6A, cap. 2: 19-244.

Gullichsen, J. (2000c) Chemical Engineering Principles of Fiber Line Operations. *Chemical Pulping*. Papermaking Science and Technology Series. J. Gullichsen e H. Paulapuro (Eds.), Fapet Oy, Helsinki. Book 6A, cap. 3: 245-327.

Günther, H. (1995) *NMR Spectroscopy – Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry*. 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley & Sons, Chichester.

Guo, Z., Li, M., Willauer, H.D., Huddleston, J.G., April, G.C. e Rogers, R.D. (2002) Evaluation of polymer-based aqueous biphasic systems as improvement for the hardwood alkaline pulping process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(10): 2535-2542.

Gustavsson, C., Sjöström, K. e Al-Dajani, W.W. (1999) The influence of cooking conditions on the bleachability and chemical structure of kraft pulps. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 14(1): 71-81.

Gustafson, R.R., Jimenez, G., McKean, T. e Chian, D.S. (1989) The role of penetration and diffusion in non-uniform pulping of softwood chips. *Tappi J.* 72 (8): 163-168.

Gutiérrez, A., Romero, J. e del Río, J.C. (2001) Lipophilic extractives from *Eucalyptus globulus* pulp during kraft cooking followed by TCF and ECF bleaching, *Holzforschung*, 55(3): 260.

Halttunen, M., Vyörykkä, J., Hortling, B., Tamminen, T., Batchelder, D., Zimmermann, A. e Vuorinen, T. (2001) Study of Residual Lignin in Pulp by UV Resonance Raman Spectroscopy. *Holzforschung*, 55(6): 631-638.

Hancock, R. I. (1984) Macromolecular Surfactants. *Surfactants*. Th. F. Tadros (Ed.) Academic Press, Inc., London. Cap.12.:287-321.

Hartler, N. (1997) Present and future of kraft pulping. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 12(2):115-118.

Hartler, N. e Norrström, H. (1969) Light-absorbing properties of pulp and pulp components. III. Kraft pulp. *Tappi J.*, 52(9): 1712-1715.

Hase, A., Ämmälähti, E., Drakenberg, T., Tamminen, T., Kataja, K. e Viikari, L. (1999) Lignin structural changes measured by  $^1\text{H}$  NMR and UV spectroscopy. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, II: 148-151.

Hatakeyama, T., Yoshida, T. e Hatakeyama, H. (1999) Thermal and viscoelastic properties of *in situ* lignin. *Proc. 10<sup>th</sup> international Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, I: 478-481.

Hatakeyama, H. (1992) Thermal Analysis. *Methods in Lignin Chemistry*, S.-Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 4.8: 200-214.

Heitner, C. (1996) Chemistry of Brightness Reversion and Its Control. *Pulp Bleaching – Principles and Practice*. C.W. Dence e D.W. Reeve (Eds.), Tappi Press, Atlanta. Cap. III.5: 185-212.

Hering, E. (1964) Outlines of a Theory of the Light Sense. Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts. Trad. Leo M. Hurvich e Dorothea Jameson.

Heuts, L. (1998) *The lignin chemistry of OQP-bleaching – An analytical study*. Tese de doutoramento. Royal Institute of Technology, Stockholm.

Hoang, V., Bhardwaj, N.K., Nguyen, K.L. (2005) A FTIR method for determining the content of hexenuronic acid (hexA) and Kappa number of a high-yield kraft pulp. *Carbohydr. Polym.*, 61: 5-9.

Holmlund, K. e Parviainen, K. (2000) Evaporation of Black Liquor. *Chemical Pulping*. Papermaking Science and Technology Series. J. Gullichsen e H. Paulapuro (Eds.), Fapet Oy, Helsinki. Book 6B, cap. 12: 36-94.

Hon, D.N.-S. (1992) Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy. *Methods in Lignin Chemistry*, S.-Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 5.5: 274-286.

Hortling, B., Tamminen, T. e Kenttä, E. (1997) Determination of carboxyl and non-conjugated carbonyl groups in dissolved and residual lignins by IR spectroscopy. *Holzforschung*, 51(2): 405– 410.

Hortling, B., Turunen, E. e Sundquist, J. (1992) Investigation of residual lignin in chemical pulps. Part 2. Purification and characterization of residual lignin after enzymatic hydrolysis of pulps. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 7: 144-151.



- Ibarra, D., del Rio, J.C., Gutiérrez, A., Rodríguez, I.M., Romero, J., Martínez, M.J. e Martínez, Á.T. (2005) Chemical characterization of residual lignins from eucalypt paper pulps. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 74: 116-122.
- Ibarra, D., Romero, J., Martínez, M.J. e Martínez, A.T. (2002) Isolation, purification and FT-IR characterization of high-purity residual lignins from eucalypt kraft pulps. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku/Åbo, 305-308.
- Ikeda, T., Sunahara, H. and Ohi, H. (1999) Structural analysis of residual lignin from *Eucalyptus* kraft pulp by NMR and Py-GC. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, II: 182-185.
- Imsgard, F., Falkehag, S.I. e Kringstad, K.P. (1971) On possible chromophoric structures in spruce wood. *Tappi J.*, 54 (10): 1680-1684.
- Islam, A., Wang, H. e McCarthy, J.L. (1996) Delignification studies in flow-through reactors - A review. *J. Pulp Paper Sci.*, 22(3): J97-J103.
- Isogai, A., Ishizu, A. e Nakano, J. (1987) Residual lignin in unbleach kraft pulp. Part 1: alkali-extraction of residual lignin from unbleached kraft pulp solution. *J. Wood Chem. Technol.*, 7(3): 311-324.
- Jääskeläinen, A.S., Sun, Y., Argyropoulos, D.S., Tamminen, T. e Hortling, B. (2003). The effect of isolation method on the chemical structure of residual lignin. *Wood Sci. Technol.*, 37(2): 91-102.
- Janson, J. e Palenius, I. (1975) Differences in color and strength of kraft pulps from batch and flow cooking. *Paperi Ja Puu*, 57(5): 387-396.
- Janson, J. e Palenius, I. (1972) Aspects of the color of kraft pulp and kraft lignin. *Paperi Ja Puu*, 54(6): 343-351.
- Jiang, Z.-H., Van Lierop, B., Nolin, A. e Berry, R. (2003) A new insight into the bleachability of kraft pulps. *J. Pulp Paper Sci.*, 29(2): 54-58.
- Jiang, Z.-H. e Argyropoulos, D.S. (1999) Isolation and characterization of residual lignins in kraft pulps. *J. Pulp Paper Sci.*, 25(1): 25-29.

Jiang, Z.-H., Argyropoulos, D. S., e Granata, A. (1995) Correlation analysis of  $^{31}\text{P}$  NMR chemical shifts with substituent effects of phenols. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 33: 375-382.

Jiang, Z.-H. e Argyropoulos (1994) The stereoselective degradation of arylglycerol-beta-aryl ethers during kraft pulping. *J. Pulp Paper Sci.*, 20(7): J183-J188.

Johansson, B., Mjöberg, J., Sandström e Teder, A. (1984) Modified continuous kraft pulping – Now a reality. *Svensk Papperstidn.*, 87(10): 30-35.

Johnson, R.A. e Wichern, D.W. (1998) *Applied Multivariate Statistical Analysis*. Prentice-Hall, Inc. Simon & Schuster/A Viacom Company Upper Saddle River, New Jersey.

