



**Politécnico
de Tomar**
Polytechnic University

Escola Superior Tecnologia de Tomar

Estudo da degradação da pasta solúvel e a relação dos grupos carboxilos e carbonilo com a qualidade da pasta

Relatório de Estágio

Rafael Vitor Pereira dos Santos Neres

Orientado por:

Prof. Dr. Valentim Nunes, Instituto Politécnico de Tomar

Eng. Samuel Peres, Caima, S.A.

2025



Relatório de Estágio apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Tecnologia Química.

Dedico este trabalho aos meus queridos e amados pais, que dedicaram suas vidas para que os frutos do trabalho deles me proporcionassem a vida que eles nunca tiveram. Meu profundo agradecimento a Eliene dos Santos e Noédio Neres.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho não seria possível sem o apoio de diversas pessoas e instituições a todos que, de alguma forma ou outra somaram nesse sentido quero transmitir o mais sincero agradecimento.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Valentim Nunes e Eng. Samuel Peres, pela estimada orientação e conhecimento compartilhado, o tempo disponibilizado, bem como todo o apoio prestado apesar dos diversos contratemplos que se corroboraram.

A equipa do laboratório central da Caima S.A. que se tornou muito mais que companheiros de trabalho, se mostraram essenciais pela parceria, pelas experiências e conhecimentos compartilhados que me permitiram concluir esse estágio no sentido prático. A Eng^a. Soraia Damas, por todo apoio prestado, companheirismo, incentivo e boa disposição proporcionada. A Dr^a. Raquel Almeida, a confiança e oportunidade de poder estagiar na Caima S.A., uma empresa que dá importância devida à inovação, ao profissionalismo e onde tive oportunidade de muito aprender. Aos operadores de todas as secções da Caima que contribuíram com seu trabalho na recolha das amostras, bem como na partilha de experiências singulares de vivência no chão de fábrica. Ao Eng. Paulo Chaves Gomes, pela paciência e pela sabedoria de vida compartilhada durante os meses e os quilómetros percorridos de boleia gentilmente cedida a mim para o caminho de Tomar à Caima, bem como ao Eng. Bruno Ferreira que também se dispôs a ajudar-me no transporte para o trabalho sempre que necessário, nos treinos de rugby e no ginásio, que foram fundamentais para descontração e para a busca do equilíbrio da saúde física e mental.

Gostaria de agradecer aos meus progenitores, Eliene dos Santos e Noédio Neres, pela compreensão por todo o período de ausência e distância do nosso país natal que me impediram de acompanhar por perto alguns momentos marcantes da vossa vida, pelo apoio e carinho incondicional que sempre demonstraram comigo durante toda minha vida, especialmente durante minha trajetória académica como aluno internacional.

Aos meus colegas do curso do mestrado, Inês Ferreira e Ricardo Florêncio, que sempre se mostraram presentes nas minhas alegrias e tristezas durante o percurso académico e por todo apoio e amizade demonstrados.

Ao Instituto Tecnológico de Tomar, a possibilidade de realização deste trabalho, bem como todos os servidores e colaboradores que tiveram uma participação fundamental na minha formação académica.

Por último, mas não menos importante, agradeço aos meus amigos e minha namorada, Ana Luiza Gutuzzo, o apoio, a parceria e o incentivo que precisei durante todos os momentos difíceis. Muito obrigado por acreditarem em mim.

RESUMO

O eucalipto tem-se tornado uma das fontes de fibra mais importantes para a produção de papel em todo o mundo e a procura tende a crescer. Os avanços científicos e tecnológicos contínuos com fibras de eucalipto visam transformar e modificar as propriedades da fibra para propriedades do papel com especificidade. A química da superfície da fibra é um dos componentes importantes no desenvolvimento de materiais de eucalipto novos ou aprimorados.

A Caima, S.A., fundada em 1888, dedica-se à produção de pasta solúvel a partir do cozimento ao sulfito da espécie *Eucalyptus globulus* exercendo um processo de branqueamento TCF (do inglês, *Total Chlorine Free*), totalmente livre de cloro, constituída pela sequência E-O-P-A. A pasta solúvel define-se por apresentar um elevado grau de pureza relativamente à quantidade de α -celulose, sendo que as hemiceluloses e a lenhina necessitam de ser removidas praticamente na sua totalidade. Sabe-se, há muitos anos, que os grupos carboxílicos e carbonilos das fibras celulósicas têm um grande impacto em várias operações unitárias na fabricação de celulose e papel, bem como nas propriedades do produto final.

Neste contexto, o presente trabalho visa estudar os efeitos destes grupos funcionais na qualidade da pasta solúvel produzida pela Caima S.A., bem como em amostras dos estágios do processo (PCL, E, O, P e A), por meio da determinação do teor de grupos carboxílicos pelo método TAPPI T 237 e carbonilos pela correlação do número de cobre. A caracterização laboratorial da pasta solúvel, validam e confirmam a possibilidade de implementação do método para determinação de grupos carboxílicos no laboratório da Caima S.A., viabilizando o acompanhamento desse parâmetro essencial no processo de produção da pasta solúvel. Bem como, ressalta-se que por correlação do número de cobre com o teor de carbonilos as variações observadas nas amostras durante as quatro semanas de ensaios sugerem uma otimização operacional, especialmente nas etapas de lavagem e extração alcalina, buscando otimizar perfis oxidativos, riscos de redução do grau de polimerização e preservação da integridade das fibras.

Palavras-chave: *celulose, pasta solúvel, Caima, qualidade da pasta, grupos oxidativos, TAPPI T 237, número de cobre, teor de carbonilos, teor de carboxilos.*

Estudo da degradação da pasta solúvel e a relação dos grupos carboxilos e carbonilo
com a qualidade da pasta



ABSTRACT

Eucalyptus has become one of the most important fiber sources for papermaking worldwide, and demand is expected to grow. Continuous scientific and technological advancements with eucalyptus fibers aim to transform and modify fiber properties to achieve paper-specific properties. Fiber surface chemistry is one of the important components in the development of new or improved eucalyptus materials.

Caima, S.A., founded in 1888, is dedicated to the production of dissolving pulp from sulfite processing of the *Eucalyptus globulus* species using a TCF (Total Chlorine Free) bleaching process, completely free of chlorine, provided by the E-O-P-A sequence. Dissolving pulp is defined by having a high degree of purity relative to the amount of α -cellulose, with hemicelluloses and lignin being almost entirely removed. It has been known, for many years, that the carboxylic and carbonyl groups of cellulosic fibers have a major impact on various unit operations in pulp and paper manufacturing, as well as on the properties of the final product.

In this context, the present work aims to study the effects of these functional groups on the quality of the dissolving pulp produced by Caima S.A., as well as on samples from the process designs (PCL, E, O, P and A), by determining the content of carboxylic groups using the TAPPI T 237 method and carbonyls by demonstrating the copper number. The laboratory characterization of the dissolving mass validates and confirms the possibility of implementing the method for determining carboxylic groups in the Caima S.A. laboratory, enabling the monitoring of this essential parameter in the dissolving pulp production process. Furthermore, it is worth noting that, by showing the number of copper groups along with the carbonyl content, the observations made in the samples during the four weeks of testing suggest operational optimization, especially in the washing and alkaline extraction stages, seeking optimization of oxidative profiles, risks of reduced polymerization levels, and preservation of fiber integrity.

Keywords: *cellulose, dissolving pulp, Caima, pulp quality, oxidative groups, TAPPI T 237, copper number, carbonyl content, carboxyl content.*

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	ix
ÍNDICE.....	x
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Eucalyptus globulus: Composição Química e Matéria-Prima.....	3
1.1.1. Celulose.....	5
1.1.2. Hemiceluloses.....	7
1.1.3. Lenhina.....	8
1.1.4. Compostos Extratáveis e Componentes Inorgânicos.....	10
1.2. Pasta Solúvel e Processos de Cozimento	10
1.2.1. Processamento Físico da Madeira	13
1.2.2. Preparação do Ácido de Cozimento	15
1.2.3. Processo de Cozimento.....	16
1.2.3.1. Principais Reações no Cozimento ao Sulfito.....	18
1.2.4. Processo de Lavagem.....	20
1.2.5. Processo de Branqueamento.....	20
1.2.6. Processo de Secagem e Armazenamento	22
1.3. Caracterização da Pasta Solúvel.....	23

1.4. Importância da Celulose e dos Grupos Funcionais Carboxílicos e Carbonilo em Pastas Solúveis	28
1.4.1. Evolução dos Métodos de Determinação	30
1.4.2. Avanços Contemporâneos e Desafios Persistentes	32
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	34
2.1. Caracterização Da Pasta Solúvel	34
2.1.1. Determinação do Teor de Matéria Seca (TMS).....	35
2.1.2. Determinação do Índice de Viscosidade Limite	35
2.1.3. Determinação do Grau de Brancura	36
2.1.4. Determinação das Resistências Alcalinas R_{10} e R_{18} e do Teor de α-celulose	36
2.1.5. Determinação do Teor de Pentosanas	37
2.1.6. Determinação do índice Kappa (micro-Kappa).....	38
2.1.7. Determinação do Teor de Cinzas	39
2.1.8. Determinação do Teor de Cálcio.....	39
2.1.9. Determinação do Teor de Matéria Solúvel em Acetona (MSA)	40
2.1.10. Determinação do Número de Cobre.....	40
2.1.11. Determinação do Teor de Grupos Carboxílicos (TCarboxílico)	42
3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	45
3.1. Resultados na Pasta (PCa)	45
3.2. Resultados nas Amostras dos Estágios do Processo (PCL, E, O, P e A) – Teor de Carbonilo.....	48
4. CONCLUSÕES.....	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55
ANEXO A – Exemplos de Cálculos para Caracterização Laboratorial	60

I.	<i>Cálculo para a Determinação de Número de Cobre e Teor de Grupos Carbonilos</i>	60
II.	<i>Cálculo para a Determinação de Teor de Grupos Carboxílicos.....</i>	61
III.	<i>Cálculo para a Determinação do Teor de Matéria Seca.....</i>	61
IV.	<i>Cálculo para a Determinação da Viscosidade Limite</i>	62
V.	<i>Cálculo para Determinação do Índice Kappa (micro-Kappa)</i>	63
VI.	<i>Cálculo para Determinação das Resistência Alcalinas R_{10} e R_{18} e do Teor de α-celulose</i>	64
VII.	<i>Cálculo para a Determinação de Pentosanas.....</i>	65
VIII.	<i>Cálculo para Determinação do Teor de Cinzas</i>	65
IX.	<i>Cálculo para Determinação do Teor de Cálcio.....</i>	65
X.	<i>Cálculo para Determinação do Teor de Matéria Solúvel em Acetona (MSA)</i>	66
	<i>ANEXO B – TABELAS COMPLEMENTARES.....</i>	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura orgânica funcional do grupo Altri (Altri, 2024).....	2
Figura 2 – Fotografia de uma das reservas da Altri Florestal, pelo autor em nov. 2024	4
Figura 3 – Esquema de constituição da madeira (Esteves, 2013; Fengel & Wegener, 1984).....	5
Figura 4 – Representação da estrutura molecular da celulose (adaptado de Sjöström, 1993)	6
Figura 5 –Principais etapas do processo produtivo da pasta solúvel na unidade industrial Caima, S.A. (Adaptado de Caima, 2025; Antunes 2020).....	12
Figura 6 – Vista área do parque de madeiras da Caima, imagem retirada do vídeo institucional de visita guiada (Caima, 2025)	14
Figura 7 – Representação esquemática da etapa de preparação da madeira (Postoronca, 2019).....	14
Figura 8 – Representação circuito de recuperação do ácido (Antunes, 2020) .	15
Figura 9 – Representação esquemática do processo de cozimento na Caima (Jesus, 2017)	18
Figura 10 – Reação de sulfonação/condensação da lenhina (Sixta, 2006)	19
Figura 11 – Imagem do processo de branqueamento retirada do vídeo institucional de visita guiada (Caima, 2025)	21
Figura 12 – Secção de secagem na Caima, imagem retirada do vídeo institucional de visita guiada (Caima, 2025)	23
Figura 13 – Adição competitiva de nucleófilos externos ao metil quinona intermediário: Oar, grupo alcóxi (Dang, 2007).	29
Figura 14 – Clivagem alcalina da ligação -aril éter na unidade fenólica aril-propano (Dang, 2007).	29