Johnson, T. (1996) *Colour Management in Graphic Arts and Publishing*. Pira printing guide series. Pira International, s/l.

Karlsson, H. (2006) *Fibre guide - fibre analysis and process applications in the pulp and paper industry*. Lorentzen & Wettre, Kista.

Karlsson, O., Pettersson, B. e Westermark, U. (1999) Studies on the extent of bonding between lignin and polysaccharides in pulps. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, II: 54-57.

Katahira, R., Nakatsubo, F. and Chang, H-m. (1999) Novel quantitative determination method of hydroxyl groups in lignin. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, II: 128-131.

Kilpeläinen, I. , Sipilä, J., Ämmälähti, E., Karhunen, P., Toikka, M. e Brunow, G. (1996) Novel 2- and 3-dimensional NMR methods in the search for lignin chemical structure. *Proc. 4<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Stresa, 56-60.

Kilpeläinen, I. , Ämmälähti, E., Brunow, G. e Robert, D. (1994) Application of three-dimensional HMQC-HOHAHA NMR spectroscopy to wood lignin, a natural polymer. *Tetrahedron Letters*, 35: 9267-9270.

- Kirk, T.K., Burgess, R.R. e Koning, J.W. (1992) Use of Fungi in Pulping of Wood: an Overview of Biopulping Research. *Frontiers in industrial mycology*. Routledge, Chapman & Hall, Madinson. 99-111.
- Kirk, T.K. e Chang, H-m. (1975) Decomposition of lignin by white-rot fungi. Part II: characterization of heavily degraded lignins from decayed spruce. *Holzforschung*, 29(2): 56-64.
- Kleen, M., Hortling, B. e Tamminen, T. (1996) Residual lignin-carbohydrate complexes from TCF-bleached pine kraft pulps studied by pyrolysis-GC/MS and chemometrics. *Proc. 4<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Stresa, 44- 50.
- Kleen, M., Lindblad, G. and Backa, S. (1993) Quantification of lignin and carbohydrates in kraft pulps using analytical pyrolysis and multivariate data analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 25: 209-227.
- Kleen, M. e Gellerstedt, G. (1991) Characterization of chemical and mechanical pulps by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 19: 139-152.
- Koshijima, T., Watanabe, T. e Yaku, F. (1992) Structure and Properties of the Lignin - Carbohydrate Complex Polymer as an Amphipathic Substance. *Lignin - Properties and materials*. W.G. Glasser e S. Sarkanen (Eds.), American Chemical Society, Washington DC. Cap. 2: 11-28.
- Kosíková, B., Ebringerová, A. e Naran, R. (1999) Characterization of lignin carbohydrate fractions isolated from the wood parasite *Cistanche deserticola* Y.C. Ma. *Holzforschung*, 53(1): 33-38.
- Koskinen, K. (2000) Wood Handling Applications. *Chemical Pulping*. Papermaking Science and Technology Series. J. Gullichsen e H. Paulapuro (Eds.), Fapet Oy, Helsinki. Book 6A, cap. 4: 331-491.
- Krutov, S.M., Zarubin, M.Ja. e Soultanov, V. (1999) Transformation of lignin model compounds under oxygen-alkaline treatments. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, II: 322-326.
- Kumar, K.R., Jacobs, C., Jameel, H., Chang, H-m. (1996) Bleachability difference between RDH and kraft-O<sub>2</sub> pulps - role of phenolic hydroxyl groups in the residual lignin. *Proc. International Pulp Bleaching Conference*, I: 147-162.

Kuroda, K., Nishimura, N., Izumi, A. e Dimmel, D.R. (2002) Pyrolysis of lignin in the presence of tetramethylammonium hydroxide: a convenient method for s/g ratio determination. *J. Agric. Food Chem.*, 50: 1022-1027.

Kuroda, K-i. (2000) Pyrolysis-trimethylsilylation analysis of lignin: preferential formation of cinnamyl alcohol derivatives. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 56: 79-87.

Kuroda, K-i. e Nakagawa-Izumi, A. (1999) Characterization of lignin by analytical pyrolysis in the presence of tetramethylammonium hydroxide. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, II: 132-135.

Labidi, A., Robert, D. e Pla, F. (1993) Alkaline delignification of hardwoods in a fixed bed reactor with a low residence time. Part V. Characterization of soda poplar lignins by <sup>13</sup>C NMR. *Holzforschung*, 47(2): 133-140.

Labidi, A. e Pla, F. (1992a) Délignification en milieu alcalin de bois de feuillus à l'aide d'un réacteur à lit fixe et a faible temps de passage. Partie I. Analyse du procédé et optimisation des paramètres. *Holzforschung*, 46(1): 53-60.

Labidi, A., e Pla, F. (1992b) Délignification en milieu alcalin de bois de feuillus à l'aide d'un réacteur à lit fixe et a faible temps de passage. Partie II. Aspects cinétiques. *Holzforschung*, 46(2): 155-161.

Labidi, A. (1989) *Étude de la delignification en continu du bois de peuplier en milieu basique: cinétique, chimie des procédés et caractérisation des lignines extraites*. Tese de Doutorado. Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble.

Lachenal, D., Chirat, C., Benattar, N., Hamzeh, Y., Marlin, N., Mateo, C. e Brochier, B. (2005) Influence of pulp colour on bleachability. Ways to improve the bleaching response of alkaline pulp. *Proc. International Pulp Bleaching Conference*, Stockholm, 181-187.

Lachenal, D., Sevillano, R.M., George, J. e Chirat, C. (1999) Understanding the structure of residual lignin. A key to progress in pulping and bleaching. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, I: 354-357.

Lachenal, D. (1996) Hydrogen peroxide as a delignifying agent. *Pulp Bleaching – Principles and Practice*. C.W. Dence e D.W. Reeve (Eds.), Tappi Press, Atlanta. Cap. IV.6: 349-361.

Lachenal, D., Bourson, L., Muguet, M. e Chauvet, A. (1990) Lignin activation improves oxygen and peroxide delignification. *Cell. Chem. Technol.*, 24: 593-601.

Lai, Y.-Z., Ohtani, Y., Saito, N., Kasuya, N., Yang, R., Xu, H. e Omori, S. (2001) On the developments of chemical methods for determining lignin condensed units. *Proc. Post - Symposium of 11<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Grenoble, 103-106.

Lai, Y.-Z., Saito, N., Kasuya, N., Xu, H., Meguro, S., Yang, R. e Omori, S. (1999) A comparison of the reactivity of lignin diphenylmethane model dimers in nitrobenzene and permanganate oxidation. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, I: 350-353.

Lai, Y.-Z. (1992) Determination of Phenolic Hydroxyl Groups. *Methods in Lignin Chemistry*, S.-Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 7.2: 423-434.

Lai, Y.-Z. (1991) Chemical degradation. *Wood and Cellulosic Chemistry*. David N.-S. Hon e Nobuo Shiraishi (Eds.), Marcel Dekker, Inc., New York. Cap. 10: 455-523.

Laine, C. e Tamminen, T. (2002) Origin of carbohydrates dissolved during oxygen delignification of birch and pine kraft pulp. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 17(2): 168-171.

Laine, J. (1997) Effect of ECF and TCF bleaching on the charge properties of kraft pulp. *Paperi ja Puu*, 79(8): 551-559.

Laine, J., Buchert, J., Viikari, L. e Stenius, P. (1996) Characterization of unbleached kraft pulps by enzymatic treatment, potentiometric titration and polyelectrolyte adsorption. *Holzforschung*, 50(3): 208-214.

Laine, J., e Stenius, P. (1995) Surface properties of bleached kraft pulp fibres and comparison with the properties of the final paper products. *Proc. 8<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Helsinki, I: 589-596.

Landucci L. (1985) Quantitative C-13 NMR characterization of lignin. A methodology for high precision. *Holzforschung*, 39: 355-359.

Lange, W. e Faix, O. (1999) Lignin-polyphenol interaction in azobe (*Lophira alata*) heartwood. A study on milled wood lignin and Klason residues. *Holzforschung*, 53(5): 519-524.

Lapierre, L., Berry, R. e Bouchard, J. (2003) The effect of magnesium ions and chelants on peroxide Bleaching. *Holzforschung*, 57(6): 635-642.

Lapierre, C. (1986) *Heterogenité des lignines de peuplier: mise en evidence systemathique*. Tese de Doutoramento. Université de Paris-Sud. Centre d'Orsay.

Lawoko, M., Henriksson, G. e Gellerstedt, G. (2006) Characterisation of lignin-carbohydrate complexes (LCCs) of spruce wood (*Picea abies* L.) isolated with two methods. *Holzforschung*, 60: 156-161.

Lawoko, M., Henriksson, G. e Gellerstedt, G. (2004) New method for the quantitative isolation and characterization of lignin-carbohydrate complex (LCC) from spruce wood. *Proc. 8<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Riga, 69-72.

Leary, G.J. e Newman, R.H. (1992) Cross Polarization/Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (CP/MAS NMR) Spectroscopy. *Methods in Lignin Chemistry*. S.Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 4.5: 146-161.

Leporini, C., Süß, H.V. e Silva, M.R. (2004) Adição de peróxido de hidrogénio na ozonólise, uma ótima ferramenta para a estabilidade da produção e melhoria da branqueabilidade da polpa. *Proc. III Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel*, Córdoba, 236-239.

Leroy, N., Chirat, C., Lachenal, D. e Robert, D. (2002) Extended oxygen delignification: effects of multi-stage oxygen bleaching on softwood kraft pulp and residual lignins. Comparison with chlorine dioxide delignification. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku Åbo, 341-344.

Leroy, N., Lachenal, D., Chirat, C. e Robert, D. (2001) Multi-stage oxygen delignification with intermediate hypochlorite stages. *Proc. 11<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry, Nice, III*: 459-462.

Levenspiel, O. (1999) *Chemical Reaction Engineering*. 3<sup>rd</sup> ed. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Li, J. e McLeod, J. M. (1993a) Alkaline leaching of kraft pulps forlignin removal, *J. Pulp Paper Sci.*, 19(2): 85-92.

- Li, J. e McLeod, J. M. (1993b) The effects of alkaline leaching on pulp bleachability and physical properties, *Tappi J.*, 76(12): 159-167.
- Li, S. e Lundquist, K. (1994) A new method for the analysis of phenolic groups in lignin by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 9: 191-195.
- Li, W. e Tschirner, U. (2002) Phosphonates as additives in kraft pulping – a preliminary investigation. *Tappi J.*, 1(9): 22-27.
- Li, X.-L., Rautonen, R., Toikkanen, L e Fuhrmann, A. (1996) Optimization of two-stage oxygen delignification and its activation. *Proc. International Pulp Bleaching Conference, Washington D.C.*, 93-103.
- Li, Y. e Sarkanen, S. (1999) Plasticizers that transform alkylated kraft lignins into versatile thermoplastics. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry, Yokohama, I*: 492-495.
- Liebergott, N. e Van Lierop, B. (1985) Comparison between low and high consistency oxygen delignification of kraft pulps. *Proc. Tappi Pulping Conference*, 213-232.
- Liitiä, T., Ranua, M., Ohra-aho, T., Hortling, B., Pekkala, O. e Tamminen, T. (2005) Formation of chromophores during alkaline pulping: effects on bleachability and brightness stability. *Proc. International Pulp Bleaching Conference, Stockholm*, 194-199.
- Liitiä, T., Tamminen, T. e Ranua, M. (2004) Chemistry of bleaching elucidated by UV-VIS reflectance spectroscopy. *Proc. 8<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Riga, 247-250.
- Liitiä, T, Maunu, S.L., Hortling, B., Tikka, M. e Kilpelläinen, I. (2003) Analysis of technical lignins by two-and three-dimensional NMR spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.*, 51(8): 2136-2143.
- Liitiä, T., Maunu, S.L., Sipilä, J. e Hortling, B. (2002) Application of solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy and dipolar dephasing technique to determine the extent of condensation in technical lignins. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 21: 171-186.
- Liitiä, T., Maunu, S.L. e Hortling, B. (2001) Solid state NMR studies on inhomogeneous structure of fibre wall in kraft pulp. *Holzforschung*, 55(5): 503-510.

Liittä, T., Maunu, S.L. e Hortling, B. (1999) Solid state NMR studies of residual lignin. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, I: 358-362.

Lin, S.-Y. (1992a) Ultraviolet Spectrophotometry. *Methods in Lignin Chemistry*, S.-Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 5.1: 215-232.

Lin, S.-Y. (1992b) Commercial spent pulping liquors. *Methods in Lignin Chemistry*, S.-Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 3.3: 75-80.

Lindberg, J.J., Kuusela, T.A. e Levon, K. (1989) Specialty Polymers from Lignin. *Lignin - Properties and materials*. W.G. Glasser e S. Sarkanen (Eds.), American Chemical Society, Washington DC. Cap. 14: 190-204.

Lindner, A. e Wegener, G. (1990) Characterization of lignins from organosolv pulping according to the Organocell process. Part 4. Permanganate oxidation and thioacidolysis. *J. Wood Chem. Technol.*, 10: 351-363.

Liu, Y. e Argyropoulos, D.S. (2000) The role and fate of lignin's condensed structures during oxygen delignification. *J. Pulp Pap. Sci.*, 26(3): 107-113.

Lopes, M.H., Pascoal Neto, C., Barros, A. S., Rutledge, D., Delgadillo, I. e Gil, A.M. (2000) Quantitation of aliphatic suberin in *Quercus suber* L. cork by FTIR spectroscopy and solid state <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. *Biopolymers*, 57: 354-351.

Lorås, V. (1980) Bleaching. *Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology*. 3<sup>rd</sup> ed. J.P. Casey (Ed.), John Wiley & Sons, New York. Cap. 5: 633-764.

Lu, F. e Ralph, J. (1998) The DFRC method for lignin analysis: monomers from isolated lignins. *J. Agric. Food Chem.*, 46(2): 547-552.

Lu, F. e Ralph, J. (1997) Derivatization followed by reductive cleavage (DFRC Method), a new method for lignin analysis: protocol for analysis of DFRC monomers. *J. Agric. Food Chem.*, 45(7): 2590- 2595.

Lucia, L.A., Goodell, M.M., Chakar, F.S. e Ragauskas, A.J. (2001) Breaking the Oxygen Delignification Barrier: Lignin Reactivity and Inactivity. *ACS Symposium Series, 785 Oxidative Delignification Chemistry*, Atlanta. Cap. 5: 92-107.



Lundquist, K. (1992a) Acidolysis. *Methods in Lignin Chemistry*, S.-Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 6.1: 289-300.