Figura 15 – Gobelet contendo a amostra com a mistura de fehling A e fehling B sob aquecimento, pelo autor.....	41
Figura 16 – Imagens ilustrativas do filtrado com indicador a esquerda e o filtrado após a titulação a direita, pelo autor.....	42
Figura 17 – Amostra antes e depois da solubilização ácido clorídrico 0,1 N, pelo autor.....	43
Figura 18 – Estado da amostra após filtragem intensiva e processo de fervura, pelo autor.....	43
Figura 19 – Imagens ilustram o processo de filtração final a seco e titulação, pelo autor.....	44
Figura 20 - Comparação dos resultados de TCarboxílico nas amostras	45
Figura 21 – Correlação entre N° Cobre e Teor de Carbonilos nas Amostras de Pasta.....	47
Figura 22 – Teor de Carboxílicos nas Amostras de PCa.....	48
Figura 23 – Correlação entre N° Cobre e Teor de Carbonilos nas Amostras dos Estágios do Processo, 02/04/2025	49
Figura 24 – Correlação entre N° Cobre e Teor de Carbonilos nas Amostras dos Estágios do Processo, 09/04/2025	50
Figura 25 – Correlação entre N° Cobre e Teor de Carbonilos nas Amostras dos Estágios do Processo, 16/04/2025	51
Figura 26 – Correlação entre N° Cobre e Teor de Carbonilos nas Amostras dos Estágios do Processo, 23/04/2025	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química (adaptado de Sjöström, 1993).....	9
Tabela 2 – Resultados obtidos por meio da caracterização laboratorial da pasta solúvel PCa.....	46
Tabela 3 – Valores da viscosidade relativa em função da razão de viscosidade calculada anteriormente (ISO 5351, 2010).....	63
Tabela 4 – Fator de correção F, em função do consumo em percentagem de KMnO ₄ (UNE, 1974)	64
Tabela 5 – Resultados obtidos por meio da caracterização laboratorial das amostras dos estágios do processo, 02/04/2025.....	67
Tabela 6 – Resultados obtidos por meio da caracterização laboratorial das amostras dos estágios do processo, 09/04/2025.....	68
Tabela 7 – Resultados obtidos por meio da caracterização laboratorial das amostras dos estágios do processo, 16/04/2025.....	69
Tabela 8 – Resultados obtidos por meio da caracterização laboratorial das amostras dos estágios do processo, 23/04/2025.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

C_{EDTA}	Concentração de EDTA (M)
$C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$	Concentração de dicromato de potássio (M)
$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	Concentração de tiosulfato de sódio (N)
C_{SFA}	Concentração de solução de sulfato ferroso amoniacal (N)
Cálcio	Teor de cálcio ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
CED	Solução de cuproetilenodiamina
Cinzas	Teor de cinzas (%)
$\text{Consumo}_{\text{KMnO}_4}$	Consumo de permanganato de potássio
C=O	Grupos carbonílicos
-COOH	Grupos carboxílicos
DPA-921	1ª Prensa de lavagem por prensagem no processo produtivo ao sulfito
DPA-928	2ª Prensa de lavagem por prensagem no processo produtivo ao sulfito
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
E-O-P-A	Extração com NaOH - Deslenhificação com O_2 - Branqueamento com peróxido de hidrogénio H_2O_2 - Estágio ácido, com H_2SO_4
EPI's	Equipamentos de proteção individual
Estágio E	Extração alcalina
Estágio O	Branqueamento com oxigénio
Estágio P	Branqueamento com peróxido de hidrogénio
Fator F	Fator de correção de consumo percentual de KMnO_4
Fator T	Fator de correção de temperatura

Fehling A	Solução de sulfato de cobre (com sulfato de cobre pentahidratado)
Fehling B	Solução tampão alcalina (com tartarato de sódio e potássio tetrahidratado e hidróxido de sódio)
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
h	Constante do viscosímetro (s^{-1})
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, <i>High-performance liquid chromatography</i>)
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogénio
ISO	Organização Internacional para Padronização (do inglês, <i>International Organization for Standardization</i>)
kt	Mil toneladas
$m_{amostra_seca}$	Massa de amostra seca (g)
$m_{amostra_residual}$	Massa de amostra residual (g)
$m_{amostra_úmida}$	Massa de amostra antes da secagem (g)
$m_{branco_residual}$	Massa de branco residual (g)
MSA	Teor de matéria solúvel em acetona (%)
Nº Cobre	Número de cobre (g de Cu/100 g de pasta)
NMMO	N-óxido de N-metilmorfolina
P	Consumo de permanganato de potássio correspondente a uma solução de 0,1 N
Pentosanas	Teor de pentosanas (%)
PCa	Pasta solúvel da Caima
PCL	Pasta crua lavada
pH	Potencial de Hidrogénio
R ₁₀	Resistência alcalina com NaOH a 10% (m/m) de concentração

Estudo da degradação da pasta solúvel e a relação dos grupos carboxilos e carbonilo
com a qualidade da pasta

R ₁₈	Resistência alcalina com NaOH a 18% (m/m) de concentração
Reagente orcinol	Solução de orcinol [CH ₃ C ₆ H ₃ (OH) ₂] e cloreto de ferro (FeCl ₃ 6H ₂ O) em ácido clorídrico (HCl) a 11 M
SCAN	Comité Escandinavo de Ensaio em Pasta, Papel e Placa (do inglês, <i>Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Comitee</i>)
SFA	Solução de sulfato ferroso amoniacal
T	Temperatura (°C)
t	Tempo de escoamento de solução de pasta (s)
TA	Técnica de análise interna da Caima
TAPPI	Associação Técnica da Indústria de Pasta e Papel (do inglês, <i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>)
TCF	Totalmente livre de cloro (do inglês, <i>Total Chlorine Free</i>)
TCarbonilo	Teor de Grupos Carbonilos
TCarboxílico	Teor de Grupos Carboxílicos
TMS	Teor de matéria seca (%)
V _{EDTA}	Volume de EDTA gasto no ensaio (mL)
V _{K₂Cr₂O₇}	Volume de dicromato de potássio (L)
V _{Na₂S₂O₃_amostra}	Volume de tiosulfato de sódio gasto no ensaio com amostra (mL)
V _{Na₂S₂O₃_branco}	Volume de tiosulfato de sódio gasto no ensaio em branco (mL)
V _{SFA_amostra}	Volume de solução de sulfato ferroso amoniacal gasto no ensaio com amostra (mL)
V _{SFA_branco}	Volume de solução de sulfato ferroso amoniacal gasto no ensaio em branco (mL)
<i>α</i> celulose	Teor de α-celulose (%)
μK	Índice micro-Kappa

$[\eta]$	Índice de viscosidade limite ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
$\eta_{\text{razão}}$	Razão da viscosidade
η_{relativa}	Viscosidade relativa

1. INTRODUÇÃO

As fibras de celulose regenerada, produzidas a partir de fontes renováveis como a madeira ou resíduos vegetais, são materiais seminaturais que representam uma alternativa sustentável às fibras de origem petroquímicas. Esses materiais possuem estrutura celulares versáteis e propriedades adaptáveis, permitindo aplicações diversificadas como nos campos têxteis, industriais e tecnológicos.

A Caima, S.A., fundada em 1888 foi pioneira em Portugal na produção de pasta de celulose, sendo uma das primeiras a ter como matéria-prima a madeira de eucalipto (Caima, 2018). A empresa iniciou a sua atividade em Albergaria-a-Velha, nas margens do rio Caima. Nos dias de hoje, após algumas mudanças de nome e localização, assim como inovações tecnológicas e processuais, a Caima, S.A., tem sua sede em Constância, onde se dedica à produção de pasta solúvel (*dissolving pulp*) a partir do cozimento ao bissulfito de magnésio da espécie *Eucalyptus globulus* exercendo um processo de branqueamento totalmente livre de cloro - TCF (do inglês, *Total Chlorine Free*) (Altri, 2024).

Em 2005, com a criação do grupo Altri, a Caima tornou-se uma unidade entre as três fábricas de produção de pasta de papel do grupo (Figura 1), juntamente com a Celbi e a Biotek. A Altri, S.G.P.S., S.A., consolidou-se como um dos principais produtores europeus no setor, destacando-se pela eficiência na produção de pasta de eucalipto branqueada. Em 2024 o Grupo produziu 1.075,6 kt de fibras celulósicas e a produção de pasta solúvel da Altri foi 118,3 kt em 2024, representando um crescimento de 18,3% comparado com 2023 (Altri, 2024). No entanto, o grupo Altri vai além da produção de pasta de celulose, como evidenciado por sua atuação em outros setores. Além disso, no final de 2019, o grupo, por meio de suas subsidiárias Altri Florestal, S.A. e Florestsul, S.A., ambas certificadas pelos principais sistemas de gestão florestal

sustentável, geria aproximadamente 83,5 mil hectares de florestas em Portugal (Altri, 2024).

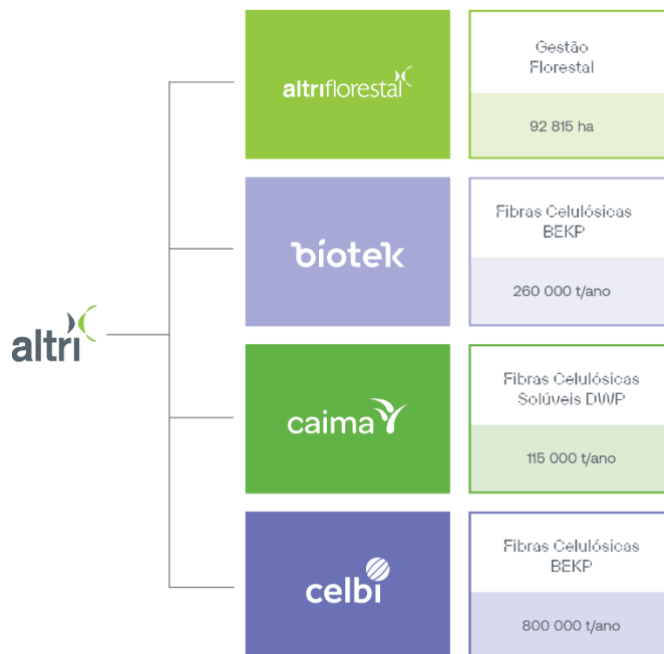


Figura 1 - Estrutura orgânica funcional do grupo Altri (Altri, 2024)

As propriedades físico-mecânicas da pasta papel estão diretamente relacionadas às características das fibras utilizadas em sua produção. Os processos envolvidos na produção da pasta, como cozimento e branqueamento, modificam as fibras, alterando sua composição química, o que influencia tanto a capacidade de refinação quanto as propriedades finais (Carvalho, 1999). A pasta solúvel define-se por apresentar um elevado grau de pureza relativamente à quantidade de α -celulose, sendo que as hemiceluloses e a lenhina necessitam de serem removidas praticamente na sua totalidade. O tipo de pasta produzido é destinado a venda essencialmente para a produção de viscose, acetatos de celulose e outras especialidades derivadas de celulose (Postoronca, 2019; Perrin, et al. 2014).

Na produção de pasta solúvel de celulose a partir de *E. globulus* na Caima, a integridade química do material é fundamental para garantir sua aplicação em produtos de alto valor agregado, onde a pureza e a estabilidade das fibras celulósicas são pontos críticos (Biermann, 1996). Contudo, processos

de degradação induzidos por oxidação, hidrólise ou exposição ambiental inadequada durante o armazenamento podem gerar grupos funcionais oxidativos, como carboxílicos e carbonilos, que comprometem a qualidade da pasta ao reduzir o grau de polimerização e alterar a reatividade das cadeias poliméricas (Lewin, 1985). Estudos indicam que o aumento desses grupos, medido por técnicas como espectroscopia FTIR (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier) e titulação, está diretamente associado a uma diminuição na viscosidade da pasta em até 25%, afetando sua solubilidade em soluções alcalinas e o rendimento de fibras regeneradas, o que pode elevar custos operacionais em indústrias. Portanto, monitorizar e mitigar essa degradação é essencial para manter padrões de qualidade elevados, promovendo assim inovações em estabilização química e otimizando a cadeia produtiva sustentável da celulose (Sixta, 2006).

O presente estudo, desenvolvido durante estágio na Caima S.A., procura identificar os possíveis impactos no processo produtivo da Caima dos grupos carboxílicos e carbonilos na degradação da pasta, como também quantificar os teores desses grupos, por meio do método de determinação do número de cobre para os grupos carbonílicos e do método TAPPI T 237 cm-08 (de titulação volumétrica indireta) para a determinação de grupos carboxílicos. Especificamente, procura-se identificar os possíveis impactos nos estágios de lavagem e branqueamento do processo da Caima, onde variações nos teores de carboxílicos e carbonilos possam ser otimizados, visando aprimorar o produto final, reduzir perdas e promover maior sustentabilidade na produção de pasta solúvel de eucalipto.

1.1. *Eucalyptus globulus*: Composição Química e Matéria-Prima

O *Eucalyptus globulus*, originário da Austrália e amplamente cultivado em regiões temperadas, destaca-se como matéria-prima estratégica para a indústria

de celulose devido ao seu rápido crescimento, adaptabilidade edafoclimática e composição química favorável, que facilita processos de produção de pasta e dissolução (Gominho, 2015). Introduzido em Portugal no século XIX, tornou-se uma das principais espécies florestais do país (Figura 2), representando uma parte significativa da economia florestal, pela adaptação ao clima mediterrâneo português, com invernos não muito rigorosos e verões secos, solo ácido e capacidade de crescimento rápido, até 20-30 metros em média de 15 anos.



Figura 2 – Fotografia de uma das reservas da Altri Florestal, pelo autor em nov. 2024

De acordo com dados do Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas (ICNF, 2022), o eucalipto ocupa cerca de 810.000 hectares em Portugal, representando aproximadamente 26% da área florestal total (cerca de 3,1 milhões de hectares). *E. globulus* é a espécie dominante, cobrindo 90% das plantações de eucalipto. Esta espécie (Figura 3) apresenta um teor elevado de holocelulose, com cerca de 51% de celulose (principalmente na forma de β -1,4-

glicano), 15-25% de hemiceluloses (predominantemente xilanos e glucomanas) e 22% de lenhina, além de baixos níveis de extratáveis (2-5%) e cinzas (<1%), o que contribui para a obtenção de pastas solúveis de alta pureza e rendimento superior a 90% em processos de cozimento e branqueamento (Biermann, 1996; Sjöström, 1993).

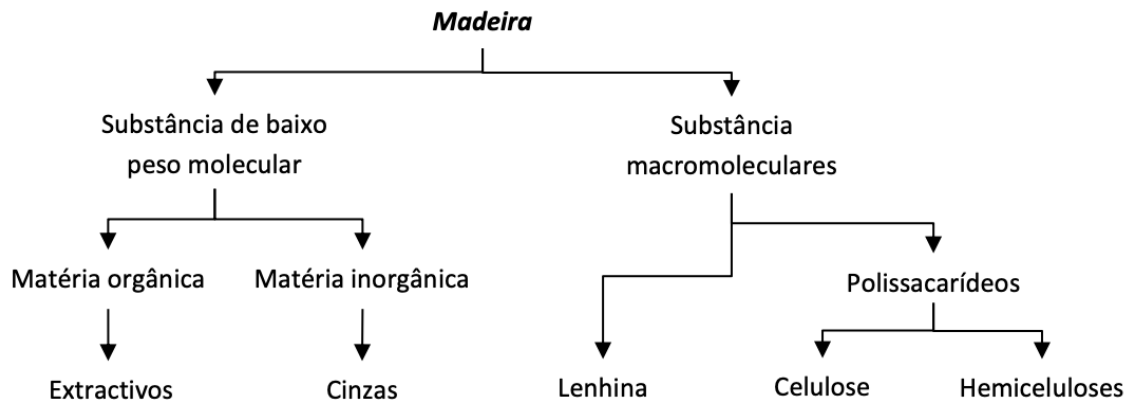


Figura 3 – Esquema de constituição da madeira (Esteves, 2013; Fengel & Wegener, 1984)

Essa composição equilibrada, rica em fibras longas e uniformes, de comprimento médio de 1,0-1,5 mm, minimiza impurezas e otimiza a extração de celulose para aplicações em fibras regeneradas, embora exija controle de variações sazonais na lenhina para evitar perdas de qualidade durante a degradação (Gominho et al., 2015). Assim, o *E. globulus* consolida-se como uma escolha sustentável e eficiente para indústrias como a Caima, promovendo a valorização de recursos florestais renováveis.

1.1.1. Celulose

A celulose é, em termos quantitativos, o recurso polimérico renovável mais abundante no nosso planeta, tratando-se de uma matéria-prima biodegradável e de baixo custo, desde que produzida de forma sustentável (Sjöström, 1993; Sixta, 2006). A celulose, de fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$, é um biopolímero linear cujo grau de polimerização (n) varia entre 3000 e 10000 unidades, sendo este um parâmetro essencial de controlo na caracterização de

fibras vegetais. Este polímero é formado pela condensação de moléculas de açúcar como a α -D-glucose e a β -D-glucose, dando origem a ligações 1,4- β -glicosídicas (Fengel & Wegener, 1984). Assumindo o dímero celobiose como a unidade básica repetidora, pode considerar-se a celulose como um polímero isotático de celobiose.

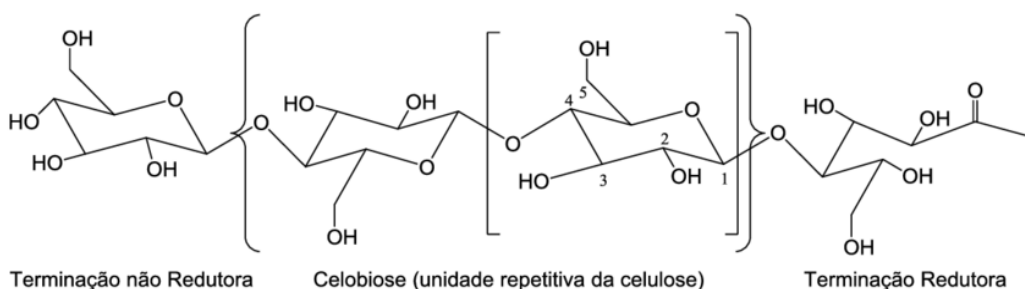


Figura 4 – Representação da estrutura molecular da celulose (adaptado de Sjöström, 1993)

Assim, como se verifica na Figura 4, a celulose é formada por dois grupos terminais que diferem na sua reatividade química: um contém uma estrutura de hemiacetal cíclico designado por grupo terminal redutor, enquanto outro inclui um grupo hidroxilo secundário adicional, sendo designado por grupo terminal não redutor. Numa estrutura tridimensional, os grupos hidroxilo estão orientados equatorialmente e os átomos de hidrogénio estão em posições axiais. Deste modo, são estabelecidas ligações quer intramoleculares, que são de grande relevância para a rigidez e conformação da cadeia, quer intermoleculares que permitem a formação de estruturas cristalinas (Sjöström, 1993).

Diferentes associações intermoleculares, mais especificamente diferentes ligações por pontes de hidrogénio, podem resultar numa organização muito complexa por sua vez responsável pela maioria das propriedades que a celulose confere aos materiais (Sixta, 2006). A estrutura supramolecular da celulose pode ser descrita com base em categorias hierárquicas polimórficas.

A celulose na sua forma nativa é conhecida como celulose I. Por regeneração da celulose I pode obter-se a celulose II que se caracteriza essencialmente por uma alteração estrutural. Esta última, é considerada uma forma mais estável, sendo as ligações de hidrogénio estabelecidas mais complexas comparativamente às da celulose I (Fengel & Wegener, 1984).

Existem também as formas de celulose III e IV obtidas por diferentes tipos de tratamento das formas anteriores (Rowell, 2005).

As moléculas das cadeias de celulose são parte integrante da parede celular das fibras vegetais, constituindo as suas microfibrilas, nas quais zonas cristalinas alternam com zonas amorfas. As zonas cristalinas apresentam cadeias de celulose alinhadas longitudinalmente de forma mais ou menos paralela, ao contrário das zonas amorfas em que as cadeias poliméricas não possuem uma orientação definida (Sjöström, 1993). O grau de cristalinidade influencia as propriedades químicas e físicas das fibras de celulose que, por sua vez, influenciam diretamente as propriedades da pasta celulósica. Quanto maior a cristalinidade, maior será a densidade, rigidez e resistência à tração das fibras e menor será a sua reatividade química e capacidade de absorção dos solventes. Para o *E. globulus* nacional, o grau de cristalinidade ronda os 60% (Sixta, 2006).

1.1.2. Hemiceluloses

As hemiceluloses são, quantitativamente, o segundo polissacarídeo mais abundante na madeira de *E. globulus*, representando cerca de 30% do peso seco e atuando como componente matricial essencial na parede celular vegetal, promovendo flexibilidade e adesão entre fibras (Sjöström, 1993). Trata-se de uma classe heterogénea de biopolímeros ramificados e de baixo peso molecular, com fórmula geral variando conforme o tipo e grau de polimerização (n) entre 100 e 200 unidades, o que as distingue da celulose pela maior solubilidade e reatividade (Sixta, 2006). São formadas pela condensação de pentoses (xilose, arabinose) e hexoses (manose, galactose), ligadas por β -1,4 e β -1,3-glicosídicas, com ramificações laterais como grupos acetil ou uronídeos, assumindo o xilopiranosídeo como unidade repetidora básica em angiospermas como o eucalipto (Fengel & Wegener, 1984).