Lundquist, K. (1992b) Wood. *Methods in Lignin Chemistry*, S.-Y. Lin e C. W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 3.1: 65-70.

MacLeod, J.M. e Pelletier, L.J. (1987) Basket cases: kraft pulps inside digesters. *Tappi J.*, 47-53.

Mahagaonkar, M. e Suss, H. (1999) The effect of different alkaline treatments on extractives removal prior to TCF bleaching of radiata pine magnesium bisulfite pulp. *Proc. 53<sup>rd</sup> Appita Annual Conference*, Rotorua, I: 433-437.

Majtnerová, A. e Gellerstedt, G. (2004) On the repolymerization mechanism of lignin in kraft pulping. *Proc. 8<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Riga, 41-44.

Manji, A. (1996) Kraft pulping of coastal softwood from British Columbia using AQ and a digester additive, *Tappi J.*, 79(10): 147-153.

Marcoccia, B., Prough, J.R., Engström, J e Gullichsen, J. (2000) Continuous Cooking Applications. *Chemical Pulping*. Papermaking Science and Technology Series. J. Gullichsen e H. Paulapuro (Eds., Fapet Oy, Helsinki. Book 6A, cap. 6: 513-570.

Marlin, N., Lachenal, D., Magnin, L. e Brochier-Salon, M-C. (2005) Study of the oxygen effect on mechanical pulp lignin using an improved lignin isolation method. *Holzforschung*, 59: 116-123.

Marques, A.V., Pereira, H., Meier, D. e Faix, O. (1999) Structural characterization of cork lignin by thioacidolysis and permanganate oxidation. *Holzforschung*, 53(2): 167-174.

Marques, A.V., Pereira, H., Meier, D. e Faix, O. (1996) Isolation and characterization of a guaiacyl lignin from saponified cork of *Quercus suber* L. *Proc. 4<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Stresa, 70-75.

Martínez, A.T., Camarero, S., Gutiérrez, A., Bocchini, P. e Galletti, J.C. (2001) Studies on wheat lignin degradation by *Pleurotas* species using analytical pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 58-59: 401-411.

- Masura, V. (2001) Kinetics of the kraft batch pulping of spruce wood. *Cell. Chem. Technol.*, 35(3-4): 285-293.
- Mateo, C., Chirat, C. e Lachenal, D. (2004) The chromophores remaining after bleaching to moderate brightness. *J. Wood Chem. Technol.*, 24(3): 279-288.
- Mateo, C., Chirat, C., Furstoss, H., Jeunet, A., Lachenal, D. (2002a) Formation of chromophores from carbohydrates during pulping and their impact on bleaching. *Pulp Pap Mag. Can.*, 103(2): 28-30.
- Mateo, C., Chirat, C., Lachenal, D., Saariaho, A.-M. e Vuorinen, T. (2002b) What are the cromophores left at the end of a bleaching process? *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku/Åbo, 91-94.
- Matsumoto, Y., Akiyama, T., Nagatani, H. e Meshitsuka, G. (2002) Recent contribution of ozonation method to lignin chemistry. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku/Åbo, 31-34.
- Matsumoto, Y., Ishizu, A. e Nakano, J. (1986) Studies on chemical structure of lignin by ozonation. *Holzforschung*, 40 (Suppl): 81-85.
- McDonough, T.J., Krishnagopalan, G.A., Rawat, N., Saucedo, V., Ragauskas, A.J., Melander, M. e Zawadzki, M. (1999) ECF bleachability of softwood and hardwood kraft pulps made with altered liquor concentration profiles. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, I: 296-301.
- McDonough, T.J. (1996) Oxygen Delignification. *Pulp Bleaching – Principles and Practice*. C.W. Dence e D.W. Reeve (Eds.), Tappi Press, Atlanta. Cap.IV.1: 215-239.
- McGinnis, G.D. e Shafizadeh, F. (1980) Cellulose and Hemicellulose. *Pulp and Paper – Chemistry and Chemical Technology*. 3<sup>rd</sup> ed. J.P. Casey (Ed.), John Wiley & Sons, New York. Vol. I, cap. 1: 1-38.
- McGovern, J.N. (1980) Pulping. *Pulp and Paper – Chemistry and Chemical Technology*. 3<sup>rd</sup> ed. J.P. Casey (Ed.), John Wiley & Sons, New York. Vol. I, cap. 4: 161-167.
- Meguro, S., Xu, H. e Lai, Y.-Z. (1998) Reactivity of lignin diphenylmethane model dimers. *Holzforschung*, 52(2): 175-179.

Meier, D. e Faix, O. (1992) Pyrolysis–Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Methods in Lignin Chemistry*, S-Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 4.7: 177-199.

Mermoud, E. (1994) *Étude de la delignification en continu d'un reacteur à lit fixe*. Tese de doutoramento. Institut National Politechnique de Grenoble, France.

Meunier, A., Caude, M. e Rosset, R. (1986) Séparation des sucres par chromatographie en phase liquide. *Analisis*, 14(8): 363-377.

Miguel, M.G. (2000) Tensioactivos e polímeros solúveis em água. *Química - Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 78: 18-23.

Mikhailov, A., Olkhov, Y.A., Shilova, I.A., Kaplun, L.D. e Van Dam, J.E.G. (2004) New approach to study of lignin molecular mass distribution by thermomechanical methods. *Proc. 8<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Riga, 263-266.

Milanova, E., Dorris, G. M. (1994) On the determination of residual alkali in black liquors. *Nord Pulp Paper Res. J.*, 1: 4-9.

Minor, J.L. (1996) Production of Unbleached Pulp. *Pulp Bleaching – Principles and Practice*. C.W. Dence e D.W. Reeve (Eds.), Tappi Press, Atlanta. Cap. II.1: 25 – 57.

Minor, J.L. e Springer, E.L. (1993) Improved penetration of pulping reagents into wood. *Paperi ja Puu*, 75(4): 1- 9.

Mitchell, A. (1992) *Guia de Campo de los Árboles de Europa*. Ediciones Omega, S.A., Barcelona.

Mlynár, J. e Kosiková, B. (1992) Changes of molecular characteristics of residual pulp lignin in two-step soda-oxygen pulping. *J. Wood Chem. Technol.*, 12(3): 261-278.

Moe, S.T., Ragauskas, A.J. e McDonough, T.J. (1998) Extended oxygen delignification of high-yield kraft pulp. Correlation between residual lignin structures and bleachability by oxygen and chlorine dioxide. *Proc. International Pulp Bleaching Conference*, Helsinki, I: 33-39.

Moldoveanu, S.C. (1998) *Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers*. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry. Elsevier, New York.

Molina, J.G., Donoso, J.E., Garay, R.M. e Carmona, R. (1999a) Biopulp from *Radiata pine*. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, III: 48-53.

Molina, J.G., Donoso, J.E., Garay, R.M. e Carmona, R. (1999b) Biological pretreatment for kraft pulp at *Radiata pine*. *26<sup>th</sup> Eucepa Conference*, Grenoble, 165-170.

Mörck, R., Reimann, A. e Dahlman, O. (1995) Studies on high molecular weight effluent materials from TCF-bleaching of softwood and hardwood kraft pulps. *Proc. 8<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry, Helsinki, I*: 737-744.

Mortha, G., Deineko, I.P., Vasileev, A., Zaroubine, M.Ya. e Lachenal, D. (2002) Novel acidolysis mixtures applied on kraft pulps and model compounds. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku/Åbo, 35-38.