As hemiceluloses exibem extremidades terminais diferenciadas: um grupo redutor (hemiacetal aberto) e um não redutor (hidroxilo livre), com orientação axial-equatorial nos anéis piranosídeos que favorece ligações intramoleculares

para estabilidade conformacional. As ligações de hidrogénio intermoleculares, especialmente com celulose, formam redes que contribuem para a coesão da microfibrila, embora menos ordenadas que na celulose (Rowell, 2005).

A organização supramolecular das hemiceluloses é menos cristalina, com formas amorfas predominantes, mas pode ser alterada por tratamentos alcalinos ou ácidos, gerando conformações helicoidais mais solúveis. Na literatura, distinguem-se tipos como celulose II-equivalente após regeneração, com complexidade aumentada em ligações de hidrogénio, até 20 por cadeia (Sixta, 2006). As hemiceluloses integram as microfibrilas da parede celular, alternando com zonas amorfas que facilitam a hidrólise, influenciando propriedades como a higroscopicidade e a biodegradabilidade. O grau de ramificação afeta a reatividade: maior ramificação reduz a cristalinidade, tipicamente menor que 30%, aumentando a solubilidade em água quente e a suscetibilidade enzimática, mas diminuindo a rigidez mecânica. Para *E. globulus*, o teor de xilanos ramificados é cerca de 25%, conforme análises por HPLC (Sjöström, 1993).

1.1.3. Lenhina

A lenhina ou mesmo lignina é, em termos quantitativos, o segundo polímero natural mais abundante após a celulose, representando de 25-30% do peso seco na madeira de *E. globulus* e conferindo propriedades hidrofóbicas e de resistência mecânica à estrutura vegetal (Boerjan et al., 2003). Trata-se de um biopolímero fenólico amorfo e tridimensional, sem fórmula química fixa devido à sua heterogeneidade, mas com unidades monoméricas baseadas em fenilpropanóides como p-cumaril (H), coniferil (G) e sinapil (S) álcoois, polimerizados por ligações éter β -O-4 (predominante, 45-60%) e C-C (Sjöström, 1993). O "grau de lignificação" varia com a biossíntese, assumindo o monolignol como unidade repetidora básica, com metoxilação diferenciada (G monometoxilado, S trimetoxilado).

A lenhina possui extremidades fenólicas variáveis: grupos hidroxila livres (redutores, propensos a oxidação) e cadeias terminais não redutoras (éteres ou

ésteres), com orientação planar nos anéis aromáticos que permite empilhamento π - π para rigidez. As ligações intramoleculares (β -O-4) conferem flexibilidade, enquanto as intermoleculares com polissacarídeos formam complexos ligno-celulósicos (LCC) (Sixta, 2006).

A ligação entre as unidades aromáticas determina o favorecimento da deslenhificação: quando há presença de ligações do tipo éter, a estrutura da lenhina é mais aberta sendo por isso as ligações mais fáceis de quebrar; em contrapartida, as ligações carbono-carbono aproximam mais os monómeros entre si, tornando a lenhina mais condensada e dificultando o processo de cozimento (Esteves, 2013).

Tabela 1 – Composição química (adaptado de Sjöström, 1993)

Constituintes (% w/w)	Árvores Resinosas	Árvores Folhosas	<i>E. globulus</i>
Celulose	33 - 42	38 - 51	51
Hemicelulose	-	20 -30	20
Glucuronoxilanas	14 - 20	-	-
Galactoglucomana	-	2 - 3	1
Glucomanana	7 - 11	-	-
Arabinoglucuronoxilana			
Lenhina	27 - 32	21 - 31	21
Extratáveis	2 - 5	1 - 5	3

Na Tabela 1, são apresentadas gamas de variação de composições químicas das classes distintas de madeira e em particular para o *E. globulus*. Há de referir que existe uma grande diversidade entre as árvores da mesma espécie, sendo que os valores apresentados são a título ilustrativo. No que diz respeito ao eucalipto existe uma enorme complexidade e variabilidade inter e intra-específica, sendo que os valores apresentados para o *E. globulus* podem variar bastante (Ferreira, 2000). Entretanto, é evidente o seu elevado teor de celulose e baixo teor de lenhina dentro das consideradas árvores folhosas.

1.1.4. Compostos Extratáveis e Componentes Inorgânicos

Os extratáveis e componentes inorgânicos são coletivamente frações minoritárias, mas funcionais na madeira de *E. globulus*, totalizando cerca de 10% do peso seco e modulando propriedades de defesa e nutrição vegetal (Rowell, 2005). Os extratáveis, solúveis em solventes orgânicos incluem terpenos, resinas, fenólicos e lipídeos, com teor de extrativos de 2 a 5%, extraídos por métodos como Soxhlet (TAPPI T 204). São formados por biossíntese secundária de precursores como isoprenoides, com unidades repetidoras como sesquiterpenos (C_{15}), e ligações C-C simples (Sjöström, 1993).

Os extratáveis exibem grupos funcionais hidrofóbicos e polares com extremidades não polares que favorecem agregação micelar em solventes. As interações intermoleculares são van der Waals, contribuindo para camadas cuticulares (Sixta, 2006).

1.2. Pasta Solúvel e Processos de Cozimento

A pasta solúvel, também designada como pasta de celulose de alta pureza, representa uma variante especializada na produção industrial de celulose, otimizada para aplicações em fibras químicas, filmes e derivados, em contraste com as pastas destinadas à produção de papel (Sixta, 2006). Essa categoria de pasta é caracterizada por um elevado teor de α -celulose, baixa/média viscosidade intrínseca e mínimas impurezas como lenhina residual, hemiceluloses solúveis e cinzas, o que a distingue das pastas mecânicas ou semi-químicas (Sjöström, 1993). A literatura destaca que a produção de pasta solúvel enfatiza a preservação da cadeia polimérica da celulose, com grau de polimerização, para garantir solubilidade em solventes alcalinos ou orgânicos sem degradação excessiva (Fengel & Wegener, 1984). Em termos globais,

representa cerca de 10% da produção total de celulose química, com procura crescente para têxteis sustentáveis e biomateriais (Rowell, 2005).

A grande maioria das fábricas de pasta celulósica química utilizam o processo de cozimento ao sulfato (kraft), um processo alcalino que se destaca pelos reagentes utilizados – hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na_2S), pelos baixos tempos de cozimento, pela obtenção de pastas mais robustas, maior resistência mecânica devido à preservação de hemiceluloses, e por apresentar um sistema de regeneração de produtos químicos bastante eficiente, recuperando até 95% dos álcalis via ciclo de licor branco e negro (Sixta, 2006).

No entanto, poucas são as unidades industriais que utilizam o processo do bissulfito de magnésio ou cozimento ao sulfito ácido. Existem na Europa algumas fábricas que adotam este método, como unidades na Escandinávia e Finlândia, com a Domsjö Fabriker na Suécia, parte do grupo Aditya Birla, e linhas da Stora Enso na Finlândia para pastas especiais, todavia em Portugal, apenas a Caima S.A. emprega este processo para produção de pasta solúvel a partir de *E. globulus* (Altri, 2023; ICNF, 2022). Globalmente, a capacidade total de sulfito de magnésio é estimada em 2 milhões de toneladas/ano, concentrada em regiões com acesso a magnésio abundante e procura por pastas solúveis (Sixta, 2006).

Conforme representado esquematicamente na Figura 5, no processo produtivo da Caima S.A. inicialmente é utilizado um processo físico de transformação dos troncos das árvores em aparas, ou estilhas de madeira, que são submetidas depois às etapas de cozimento, lavagem, branqueamento, secagem e embalagem, como também paralelamente ocorrem os processos de recuperação de químicos e produção de energia.

Estudo da degradação da pasta solúvel e a relação dos grupos carboxilos e carbonilo com a qualidade da pasta

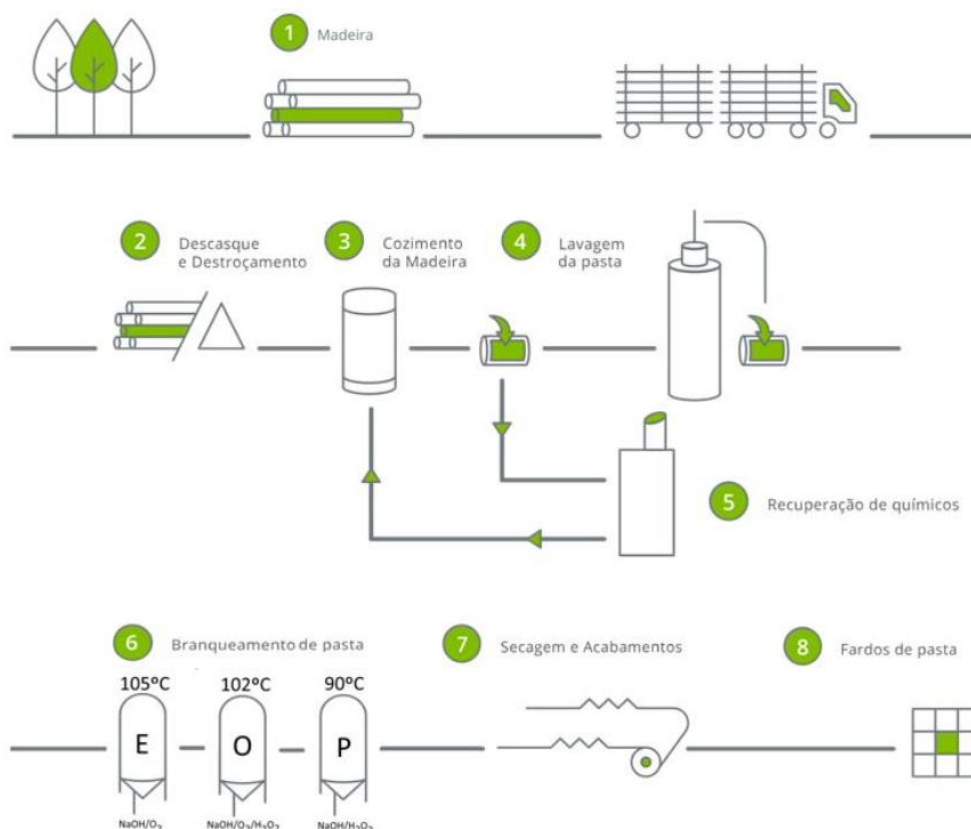


Figura 5 –Principais etapas do processo produtivo da pasta solúvel na unidade industrial Caima, S.A.
(Adaptado de Caima, 2025; Antunes 2020)

Mas não só os processos ao sulfato e ao sulfito são diferentes como também têm como objetivo propriedades de pasta distintas. Na produção de pasta de papel, as características mais importantes são a brancura e outras que confirmam ao papel determinadas propriedades físico-mecânicas, como a resistência à tração e ao rasgo. Para tal, no processo kraft são retirados a lenhina e os extratáveis da madeira, procurando preservar ao máximo a celulose e hemiceluloses, o que resulta em rendimentos de cerca de 50%, mas pastas relativamente mais escuras, requerendo um maior consumo de agentes de branqueamento, cerca de até 30 kg/t de cloro equivalente (Sjöström, 1993). Por seu lado, com a utilização de cozimento ao sulfito, procura-se obter na pasta solúvel características como elevados níveis de α -celulose e teores de cinzas e cálcio muito baixos. Estas são características químicas importantes para a

produção de viscose e de outras fibras, onde a pureza minimiza defeitos como gelificação ou opacidade nos fios (Rowell, 2005).