Mortha, G., Nikandrov, A., Robert, D. Lachenal, D. e Zaroubine, M.Ya. (2001) Characteristics of lignins extracted from oak wood and kraft pulps by acetic acid/ZnCl<sub>2</sub> acidolysis: comparison with other methods. *Proc. 11<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry, Nice, I*: 245-250.

Nakagawa-izumi, A., Kuroda, K., Ken-ichi, Ozawa, T. (2004) Thermochemolytic behaviour of  $\beta$ - $\beta$  lignin structures in the presence of tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Org. Geochem.*, 35(6): 763-774.

Nelson, P.J., Chin, C.W. and Mulcahy, J.P. (1998) Removal of extractives during TCF bleaching of radiate pine bisulfite pulp, *Apitta J.*, 51(4): 287.

Nevell, T.P. (1987) Degradation of Cellulose by Acids, Alkalis, and Mechanical Means. *Cellulose Chemistry and its Applications*. T.P. Nevell e S. H. Zeronian (Eds.), Ellis Horwood Limited, Chichester. Cap. 9: 223-242.

Nevell, T.P. e Zeronian, S.H. (1987) Cellulose Chemistry Fundamentals. *Cellulose Chemistry and its Applications*. T.P. Nevell e S.H. Zeronian (Eds.), Ellis Horwood Limited, Chichester. Cap. 1: 15-29.

- Niemelä, K. e Ulmgren, P. (2002) Behaviour of nitrogen during kraft pulping of wood. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku/Åbo, 71-74.
- Nimz, H.H., Robert, D., Faix, O. e Nemr, M. (1981) Carbon-13 NMR spectra of lignins 8: structural differences between lignins of hardwoods, softwoods, grasses and compression wood. *Holzforschung*, 35(1): 16-26.
- Norgren, M., Mackin, S. e Edlund, H. (2004) Different Aggregation Processes during kraft lignin precipitation. *Proc. 8<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Riga, 325-328.
- Norgren, M., Edlund, H., Wågberg, L. e Annergren, G. (2001) Fundamental physical aspects on lignin dissolution in the digester. *Proc. 11<sup>th</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Nice, I: 37-40.
- Nunes, E., Quilhó, T. e Pereira, H. (1996) Anatomy and chemical composition of *Pinus pinaster* bark. *IAWA Journal*, 17(2): 141-149.
- Nyangiro, D., Chirat, C. e Lachenal, D. (2002) A new approach in the application of ozone in ECF bleaching of kraft pulp. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku Åbo, 353-356.
- Ohra-aho, T., Tenkanen, M. e Tamminen, T. (2005) Direct analysis of lignin and lignin-like components from softwood kraft pulp by Py-GC/MS techniques. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 74: 123-128.
- Ohra-aho, T., Sipilä, J. e Tamminen, T. (2000) Analysis of lignin and model compounds by pyrolysis-GC/MS. *Proc. 6<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Bordeaux, 487- 490.
- Oliveira, A. (1999) *Boas Práticas Florestais para o Pinheiro Bravo – Manual*. Centro Pinus – Associação para a valorização da floresta de pinho (Ed.), Porto.
- Paiva, J. (2003) História da Silva Lusitana II. *Revista Floresta e Ambiente* 63: 9-12.
- Pan, X.-J. e Sano, Y. (2000) Comparison of acetic acid lignin with milled wood and alkaline lignins from wheat straw. *Holzforschung*, 54(1): 61-65.
- Pandey, K.K. (1999) A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *J. Appl. Polymer Sci.*, 71: 1969-1975.

Panshin, A.J. e De Zeeuw, C. (1980) *Textbook of Wood Technology – structure, identification, properties and uses of the comercial woods of the United States and Canada*. 4<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, Inc., New York.

Parham, R. (1983) Properties of Fibrous Raw Materials and Their Preparation for Pulping. *Pulp and Paper Manufactures*. M.J. Kocurek e F. Stevens (Eds.), Tappi/CPPA, Atlanta. Vol. I, cap. 1:2-5.

Parkås, J., Brunow, G. e Lundquist, K. (2004) Quantitative lignin analysis. *Proc. 8<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Riga, 271-274.

Pasco, M.F. e Suckling, I.D. (2001) Effect of cooking conditions on absorption spectra of lignin during kraft pulping. *Proc. 11<sup>th</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Nice, I: 87-90.

Pasco, M.F. e Suckling, I.D. (1998) Cromophore changes during oxygen delignification of a radiate pine kraft pulp. *Appita J.*, 51(2): 138-146.

Pascoal Neto, C., Evtuguin, D.V., Furtado, F.P. e Mendes Sousa, A.P. (2002) Effect of pulping conditions on the ECF bleachability of *Eucalyptus globulus* kraft pulps. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(24): 6200-6206.

Pascoal Neto, C., Cordeiro, N. Seca, A. Domingues, F. Gandini, A. e Robert, D. (1996). Isolation and characterization of a lignin-like polymer of the cork of *Quercus suber* L. *Proc. 4<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Stresa, 65-69.

Peattie, D.C. (2004) A árvore – O crescimento. *Revista Floresta e Ambiente*, 64: 22-23.

Peng, J., Leone, R., Serreqi, A.N. e Breuil, C. (1999) Are aspen sterols and sterol esters changed structurally by kraft pulping and bleaching? *Tappi J.*, 82(1): 204-211.

Pessotti, J.P., Colodette, J.L. e Tedeschi de Araújo, G.A. (2000) Otimização da sequência O/ODED(PO)D de um processo industrial de branqueamento de polpa kraft de eucalipto. *Proc. 33<sup>o</sup> Congresso Internacional de Celulose e Papel, ABTCP-TAPPI*, São Paulo, II: 20pp.

Pestana, M.H. e Gageiro, J.N. (2003) *Análise de dados para ciências sociais – a complementaridade do SPSS*. 3<sup>a</sup> ed., Edições Sílabo, Lisboa.

- Pettersson, E.A.K. e Ragnar, M. (2002) Limits of oxygen delignification. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku Åbo, 333-336.
- Pinto, P.C., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. (2005) Effect of structural features of wood biopolymers on hardwood pulping and bleaching performance. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44: 9777-9784.
- Pinto, P.C., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. e Silvestre, A.J.D. (2002a) Behaviour of *Eucalyptus globulus* lignin during kraft pulping. I. Analysis by chemical degradation methods. *J. Wood Chem. Technol.*, 22(2-3): 93-108.
- Pinto, P.C., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Silvestre, A.J.D. e Amado, F.M.L. (2002b) Behaviour of *Eucalyptus globulus* lignin during kraft pulping. II. Analysis by NMR, ESI/MS and GPC. *J. Wood Chem. Technol.*, 22(2-3): 109-125.
- Pinto, P.C. (2000) *Comportamento da lenhina de Eucalyptus globulus durante o processo de deslenhificação kraft*. Tese de mestrado. Universidade de Aveiro. Aveiro.
- Potucek, F. e Milichovsky, M. (2003) Influence of wood chips quality on kraft pulp's yield and properties. *Cell. Chem. Technol.*, 37(3-4): 249-258.
- Póvoas, T. M., Ferreira, L.G., Van Zeller C.A. e Carvalho, M.G. (2004) Optimização de um duplo estágio de oxigénio na deslenhificação de pastas kraft de *Eucalyptus globulus*. *Proc. III Congresso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel*, Cordoba, 267-272.
- Pu, Y., Lucia, L, Ragauskas, A.J. e Jameel, H. (2002) Elucidating the barriers for extended oxygen delignification. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku Åbo, 337-340.
- Pu, Y., Zhan, H., Ragauskas, A. J. e Jiang, J.-er (2001) Structural changes of lignin during EMCC pulping of *Pinus elliotti* in southern China. *Proc. 11<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Nice, I: 45-50.
- Putz, R., Tanczos, I., Javor, T., Faix, O., Buchberger, W. e Schimdt, H. (2002) Characterization of lignin from the black liquor and residual lignin in pulp depending on the base used. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku/Åbo, 293-297.

Ragauskas, A.J., Lin, W., McDonough, T.J. e Jiang, J.-er. (1999) NMR studies, part 5: Nature of residual lignin in kraft pulps. *Tappi J.*, 82(9): 113-116.

Ralph, J. e Hatfield, R.D. (1991) Pyrolysis-GC-MS characterization of forage materials. *J. Agric. Food Chem.*, 39: 1426-1437.

Reeve, D.W. (1996) Introduction to the Principles and Practice of Pulp Bleaching. *Pulp Bleaching – Principles and Practice*. C.W. Dence e D.W. Reeve (Eds.), Tappi Press, Atlanta. Cap.1: 3-24.

Reis, E. (1997) *Estatística Multivariada Aplicada*. Ed. Sílabo, Lisboa.

Retzlaff, A.M. e Ragauskas, A.J. (2002) (D/Z/D) and (Z/D/Z): a sagacious application of bleaching chemistry for kraft pulps. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku Åbo, 357-360.

Rio, J.C., Ibarra, D., Rodríguez, I.M., Gutiérrez, A. e Martínez, A.T. (2002) Py-GC/MS and FT-IR analysis of lignins isolated from alkaline pulping of non-woody plants used for manufacturing specialty papers. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku/Åbo, 213-216.

Rio, J. C., Gutiérrez, A., Romero, J., Martinez, M.J. and Martinez, A.T. (2001) Identification of residual lignin markers in eucalypt kraft pulps by Py-GC/MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 58-59: 425-439.

Robert, D., George, J. e Lachenal, D. (1999) Application of the principles of extended delignification: effects on softwood kraft residual lignin. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry, Yokohama, II*: 374-377.

Robert, D. (1992) Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance. *Methods in Lignin Chemistry*. S.-Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 5.4: 250-273.

Robert, D. e Brunow G. (1984) Quantitative estimation of hydroxyl groups in milled wood lignin from spruce and in a dehydrogenation polymer from coniferyl alcohol using <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. *Holzforschung*, 38(2): 85-90.

Rodrigues, J., Graça, J. e Pereira, H. (2001) Influence of tree eccentric growth on syringyl/guaicyl ratio in *Eucalyptus globulus* assessed by analytical pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 58-59: 481-489.



Rodrigues, J., Faix, O. e Pereira, H. (1998) Determination of Lignin Content of *Eucalyptus globulus* Wood Using FTIR Spectroscopy. *Holzforschung*, 52(1): 46-50.

Rodrigues, J.C. (1998) *Caracterização da Composição Química da Madeira de Eucalyptus globulus Labill. por espectroscopia de infravermelho e pirólise analítica*. Tese de doutoramento. Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.

Rolando, C., Monties, B. e Lapierre, C. (1992) Tioacidolysis. *Methods in Lignin Chemistry*. S.-Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 6.4: 334-349.

Rööst, C., Larsson, P. e Gellerstedt, G. (1999) Oxygen delignification. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, II: 316-320.

Ruzene, D.S., e Gonçalves, A.R. (2002) Ethanol/water pulp of sugarcane bagasse bleached with xylanase and classified by FTIR-PCA. *Proc. Congresso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel*, Campinas, 7 pp.

Rydholm, S.A. (1985) *Pulping Processes*. R.E. Krieger Publ. Company, Florida.

Saariaho, A.-M., Jääskeläinen, A.-S., Nuopponen, M. e Vuorinen, T. (2002) Characteristic vibrations of p-hydroxyphenyl, guaiacyl and syringyl lignin structures by UV Resonance Raman Spectroscopy. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku/Åbo, 189-192.

Sakakibara, A. (1992) Hydrogenolysis. *Methods in Lignin Chemistry*. S.-Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 6.5: 350-368.

Salvador, E., Chaves de Oliveira, R., Colodette, J.L. e Gomide, J.L. (2000) Efeito da deslenhificação com oxigénio nas propriedades físico-mecânicas de polpas kraft. *Proc. 33<sup>o</sup> Congresso Internacional de Celulose e Papel*, ABTCP-TAPPI, São Paulo, II: 24pp.

Santos, I., Gaiolas, C., Curto, J., Silvy, J. e Simões, R. (1998) Estudo comparativo do potencial papelero das pastas kraft de *Pinus pinaster* e de *Pinus sylvestris*. *Proc. XVI Encontro Nacional da Tecnicelpa*, Covilhã, Portugal, 101-112.

Sarkanen, K.V., Islam, A. e Anderson, C.D. (1992) Ozonation. *Methods in Lignin Chemistry*. S.-Y. Lin e C.W. Dence (Eds.), Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cap. 6.7: 387-406.

Schmidt, J.A. e Heitner, C. (1993) Use of UV – visible diffuse reflectance spectroscopy for chromophore research on wood fibers: a review. *Tappi J.*, 76(2): 117-123.

Schöning, A.G. e Johansson, G. (1965) Colorimetric determination of acid-soluble lignin in semichemical bisulphite pulps and in some woods and plants. *Svensk Papperstidn.*, 68 (18): 607-613.

Schwager, C., Faix, O., Metzger J.O. e Puls, J. (1994) Investigation on lignin-carbohydrate complexes, *Proc. 3<sup>rd</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Stockolm, 13-15.

Schwanninger, M., Rodrigues, J.C., Pereira, H. e Hinterstoisser, B. (2004) Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy*, 36: 23-40.

Scott, W. E. e Abbott, J.C. (1995) *Properties of Paper: An Introduction*. 2<sup>nd</sup> ed. Tappi Press, Atlanta.

Seca, A.M.L. (1999) *Kenaf (Hibiscus cannabinus): extracção e caracterização estrutural de constituintes alifáticos, fenólicos simples e macromoleculares*. Tese de doutoramento. Universidade de Aveiro, Aveiro.

Seino, T., Yoshioka, A., Takai, M., Kojima, Y., Ishikura, Y., Ona, T., Ishida, Y., Ohtani, H. e Tsuge, S. (2003) Detection of p-Hydroquinone in Photo-Yellowing Paper from CTMP of *Eucalyptus globulus* by Pyrolysis-GC/MS. *Proc. 12<sup>th</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Madison, I: 223-226.

Sevastyanova, O., Li, J. e Gellerstedt, G. (2004) Influence of different oxidable structures on the brightness stability of chemical pulps. *Proc. 8<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Riga, 353-356.

Shackford, L.D., Santos, C.A., Colodette, J.L. e Ventrorm, G. (2000) Métodos para remoção de ácido hexanurônico em polpas kraft de eucalypto. *Proc. 33<sup>o</sup> Congresso Internacional de Celulose e Papel*, S. Paulo, 13 pp.