Na primeira etapa de transformação química deste processo, a madeira em aparas é submetida a um cozimento com bissulfito de magnésio ($\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$), em condições de temperatura e pressão elevadas, com pH ácido que promove a sulfonação seletiva da lenhina, facilitando sua solubilização sem degradar excessivamente a celulose (Sixta, 2006). Durante este processo, é removida uma grande parte dos componentes indesejáveis à produção de pasta solúvel, nomeadamente a lenhina, com cerca de 90% de remoção, e as hemiceluloses, com 70%, convertidas em xilose solúvel.

É de se destacar, que este tipo de pasta de celulose designa-se por pasta solúvel porque a primeira etapa dos processos que a transformam em fibras para diversos fins é a sua solubilização, quer seja parcial num banho de hidróxido de sódio, via processo viscose, quer seja total num solvente orgânico, como NMMO (N-óxido de N-metilmorfolina) para *Lyocell* (Sixta, 2006). Essa solubilização, que ocorre em condições alcalinas ou iónicas, permite a regeneração da celulose em fibras com diâmetro 10-20 μm , com aplicações em têxteis, filmes celofane e esponjas. A literatura recente enfatiza a transição para processos TCF no branqueamento da pasta solúvel, reduzindo impactos ambientais e melhorando a biodegradabilidade final (Rowell, 2005).

1.2.1. Processamento Físico da Madeira

A matéria-prima, madeira de *Eucalyptus globulus*, é recolhida de florestas de todas as partes do país e transportada para o Parque de Madeiras (Figura 6) da fábrica, na qual chega sob a forma de rolaria com casca, sem casca ou em aparas (estilha) e deve ter determinadas especificações como um comprimento de tronco entre 2,0 e 2,5 m e um diâmetro entre 0,05 e 0,45 m, medidos sob a casca.



Figura 6 – Vista área do parque de madeiras da Caima, imagem retirada do vídeo institucional de visita guiada (Caima, 2025)

A madeira com casca é descascada sendo depois destroçada (Figura 7), juntamente com a madeira sem casca já lavada, em aparas que são armazenadas em pilhas. A casca recolhida do descascador é por sua vez encaminhada para o destroçador de biomassa para ser queimada numa caldeira, fornecendo assim combustível sustentável para transformação em energia ao processo de fabrico e venda do excedente na rede elétrica.

Visando garantir o controlo e eficiência das etapas posteriores de cozimento e branqueamento, tal como a qualidade da pasta final, o corte e qualidade da estilha devem ser o mais homogêneos possível. As aparas de menor dimensão implicam maior degradação das fibras de celulose, menor duração das lâminas e menor capacidade do destroçador. Já as aparas de maior dimensão dão origem a um aumento do número de incozidos na etapa de cozimento, causado pela dificuldade de absorção dos agentes químicos.

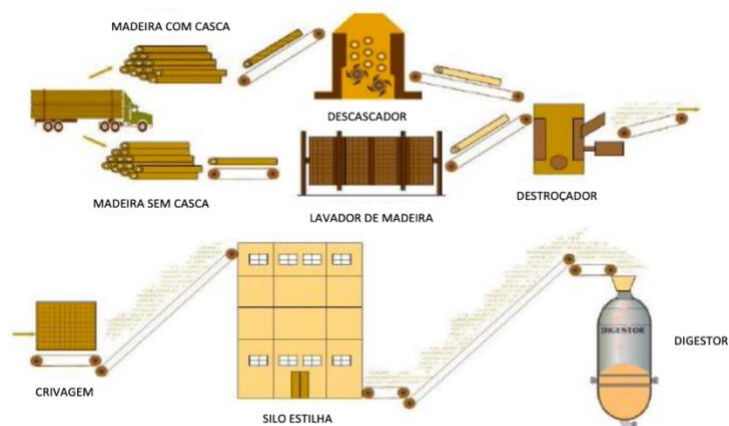


Figura 7 – Representação esquemática da etapa de preparação da madeira (Postoronca, 2019)

Portanto, após o destroçamento, a madeira é crivada de forma a separar as aparas de dimensões aceitáveis dos finos e das aparas de maior tamanho. Os maiores retornam ao destroçador e os finos são enviados para um silo de serradura para serem valorizados posteriormente.

1.2.2. Preparação do Ácido de Cozimento

O ácido utilizado no processo de cozimento dos digestores da Caima, para dissolver a lenhina, é o bissulfito de magnésio ($\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$) que é preparado na secção de Preparação de Ácido da fábrica. Concisamente, além da queima de enxofre para produção de dióxido de enxofre (SO_2), ocorre também a preparação de hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), assim como a recuperação e fortificação do ácido.



Figura 8 – Representação circuito de recuperação do ácido (Antunes, 2020)

O ácido proveniente do sistema de recuperação de químicos (Figura 8), o ácido quadrático (square acid), é clarificado, arrefecido e posteriormente fortificado com SO_2 em duas colunas de absorção gás/líquido. Na Caima, o SO_2 pode ser obtido por meio da combustão de enxofre líquido ou por doseamento direto de dióxido de enxofre.

O enxofre líquido é submetido a combustão a uma temperatura de cerca de $1300\text{ }^\circ\text{C}$, originando ao dióxido de enxofre. O caudal de oxigénio alimentado à combustão deve ser controlado de forma a minimizar a formação do

subproduto trióxido de enxofre (SO_3) por reação do dióxido de enxofre com o oxigénio. A temperatura do gás é também uma variável processual de grande importância, tendo em vista que para minimizar a formação de SO_3 , o gás resultante da queima, que possui uma temperatura acima dos 1200°C , necessita de ser arrefecido muito rapidamente através de contacto direto com água, em duas torres de arrefecimento sequenciais, até uma temperatura de cerca 35°C (Postoronca, 2019). Este gás, rico em dióxido de enxofre, é alimentado às colunas de absorção para a fortificação do bissulfito de magnésio, tal como o é o enxofre líquido armazenado em reservatórios sob pressão, após ser vaporizado em permutadores de placas com água quente. Mutualmente, o hidróxido de magnésio é obtido por hidrólise de óxido de magnésio e enviado para o sistema de recuperação de químicos, onde irá ser utilizado na recuperação do ácido proveniente dos gases da queima do licor forte na caldeira de recuperação.

Deste modo, os gases da combustão ricos em SO_2 e magnésio são reutilizados formando o ácido quadrático que será posteriormente enviado para a secção de Preparação de Ácido (Antunes, 2020; Postoronca, 2019; Santos & Peres, 2017). Salienta-se que se trata de um sistema cíclico entre as secções de preparação de ácido e de cozimento, uma vez que o licor forte queimado na caldeira de recuperação se trata do licor proveniente da lavagem da pasta cozida nos digestores, já concentrado.

1.2.3. Processo de Cozimento

O cozimento consiste numa reação química a temperaturas e pressões elevadas, realizada em seis digestores descontínuos, em que os objetivos são permitir a separação da celulose e a quebra das suas cadeias sem a degradar, assim como remover parte das hemiceluloses. dissolver a lenhina que, além de ser um elemento cromóforo é o responsável por conferir à madeira a sua estrutura rígida.

A sequência do cozimento, constituída por vários passos, inicia-se com o enchimento da estilha ao digestor, controlado por meio de um sensor de nível indicando o momento em que o transportador de estilha para e o enchimento de ácido pode iniciar. Sabendo que a presença de ar dentro do digestor tem um impacto negativo na fase de impregnação criando uma barreira de acesso dos químicos de cozimento às aparas, a remoção de todo o ar existente dentro do digestor é garantida pelo enchimento do ácido ao digestor até este estar totalmente cheio. Esse feito é conseguido por uma recirculação permanente de ácido pelo topo do digestor. De seguida, a etapa de aquecimento é feita de uma forma indireta por vapor de baixa pressão, 4 bar, por meio de permutadores de calor exteriores ao digestor, com o auxílio de uma bomba de circulação, saindo assim o ácido por crivos situados a meia altura do digestor e reentrando pelo fundo e pelo topo, proporcionando assim a homogeneização da temperatura e o banhar constante de toda a massa em cozimento.

É durante essa fase que as estilhas são submetidas a um processo de impregnação através do aumento da pressão do digestor para 9 bar e da aplicação de uma rampa de aquecimento para elevar a temperatura para uma gama de 90-110 °C. A contagem do tempo de cozimento é iniciada e o aumento de temperatura é controlado para assegurar uma correta impregnação das aparas. Terminada a impregnação, extrai-se um determinado volume de ácido para o acerto da razão líquido/madeira, otimizando o consumo de vapor necessário e assegurando a circulação de líquido. Finalizado este processo, inicia-se um passo de aquecimento rápido através da aplicação de vapor de média pressão, 8 bar, de forma a se atingir a temperatura e a pressão de cozimento no menor tempo possível.

Ao atingir a temperatura de 143 °C, passa-se à fase do cozimento vapor fechado em que são mantidas as condições, num sistema isotérmico a uma pressão de 7,7 bar, até alcançar o grau de cozimento desejado. A extensão do cozimento é dada pelo Fator H, que integra continuamente as variações de

pressão e temperatura ao longo do tempo de cozimento, de forma que este prossiga até se obter o grau de polimerização e deslenhificação desejado.

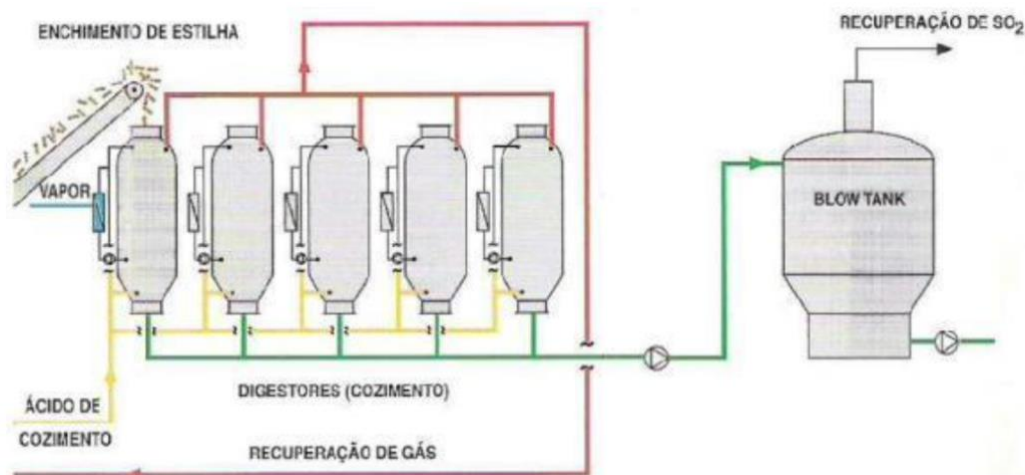


Figura 9 – Representação esquemática do processo de cozimento na Caima (Jesus, 2017)

Após se alcançar o valor de definido do Fator H, iniciam-se os processos de desgaseificação de alta pressão e desgaseificação de baixa pressão de forma a reduzir a pressão do digestor para a etapa da descarga do digestor, onde a pasta é descarregada para o *Blow-Tank* (tanque de expansão, Figura 9). No final da operação de cozimento obtêm-se dois produtos, na fase sólida a pasta de celulose e na fase líquida o licor linhossulfonato, resultante da reação do ácido com a lenhina e as hemiceluloses da madeira (Antunes, 2020; Postoronca, 2019; Santos & Peres, 2017).

1.2.3.1.Principais Reações no Cozimento ao Sulfito

No decorrer do cozimento da madeira ocorrem várias reações no que diz respeito à lenhina, celulose e às hemiceluloses presentes na matéria-prima, nomeadamente as reações de hidrólise dos polissacarídeos que favorecem a produção de pasta solúvel e as reações de sulfonação da lenhina.

No processo do cozimento ao sulfito, o tipo e o grau de incidência das reações que ocorrem neste processo são influenciados pela composição do licor de cozimento consumido que, por sua vez, depende bastante das condições de

cozimento, como a temperatura, a pressão e o pH do sistema, e da composição química dos agentes de cozimento, principalmente da proporção de SO_2 combinado e SO_2 livre. As reações entre o bissulfito e a lenhina são altamente dependentes do pH do meio, ou seja, por um lado o pH determina as espécies reativas e as suas nucleofilicidades, e por outro, a formação de compostos intermediários que reagem com a lenhina.

Em meio com pH baixo, podem ocorrer reações de sulfonação, que se sucedem maioritariamente com a lenhina e ainda, em menor extensão, com os carboidratos e com os produtos de degradação de baixo peso molecular. A reação de sulfonação é responsável por tornar as moléculas de lenhina suficientemente hidrofílicas para serem dissolvidas no licor de cozimento.

Ainda durante o processo de cozimento, ocorrem em pequena escala reações de condensação, especialmente entre unidades de lenhina, intermediários derivados da lenhina e extrativos. Ressalta-se que competem constantemente com as reações de sulfonação (Figura 10) e contrariam o processo de deslenhificação com a formação de novas ligações C-C entre as moléculas de lenhina. As novas ligações C-C provocam um aumento do peso molecular e uma diminuição do carácter hidrofílico do polímero podendo originar em casos extremos a precipitação da lenhina na fibra.

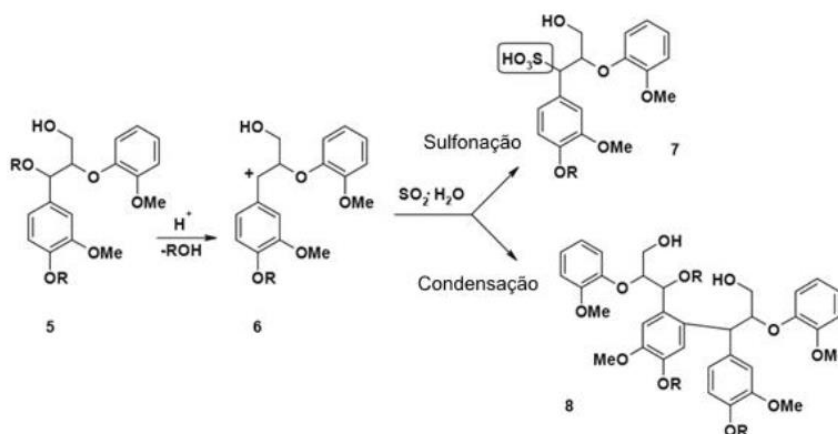


Figura 10 – Reação de sulfonação/condensação da lenhina (Sixta, 2006)

A extensão de deslenhificação, além de ser muito importante para permitir um elevado nível de branqueamento na pasta, é também fundamental para que

os hidrocarbonetos, a celulose e as hemiceluloses, possam ser hidrolisados e solubilizados. Sob condições de cozimento ao sulfito ácido, é conhecido que as hemiceluloses se degradam muito mais rapidamente do que a celulose devido ao facto de possuírem um grau de polimerização mais baixo e serem essencialmente estruturas amorfas (Antunes, 2020; Postoronca, 2019; Santos & Peres, 2017).

1.2.4. Processo de Lavagem

Após o cozimento, a pasta crua, que é alimentada ao processo de forma contínua por meio do *Blow-Tank*, segue para a etapa de lavagem que pode ser repartida em quatro fases distintas, sendo elas: a crivagem, a lavagem, a depuração e a prensagem, composta por duas prensas (DPA-921 e DPA-928). O objetivo desta sequência de processos é a obtenção de pasta sem licor de cozimento e que não contenha estilha incozida, troços de fibra de madeira de maiores dimensões e substâncias solúveis indesejadas. Estas substâncias têm de ser separadas da celulose e retiradas. Quanto menor for a presença destes compostos orgânicos na etapa final de lavagem, menor será o consumo de químicos no processo de branqueamento. Além disso, a retenção dos componentes inorgânicos na etapa de lavagem é fundamental para uma recuperação eficiente dos químicos de cozimento (Antunes, 2020; Postoronca, 2019; Santos & Peres, 2017). No decorrer desse trabalho será referenciada como PCL, a pasta crua lavada, a amostra que é resultado desse estágio de lavagem na saída da prensa DPA-928.

1.2.5. Processo de Branqueamento

Após a lavagem, a pasta é armazenada numa torre de pasta crua de média consistência para ser alimentada ao processo de branqueamento. Este processo consiste no tratamento da pasta com agentes químicos para aumentar

a sua brancura, através da eliminação possível do teor de lenhina residual e de outras impurezas cromóforas presentes na pasta. O branqueamento é uma etapa essencial da produção de pasta solúvel (Figura 11), pois é nesse processo que todos os parâmetros de qualidade, como viscosidade, brancura, índice Kappa (indicativo da extensão de deslenhificação) e outros, são refinados, tendo em vista a obtenção das especificações pretendidas para o cliente em questão.



Figura 11 – Imagem do processo de branqueamento retirada do vídeo institucional de visita guiada (Caima, 2025)

A sequência de branqueamento usada na Caima é uma sequência totalmente livre de cloro e é constituída por três estágios reacionais distintos, nomeadamente E-O-P-A (Extração com NaOH - Deslenhificação com O_2 - Branqueamento com peróxido de hidrogénio H_2O_2 – Estágio ácido, com H_2SO_4), uma vez que após cada estágio de branqueamento, origina-se um processo de lavagem (Santos & Peres, 2017).

No primeiro estágio, Estágio E, de extração alcalina tem com objetivo purificar a celulose. Para isso, o principal agente químico de extração utilizado é o hidróxido de sódio com uma concentração de 9%, que possibilita a solubilização da lenhina residual e dos monossacarídeos advindos das hemiceluloses, por meio da neutralização dos grupos ácidos e dos grupos carbonilos presentes na pasta. A reação de extração alcalina é realizada a uma consistência aproximada de 11%, a uma temperatura 105 °C e de 1,5 bar de pressão, tendo um tempo de residência de cerca de 60 minutos.

Na segunda etapa de branqueamento, Estágio O, a pasta continua a consistência aproximada de 11%, pH 11, a temperatura de 102 °C e a 1,3 bar, com um tempo de residência de cerca de 60 minutos. É nesta etapa que há uma maior redução do índice Kappa e um considerável aumento da brancura da pasta, por ação da deslenhificação com oxigénio. O oxigénio é usado como alternativa a estágios com cloro.

No último estágio do branqueamento, Estágio P, o peróxido de hidrogénio é utilizado também a pH 11, com uma temperatura de 90 °C, à pressão atmosférica, a uma consistência de cerca de 11% e com um tempo de residência de cerca de duas horas e meia. O peróxido de hidrogénio, apesar de fazer parte da sequência de remoção da lenhina residual, atua também na clivagem das cadeias de celulose e especialmente, como agente de branqueamento, removendo os restantes elementos cromóforos que ainda possam estar presentes na pasta. Portanto, este químico é usado em maior quantidade no final da sequência de branqueamento de forma a prevenir a perda de brancura da pasta com o tempo. No final do branqueamento existe um Estágio Ácido (A), com H_2SO_4 , para remoção dos inorgânicos, em uma torre de média consistência, com adição de ácido sulfúrico, sob temperatura controlada de 45-50 °C

Desde modo, o processo de branqueamento, resulta em uma pasta com um grau de brancura igual ou superior a 90%, um índice Kappa e também uma viscosidade mais bem controladas, graças à fragmentação da cadeia polimérica da celulose em cadeias menores (Antunes, 2020; Postoronca, 2019; Santos & Peres, 2017).

1.2.6. Processo de Secagem e Armazenamento

Após os estágios de branqueamento, estando alcançados os parâmetros de qualidade pretendidos, a pasta celulósica solúvel é submetida a um processo físico de remoção de água. Este processo inclui a formação da folha, a prensagem e com recurso a ar quente numa secaria (Figura 12), a remoção da

restante quantidade de água atingindo-se um teor de humidade de cerca de 9,5% na folha.



Figura 12 – Secção de secagem na Caima, imagem retirada do vídeo institucional de visita guiada (Caima, 2025)

Na sequência, a folha de pasta segue para a cortadora, onde são formados os fardos de cerca de 200 kg, e para a linha de embalagem, onde serão contabilizados e armazenados pelo sistema de gestão da produção. (Antunes, 2020; Postoronca, 2019; Santos & Peres, 2017).

1.3. Caracterização da Pasta Solúvel

No caso da pasta solúvel da Caima S.A., é aplicada uma extensa diversidade de ensaios de caracterização e controlo de qualidade que podem ser, a título de exemplo, físico-mecânicos, químicos ou reológicos. Tendo em vista que a transformação de celulose em derivados é dependente de várias propriedades da pasta solúvel, os parâmetros a analisar dependem também de qual a aplicação final esperada, sobretudo com o tipo de fibras de celulose regenerada que são possíveis de obter a partir da pasta solúvel, que podem ser para aplicações de viscose, acetato, *Lyocell* e entre outros.

Para a análise da pasta solúvel para a produção deste tipo de fibras, é crucial analisar parâmetros como o grau de brancura, o índice de viscosidade limite, a resistência alcalina, o teor de α -celulose e pentosanas, o índice Kappa, os teores de cinzas, as cinzas insolúveis em ácido, os extratáveis solúveis em

acetona, o cálcio, o número de cobre e a acessibilidade da celulose, estabelecida por meio da reatividade (Mota, 2025).

O índice de viscosidade limite prevê uma indicação do grau de polimerização da celulose, isto é, do grau médio de polimerização das cadeias de fibra de celulose. A partir dele, é possível conhecer a degradação relativa da celulose que resulta dos processos de cozedura ou de branqueamento. Este parâmetro é de extrema importância para obter o sucesso dos processos de dissolução e extrusão da pasta solúvel.