Siistonen, H., Svedman, M., Alén, R. e Tikka, P. (1999) Behaviour of pine wood material during displacement kraft batch cooking. *Paperi ja Puu*, 81(5): 379-383.

Silva Gomes, F.R. (2003) O sector da pasta e do papel em Portugal. *Revista Pasta e Papel*, 31: 3.

Silva, D.J., Gomide, J.L. e Colodette, J.L. (2004) Utilização de surfactantes na polpação kraft de madeira de eucalipto, como auxiliar na remoção de extrativos lipofílicos. *Revista Árvore*, 28(6): 10 pp. <http://www.scielo.br> em 30.01.2006.

Silveira da Costa, M.A. (1998) *Árvores e Arbustos Florestais (Resinosas)*, 2ª ed., Litexa Editora, L<sup>da</sup>., Lisboa, vol. I.

Silveira da Costa, M.A. (1995) *Pinheiro Bravo e Pinheiro Manso (Cultura, Exploração e Tratamento)*, 2ª ed., Litexa Editora, L<sup>da</sup>., Lisboa.

Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C. (1991) *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.

Simões, R. M. S. (1997) *Branqueamento de pastas kraft com ozono: estudos de transferência de massa e de cinética química*. Tese de Doutoramento. Universidade da Beira Interior, Covilhã.

Sipilä, J. (2002) Modern NMR techniques and model experiments in search for changes in the chemical structure of lignin during pulping and bleaching. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku/Åbo, 67-70.

Sipilä, J., Wiik, C., Koli, K., Filpponen, I., Karhunen, P., Maunu, S.-L. e Liitiä, T. (2001) *Proc. 11<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Nice, I: 9-12.

Sipilä, J., Brunow, G., Ämmälähti, E., Kilpeläinen, I., Bujanovic, B. e Horling, B. (1999) On the chemical structure of lignins *in situ* and in pulps revealed by multidimensional NMR studies. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, I: 364-367.

Sjöberg, J., Kleen, M., Dahlman, O., Agnemo, R. e Nilsson, H. (1999) PCA classification of lignin and carbohydrates surface materials and fibres from softwood chemical pulps. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, III: 270-273.

Sjöblom, K., Mjöberg, J., Söderqvist-Lindblad, M. e Hartler, N. (1988) Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity. Part II. The effects of dissolved lignin. *Paperi ja Puu*, 5: 452-460.

Sjöblom, K., Mjöberg, J. e Hartler, N. (1983) Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity. Part I. The effects of the inorganic composition of the cooking liquor. *Paperi ja Puu*, 6(4): 227-240.

Sjödahl, R.G., Ek, M. e Lindström, M.E. (2004) The effect of sodium ion concentration and dissolved wood components on the kraft pulping of soft wood. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 19: 325-329.

Sjödahl, R., Lindström, M.E. e Ek, M. (2002) The influence of different cooking parameters on the bleachability of softwood kraft pulp. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku Åbo, 329-336.

Sjöström, E. (1993) *Wood Chemistry – Fundamentals and Applications*. 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, Inc., Orlando.

Smook, G.A. (1982) Overview of Pulping Methodology. *Handbook for Pulp & Paper Technologists*. 2<sup>nd</sup> ed., Angus Wilde Pulb., Vancouver.

Soares, J. (2004) Nova política florestal. *Revista Floresta e Ambiente*, 64:13-14.

Solar, R. e Kacik, F. (1995) A comparative study of hard and softwood lignins alterations during treatment in dioxane-water-HCl agent. *Cell. Chem. Technol.*, 29(2): 123-128.

Soria, L. (2004) La utilización del peróxido de hidrógeno como primera etapa de blanqueo de una pasta kraft de coníferas. *Proc. III Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel*, Cordoba, 281-283.

Speranza, M., Martínez, M.J., Gutiérrez, A., Rio, J.C. e Martínez, A.T. (2002) Eucalypt wood and pulp localization of sterols involved in pitch deposits formation using filpin fluorescent staining. *J. Pulp Paper Sci.*, 28(9): 292-297.

Stenius, P. (2000) Macromolecular, Surface and Colloid Chemistry. *Forest Products Chemistry*. Papermaking Science and Technology Series. J. Gullichsen e H. Paulapuro (Eds.), Fapet Oy, Helsinki. Book 3, cap. 4: 170-276.

- Stenius, P. e Laine, J. (1994) Studies on cellulose surfaces by titration and ESCA. *Appl. Surface Sci.*, 75(1-4): 213-219.
- Stevens, M.P. (1999) *Polymer Chemistry – An Introduction*. 3<sup>rd</sup> ed., Oxford University Press, Inc., New York.
- Suckling, I.D. e Pasco, M.F. (1999) Contribution of carbohydrate-derived chromophores to kraft pulping liquor colour. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, 1: 84-89.
- Sun, R.C. e Tomkinson, J. (2001) Fractional extraction and chemical characterization of lipophilic extractives from wheat straw. *Proc. 11<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry, Nice, II*: 15-18.
- Swan, B. (1965) Isolation of acid soluble lignin from the Klason lignin determination. *Svensk Papperstidn.*, 68(22): 791-795.
- Syverud, K., Leirset, I. e Vaaler, D. (2002) Characterization of carbohydrates in chemical pulps by Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku/Åbo, 157-160.
- Tamminen, T., Liitiä, T. Ohra-aho, T. e Hortling, B. (2004) Do we need to isolate pulp residual lignin for its structural characterization? *Proc. 8<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Riga, 37-40.
- Tamminen, T., Kleen, M., Ohra-aho, T. e Poppius-Levion, K. (2003) Chemistry of mediated-laccase delignification analyzed by Pyrolysis-GC/MS. *J. Pulp Paper Sci.*, 29(10): 319- 324.
- Tamminen, T.L. e Hortling, B.R. (1999) Isolation and Characterization of Residual Lignin. *Advances in Lignocellulosics Characterization*. D.S. Argyropoulos (Ed.), Tappi Press, Atlanta. Cap. 1: 1-42.
- Teixeira, M.J. e Baptista, C. (1999) Aplicação de um micrótomo de congelação à análise histológica de madeiras. *Jornadas A Investigação no Ensino Superior Politécnico*, Santarém, I: 409-413.
- Tenkanen, M., Forsskahl, I., Tamminen, T., Ranua, M., Vuorenvirta, K. e Poppius-Levlin, K. (2002) Heat-induced brightness reversion of ECF-light bleached pine kraft pulp. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku Åbo, 107-110.

Thompson, B. (1998) *Printing Materials: Science and Technology*. Pira printing guide series. Pira International, Trowbridge.

Thomson, S.L. e Gustafson, R.R. (2000) Effects of kappa number variability on pulp properties. *Tappi J.*, 83(1): 157-163.

Tiainen, E., Drakenberg, T., Tamminen, T., Kataja, K. e Hase, A. (1999) Determination of phenolic hydroxyl groups in lignin by combined use of  $^1\text{H}$  NMR and UV spectroscopy. *Holzforschung*, 53(5): 529-533.

Tikka, P.O., Alén, R., Siistone, H. e Svedman, M. (1996) Behaviour of lignocellulosic material during the course of displacement kraft batch cooking of *Pinus sylvestris*. *Proc. 4<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Stresa, 87-96.

Tikka, P.O., Tahkanen, H. e Kovasin, K.K. (1993) Chip thickness vs kraft pulping performance: Experiments by multiple hanging baskets in batch digesters. *Tappi J.*, 76(3): 131-136.