Em percentagem, o grau de brancura revela o número de compostos cromóforos presentes, por meio da determinação do fator de refletância intrínseca da pasta (Postoronca, 2019). Em geral, quanto mais elevado o grau de brancura de uma pasta for, maior será a sua versatilidade em aplicações distintas de tipos de fibras. Portanto, ao medir este parâmetro, no qual indica de modo geral a presença de elementos cromóforos, não se tenta afirmar apenas as propriedades óticas da pasta, mas também a sua processabilidade (Antunes, 2020).

As resistências alcalinas a 10% e a 18% de hidróxido de sódio são medidas por meio da determinação da solubilidade alcalina pelas concentrações de NaOH referidas em percentagem, por razões de funcionalidade de ensaio (Mota, 2025). A solubilidade da pasta em meio alcalino evidencia informações sobre a degradação da celulose e a perda ou retenção de hemiceluloses ao longo dos processos de cozimento e branqueamento (Antunes, 2020). A solubilidade alcalina a 10% (R_{10}) permite quantificar o teor de hemiceluloses e de frações solúveis de celulose de maior peso molecular, em contrapartida a solubilidade alcalina a 18% (R_{18}) permite quantificar o teor de hemicelulose de massa molecular reduzida (Postoronca, 2019).

O teor de α -celulose é uma das indicações do grau de pureza da pasta solúvel. A celulose de estrutura α é uma fração da madeira ou da pasta que é separada por um processo de extração alcalina e que, apesar de ser tradicionalmente designada por celulose “pura”, na verdade, representa uma percentagem da celulose bem acima de 90% (Antunes, 2020). A α -celulose

corresponde a cadeias de alto peso molecular não degradadas, bem como pode ser estimada pela determinação da solubilidade alcalina. Efetivamente, os valores de solubilidade ou resistência alcalina substituem a determinação direta da α -celulose pelo método tradicional, podendo assim ser calculada pela média dos valores de R_{10} e R_{18} . Evidentemente, quanto maior o valor de α -celulose, expresso em percentagem, maior o grau de pureza da pasta (Sixta, 2006; TAPPI T203, 2009).

O teor de pentosanas, também considerado um indicador importante do grau de pureza da pasta, classifica a pasta quanto à percentagem de hemicelulose ricas em pentoses. Ressalta-se, que no caso da madeira do *Eucalyptus globulus*, as hemiceluloses presentes em maior quantidade são as xilanas. O método usado para determinar este parâmetro baseia-se na determinação colorimétrica do furfural que é obtido pela destilação das pentosanas presentes na pasta solúvel com ácido clorídrico (Mota, 2025; TAPPI T223, 2010). Logo, obtém-se a quantificação de retenção ou perda, na maioria dos casos, das hemiceluloses durante os processos de cozimento e branqueamento. Diferente da pasta para produção de papel em que é expectável um elevado teor de hemiceluloses uma vez que estes hidrocarbonetos contribuem para a sua resistência, em pasta para produção de acetato e viscose, por exemplo, o teor de pentosanas deve ser mantido, respetivamente, abaixo de 1,5% e 3,0%. Em contrapartida, para uma pasta para produção de *Lyocell*, esta condição não é tão rigorosa, tendo em vista que o reduzido teor de pentosanas é menos crucial, podendo mesmo não ser tão reduzido assim, trazendo benefícios a nível económico industrial e de diversificação para a produção desta fibra (Antunes, 2020).

O teor de cinzas na pasta quantifica o teor de resíduos, como sais minerais e outras substâncias inorgânicas, após a incineração a 525 ± 25 °C por no mínimo 2 horas (ISO 1762, 2015). O teor de cinzas deve ter valores abaixo de 0,12% para a maioria das especificações de qualidade da pasta solúvel. Ressalta-se, que tanto o cálcio como a sílica, são grande parte das cinzas que não se decompõem a 525 °C.

O teor de cálcio é determinado através do método volumétrico com EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético), após a incineração da pasta e a dissolução das cinzas em ácido clorídrico (TAPPI, 2006). O cálcio tem a capacidade de interferir no processo químico de recuperação da celulose, podendo criar dificuldades na fiação de fibras têxteis e nas operações de fundição de filmes (Biermann, 1996). Por isso, este parâmetro é muito importante de analisar no controle de qualidade.

Após incineração da pasta a 525 °C, os metais que foram transformados em sais ou óxidos solúveis em água, são em geral também solúveis em ácido. Restando, uma fração muito pequena de componentes insolúveis em ácido. Destes, os que existem em maior quantidade são sílicas ou silicatos. Para determinar as cinzas insolúveis em ácido, aquelas obtidas da incineração a 525 °C são tratadas com ácido clorídrico. O resíduo é depois filtrado, lavado muito bem e queimado novamente com o filtro a mesma temperatura inicial, sendo o resultado expresso em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de pasta na sua base seca (Sixta, 2006; ISO 776, 2011).

O índice Kappa indica a extensão de deslenhificação da pasta solúvel por meio da determinação do volume de permanganato de potássio consumido por grama de pasta seca, sob condições controladas, nomeadamente o tempo de reação e a temperatura. Apesar deste método não indicar o conteúdo real de lenhina residual presente na pasta, indica numericamente a eficácia de um processo de deslenhificação. Deste modo, quanto mais baixo for o índice Kappa, menor será a quantidade de lenhina presente (Antunes, 2020; TAPPI T 236, 2006).

O teor de matéria solúvel em acetona visa quantificar o teor de material extratável que pode ser extraído com este solvente orgânico (TAPPI T 280, 1999). Outros elementos metálicos como o sódio, potássio, ferro, manganês, magnésio e cobre podem também existir em determinadas quantidades que podem afetar a qualidade da produção de pasta solúvel, para quantificação dos mesmos a determinação é feita através de espectrometria de emissão de plasma (Mota, 2025).

O número de cobre é um ensaio utilizado para caracterizar em geral as propriedades redutoras de um composto, quantificando o teor de grupos carbonilo presentes na pasta de celulose. Os grupos carbonilo fazem aumentar a reatividade dos anéis dos polissacarídeos, assim podendo afetar diretamente a sua degradação, quer seja por ação química reacional ou diminuir a qualidade em um espaço de tempo menor (Sixta, 2006). Tendo em vista que no decorrer dos processos de cozimento e branqueamento é possível ocorrer a formação de grupos carbonilo, responsáveis pela possível deterioração da pasta e decorrente perda de estabilidade de brilho e qualidade, é desejável que este valor se mantenha baixo. O número de gramas de cobre metálico que se obtém por 100 g de pasta na sua base seca, por meio da redução de sulfato de cobre pela celulose na pasta (SCAN, 1966).

Na pasta solúvel, os grupos carboxílicos são formados principalmente por oxidação da celulose durante os processos de cozimento e branqueamento. Especialmente, possuem a capacidade de troca iónica, contribuindo para a ligação das fibras e para a formação da pasta solúvel, aumentando a viscosidade e diminuindo a solubilidade da pasta (Wilson & Mandel, 1961). No que diz respeito a determinação do teor de grupos carboxílicos em pastas branqueadas e deslenhificadas a técnica proposta pela TAPPI T 237 cm-08 (2008) - Teor de grupos carboxílicos da pasta é um exemplo que pode ser eficaz nessa determinação. Ressalta-se que produtos de degradação da lenhina, especialmente os grupos sulfónicos em pastas de sulfito, interferem com a determinação do teor de grupos carboxílicos, portanto o método não é aplicável a pastas não branqueadas e semi-branqueadas.

1.4. Importância da Celulose e dos Grupos Funcionais Carboxílicos e Carbonilo em Pastas Solúveis

A celulose é o polissacarídeo mais abundante na biosfera, constituindo a base estrutural das paredes celulares vegetais e representando cerca de 40-50% da composição seca da madeira e de outras biomassas lignocelulósicas (Sjöström, 1993). Na indústria de papel e celulose, ela é extraída e seu produto final pode resultar em fibras puras usadas na fabricação de papel, tecidos, plásticos biodegradáveis e outros materiais sustentáveis. No entanto, durante esses processos, especialmente no branqueamento oxidativo com cloro, peróxido ou mesmo ozono, a celulose pode sofrer modificações químicas, introduzindo grupos funcionais carboxílicos (-COOH) e carbonílicos (C=O, como aldeídos, ésteres e cetonas) em suas cadeias poliméricas (Browning, 1967). Esses grupos surgem principalmente da oxidação de unidades de anidroglicose nos terminais redutores ou em posições laterais, alterando a estrutura molecular da celulose e impactando diretamente a qualidade da pasta celulósica.

Os grupos carboxílicos conferem carga negativa às fibras em meio aquoso, influenciando propriedades críticas como a hidratação, a dispersibilidade e a interação com aditivos químicos (Neimo, 1999). Por exemplo, um teor elevado de grupos carboxílicos pode melhorar a resistência à tração do papel, mas também aumentar a sensibilidade à humidade, afetando a durabilidade do produto final (Strunk, 2012). Em paralelo, os grupos carbonilo, que indicam níveis de oxidação e degradação, afetam a estabilidade química da celulose, promovendo reações de hidrólise e reduzindo a viscosidade intrínseca da pasta, o que pode comprometer a resistência mecânica das fibras (Perrin, et al. 2014). O teor de carbonilos é particularmente relevante em pastas branqueadas, onde valores acima de 1-2% podem sinalizar excesso de oxidação, levando a perdas de rendimento e maior fragilidade do material (Barbosa, et al. 2013).

De acordo com Chakar e Ragauskas (2004), as reações de lenhina que ocorrem durante a produção de pasta kraft de coníferas são classificadas como reações de degradação e condensação. As primeiras reações resultam na degradação de fragmentos de lenhina e aumentam sua dissolução, um resultado desejável. Em contrapartida, as últimas reações formam ligações álcali-estáveis. As reações de degradação predominantes são a clivagem de ligações éter-arílico e éter -arílico. A Figura 13 apresenta um exemplo de uma clivagem alcalina de uma ligação éter -arílico em uma unidade aril-propano fenólico, e a Figura 14 apresenta uma adição competitiva de nucleófilos externos ao intermediário quinona metídeo.

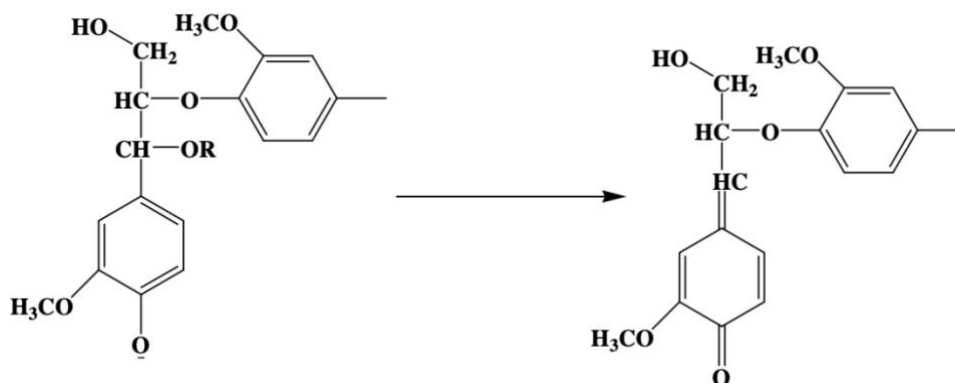


Figura 14 – Clivagem alcalina da ligação -aril éter na unidade fenólica aril-propano (Dang, 2007).