Tikka, P.O., MacLeod, J.M. e Kovasin, K.K. (1991) Chemical and physical performance of kraft cooking: the impact of process alternatives. *Tappi J.*, 137-143.

Tong, G., Matsumoto, Y e Meshitsuka, G. (1999) The significance of oxidation reaction of lignin during oxygen delignification. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, II: 336-339.

Toven, K. e Gellerstedt, G. (1999) Structural changes of soft wood kraft lignin in oxygen delignification and prebleaching. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, II: 340-345.

Treimanis, A., Grinfelds, U. e Skute, M. (2003) The impact of diferent forest growth conditions on the composition and properties of the pinewood for pulping. *Proc. International Symposium Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper*, Bratislava, 282-286.

Uusitalo P. e Svedman, M. (2000) Batch Cooking Applications. *Chemical Pulping*. Papermaking Science and Technology Series. J. Gullichsen e H. Paulapuro (Eds.), Fapet Oy, Helsinki. Book 6A, cap. 5: 493-511.

- Vakkilainen, E. (2000) Chemical Recovery. *Chemical Pulping*. Papermaking Science and Technology Series. J. Gullichsen e H. Paulapuro (Eds.), Fapet Oy, Helsinki. Book 6B, cap. 11: 7-36.
- Van Lierop, B., Jiang, Z.H., Chen, J., Argyropoulos, D.S. e Berry, R.M. (2000) On the efficiency of hydrogen peroxide use in ECF bleaching. *J. Pulp Paper Sci.*, 26(7): 255-259.
- Vasile, C., Popescu, M.C., Munteanu, B.S. e Cazacu, G. (2004) Structural and thermal characterization of lignins. *Proc. 8<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Riga, 267-270.
- Vaz, J.L., Belgacem, M.N., Queiroz, J.A. e Duarte, A.P. (1999) Kraft pulping improvement by a pretreatment with carbohydrate degrading enzymes. *Proc. 12<sup>th</sup> International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology*, Iasi, 49-53.
- Vázquez, G., González-Álvarez, J., Rodríguez, E.M., Freire, S. e Antorrena, G. (2002) Preliminary studies on TCF bleaching of *Pinus pinaster* acetosolv pulps. *Bioresource Technology* 81: 141-149.
- Ventorim, G., Colodette, J.L. e Eiras, K.M.M. (2004) The fate of chlorine species during high temperature chlorine dioxide bleaching. *Proc. III Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel*, Cordoba, 225-229.
- Victor, M.E., Devore, D., Bowker, B., Palmer, J. e Stine, V. (1996) Process for enhancing white liquor penetration into wood chips by contacting the chips with a mixture of white liquor and a polymethylalkyl siloxane, U.S. Pat. 5,728,265.
- Villar, J.C. e Alcaide, L.J. (2004) Biopulping. *Concise Encyclopedia of Bioresource Technology*. Ashok Pandey (Ed.), Haworth Press, Inc., New York. 495-503.
- Virtapohja, J. e Alén, R. (1999) Fate of EDTA and DTPA in the pulp and paper industries. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, I: 280-285.
- Voiron, S., Kuligowski, C., Berthomé, G. e Lachenal, D. (2005) Impact of chromophores in chemical pulps on bleachability. *Proc. International Pulp Bleaching Conference*, Stockholm, 288-291.
- Vollhardt, K.P.C. e Schore, N.E. (2003) *Organic Chemistry – Structure and Function*. 4<sup>th</sup> ed., W.H. Freeman and Company, New York.

Vroom, K.E. (1957) The "H" Factor: A means of expressing cooking times and temperatures as a simple variable. *Pulp Pap. Mag. Can.*, 58(3): 228-231.

Walker, D. (2004) The Future of Paper. *O futuro do papel: tendências, ameaças e oportunidades – Seminário Técnico Tecnicelpa*, Tomar.

Wizani, W., Fagerlund, B. e Shin, N.H. (2000) RDH 2000 – Modern displacement batch cooking for the 21<sup>st</sup> century", *Appita J.*, 53(1): 21-26.

Wu, S. e Argyropoulos, D.S. (2003) An improved method for isolating lignin in high yield and purity. *J. Pulp Pap. Sci.*, 29(7): 235-240.

Xu, H. e Lai, Y.-Z. (1998) Reactivity of lignin diphenylmethane model dimers 1. Nitrobenzene oxidation. *Holzforschung*, 52(1): 51-56.

Yamaguchi, T. e Meshitsuka, G. (1999) Delignification behavior during kraft pulping in the presence of hydrotropic agent. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, II: 268-271.

Yamasaki, T., Hosoya, S., Chen, C.L., Gratzl, J.S. e Chang, H.-m. (1981) Characterization of residual lignin in kraft pulp. *Proc. International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Stockholm, II: 34-37.

Yang, R., Lucia, L., Ragauskas, A.J. e Hasan, J. (2003) Oxygen delignification chemistry and its impact on pulp fibers. *J. Wood Chem. Technol.*, 23(1): 13-29.

Yang, M.T., Milligan, L.P. e Mathison, G.W. (1981) Improved sugar separation by -performance liquid chromatography using porous microparticle carbohydrate columns. *J. Chromatography*, 209: 316-322.

Yllner, S., Ostberg, K. e Stockman, L. (1957) A study of the removal of the constituents of pine wood in the sulphate process using a continuous liquor flow method. *Svensk Papperstidn.*, 21(15): 795-802.

Zakis, G.F. (1994) *Functional Analysis of Lignins and Their Derivatives*. Tappi Press, Atlanta.

Zawadzki, M. e Ragauskas, A. (1999) Pulp properties influencing oxygen delignification bleachability. *Proc. Tappi Pulping Conference*, 323-333.



Zhang, L. e Gellerstedt, G. (2004) Observation of novel  $\beta$ - $\beta$  structures in native lignin by high resolution 2D NMR Techniques. *Proc. 8<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Riga, 275-278.

Zhang, L., Al-Dajani, W.W. e Gellerstedt, G. (2002) Comparison between different methods for quantitative lignin analysis. *Proc. 7<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku/Åbo, 521-524.

Zhang, L. e Gellerstedt, G. (2001) Lignin fractionation and quantitative structural analysis of the lignin fractions with  $^{13}\text{C}$  and HSQC NMR techniques. *Proc. Post-Symposium of the 11<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Grenoble, 41-45.

Zhang, L. e Gellerstedt, G. (1999) Detection and determination of carbonyls and quinones by modern NMR techniques. *Proc. 10<sup>th</sup> International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, II: 164-170.

Zhang, L. e Gellerstedt, G. (1998) Quinone cromophores and there contribution to photo-yellowing in lignin. *Proc. 5<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Aveiro, 285-289.

Zier, N., Schiene, R. e Fischer, K. (1997) Structural characterization of an organosolv lignin by analytical pyrolysis and wet chemical degradation methods. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 40-41: 525-551.

Ziobro, G.C. (1990) Origin and nature of kraft colour: 1 Role of aromatics. *J. Wood Chem. Technol.*, 10(2): 133-149.

Zorrinho, C. (2001) Floresta, um património para o futuro. *A floresta, que futuro? Conferência Nacional sobre Prevenção e Investigação de Incêndios Florestais* (Évora). Ministério da Administração Interna, Lisboa. 7-9.