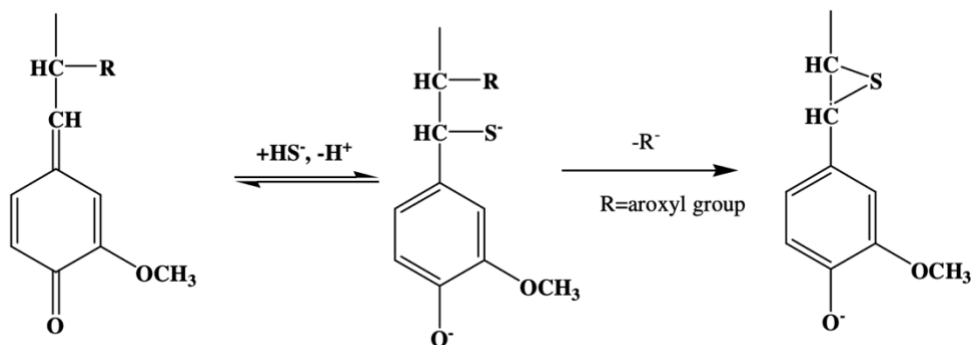


Figura 13 – Adição competitiva de nucleófilos externos ao metil quinona intermediário: Oar, grupo alcóxi (Dang, 2007).

A relação entre esses grupos funcionais e a qualidade da pasta é sinérgica: enquanto os carboxílicos melhoram a retenção de cargas, os carbonilos excessivos podem acelerar a degradação, influenciando métricas como o índice de Kappa, a brancura e a teor de α -celulose, ou seja, pureza da pasta. Além disso, em contextos ambientais, o controlo desses grupos é

essencial para minimizar o descarte de compostos orgânicos persistentes durante o processamento, alinhando-se a práticas sustentáveis na indústria.

1.4.1. Evolução dos Métodos de Determinação

A determinação do conteúdo de grupos carboxílicos e carbonílicos em celulose e pastas tem origem no início do século XX, impulsionada pela expansão da indústria papelreira e pela necessidade de métodos analíticos padronizados. Inicialmente, abordagens qualitativas, como testes de cor com indicadores ácidos para carboxílicos ou reações de redução para carbonilos, foram usadas para detetar a presença de grupos ácidos e redutores, mas careciam de precisão quantitativa (Browning, 1967). A partir da década de 1940, com o avanço da química analítica, métodos titulométricos emergiram como ferramentas principais para os carboxílicos, baseados na neutralização em meio alcalino, enquanto para carbonilos, a determinação do número de cobre (*copper number*) se consolidou como método padrão, medindo a capacidade redutora da celulose via redução de iões cúpricos (Cu^{2+}) em solução amoniacal (SCAN, 1966).

Essa evolução reflete o contexto de pós-Segunda Guerra Mundial, quando a procura por eficiência industrial cresceu, especialmente na Europa e nos Estados Unidos. Métodos iniciais desafiavam limitações, como a insolubilidade da celulose em água, exigindo pré-tratamentos como hidrólise parcial ou dispersão em solventes orgânicos. Para o número de cobre, introduzido no início do século XX e padronizado em normas como a SCAN-C 22:66 (1966), a análise envolve a oxidação da celulose com solução de cobre alcalino, seguida de titulação do cobre reduzido para iões cuprosos, estimando o teor de grupos carbonílicos na faixa de 0,1 - 5%, baseado na massa de celulose. Da mesma forma, o método TI Sniace, desenvolvido pela empresa espanhola Sniace para controlo industrial de pastas, adapta essa técnica com ênfase em amostras de viscose, incorporando correções para interferências de

hemiceluloses e lenhina residual (Sniace, 1970). Com o tempo, técnicas mais sofisticadas incorporaram medições indiretas, como adsorção de corantes catiónicos para carboxílicos e espectroscopia para carbonilos, permitindo avaliações não invasivas e de alta resolução. Essa progressão não apenas aprimorou a precisão, mas também facilitou a integração com normas internacionais, como as da ISO, TAPPI e SCAN, para certificação de produtos celulósicos, destacando a interdependência entre os teores de carboxílicos e carbonilos na avaliação da qualidade da pasta em processos industriais (Cazal, 2003).

Wilson e Mandel (1961) publicaram uma das principais contribuições nesse âmbito, na qual introduziram uma inovação de titulação conductométrica no TAPPI *Journal*, refinando o método de titulação por meio da medição de variações na condutividade elétrica durante a adição de base. Essa técnica permitiu detetar grupos carboxílicos com sensibilidade superior, validada em amostras de celulose oxidada artificialmente. Os autores, enfatizaram a reprodutibilidade estatística, com coeficientes de variação abaixo de 5%, e compararam resultados com métodos gravimétricos, consolidando a conductometria como padrão para análises industriais. Essa base teórica evoluiu para normas padronizadas, como o TAPPI T 237 cm-08 (2008), que formaliza um método de titulação volumétrica indireta com indicador para determinação de grupos carboxílicos em pastas, amplamente adotado em indústrias europeias para controlo de qualidade, facilitando a correlação com parâmetros de qualidade como viscosidade e resistência. Paralelamente, métodos para carbonilos, como o número de cobre da SCAN-C 22:66, foram validados em estudos correlatos, mostrando que teores elevados de carbonilos, frequentemente acompanham aumentos em carboxílicos, degradando a qualidade da pasta ao reduzir a polimerização média (Sniace, 1970).

1.4.2. Avanços Contemporâneos e Desafios Persistentes

Nas últimas décadas, os métodos clássicos foram complementados por técnicas instrumentais avançadas. Para carboxílicos, a adsorção de azul de metileno, proposta por Lewin e Rutenberg (1959), explora a interação eletrostática entre o corante catiónico e os grupos carboxílicos aniônicos, permitindo estimativas rápidas via espectrofotometria. Para carbonílicos, o número de cobre permanece relevante, com adaptações modernas como a versão automatizada no método TI Sniace, que integra espectrofotometria UV-Vis para quantificação precisa do cobre reduzido, alcançando limites de detecção de 0,05% (Sniace, 1970). Mais recentemente, espectroscopias como NMR (ressonância magnética nuclear) de estado sólido e FTIR têm sido utilizadas para caracterizações moleculares, quantificando ambos os grupos sem destruição da amostra e revelando correlações como a proporção carboxilo/carbonilo influenciando a biodegradabilidade da pasta.

Os avanços na compreensão dos grupos carboxílicos e carbonílicos em pastas celulósicas vão além da sua quantificação, estendendo-se aos seus efeitos nas propriedades da fibra durante o refino e a formação do papel. Estudos demonstram que processos mecânicos e oxidativos aumentam a carga ácida das fibras, principalmente pela formação de grupos carboxílicos, favorecendo a ligação fibra-fibra e, conseqüentemente, o desenvolvimento das propriedades mecânicas do papel (Lindström, 1992). Como também, o envelhecimento das pastas celulósicas, frequentemente referido como reversão de brancura, encontra-se fortemente correlacionado com a presença de grupos carbonílicos e carboxílicos formados durante o branqueamento e armazenamento (Forsström & Greschik, 2007).

No entanto os desafios persistem, incluindo a variabilidade interlaboratorial devido a diferenças em origens botânicas, como diferença entre próprias espécies de eucalipto e pinheiro, e contaminantes como hemiceluloses

ou iões metálicos, que podem interferir tanto na titulação de carboxílicos quanto na redução de cobre para carbonilos. Além disso, com o foco em sustentabilidade, há procura por métodos ecológicos que evitem reagentes tóxicos, como cloretos ou amónia em excesso, promovendo alternativas enzimáticas ou baseadas em água.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Caracterização Da Pasta Solúvel

Da produção de pasta solúvel da fábrica Caima S.A. neste trabalho referenciada por PCa, foram selecionados quatro lotes para desenvolvimento deste trabalho, um por semana referente ao mês de abril de 2025, como também amostras dos principais estágios dos processos de lavagem e branqueamento (PCL, E, O, P e A), sendo que todas as amostras analisadas foram recolhidas no mesmo dia para cada semana e respeitando a ordem e tempos de residência dos estágios do processo produtivo da pasta até o produto final.

Ressalta-se que as amostras recolhidas de pastas do processo preparadas para caracterização e de folhas de pasta foram guardadas em sacos de polietileno, em condições de temperatura e humidade constantes, desde o início até ao fim da realização dos ensaios, bem como não foi evidenciado nenhuma paragem ou manutenção significativa na fábrica durante o período de recolha das amostras.

Para a caracterização das amostras deste estudo, foram realizados alguns ensaios laboratoriais, descritos neste capítulo. Entre os ensaios de caracterização realizados destacam-se para o alvo do estudo a determinação do teor de grupos carboxílicos em pasta celulósica (TAPPI T 237 cm-08) e a determinação do teor de grupos carbonilo pela correlação com número de cobre, para todas as amostras.

No Anexo A estão apresentadas as equações e exemplos de cálculos para obtenção dos resultados de cada determinação laboratorial deste trabalho.

2.1.1. Determinação do Teor de Matéria Seca (TMS)

O teor de matéria seca é utilizado como base no cálculo da maioria dos ensaios realizados para que seja sempre tomada em conta a base seca efetiva da pasta solúvel. A determinação deste teor é feita com base na técnica de análise da Caima TA nº 52/01.03 e na norma ISO 638:2008. Pesam-se cerca de 5 g de folha de pasta (ou mesmo da “bolacha” de pasta como é o caso do ensaio de determinação do índice de viscosidade limite) que se rasga manualmente em pedaços de aproximadamente 20 a 30 mm, evitando usar as extremidades da folha, pois podem ter o teor de humidade ligeiramente alterado face ao todo da folha, devido ao corte mecânico. Coloca-se a pasta numa cápsula de vidro (com registo prévio da tara) e seca-se em estufa a 105 ± 2 °C durante cerca de 2 horas. Após arrefecimento até massa constante, pesa-se a cápsula com a pasta e o teor de matéria seca é dado em percentagem. Além disso, o TMS é tido em conta nos cálculos dos ensaios para que seja retirada da equação a percentagem de humidade da folha de pasta. Assim, os parâmetros de caracterização são determinados para a base seca da pasta e não para uma solução de pasta.

2.1.2. Determinação do Índice de Viscosidade Limite

O índice de viscosidade limite é determinado de acordo com a TA nº 52/01.36, baseada na norma ISO 5351:2010. A folha é rasgada manualmente em pedaços pequenos, e são pesadas cerca de 5 g para um copo de plástico. É adicionada água destilada e tritura-se com auxílio da varinha mágica. A mistura é filtrada a vácuo, num funil de Büchner, utilizando papel de filtro 1300/80 com 150 mm de diâmetro. Obtém-se uma “bolacha” de pasta desintegrada que vai ser seca ao ar durante 24h. Depois de seca, são retirados pequenos pedaços e finos de amostra de forma a pesar-se numa balança analítica entre 0,29 g e 0,33

g (de acordo com a concentração adequada em função do valor de $[\eta]$ a determinar) para um frasco de polietileno para dissolução onde estão já pequenos pedaços de cobre e 25 mL de água desmineralizada de forma a promover a dissolução completa da pasta. Ao finalizar esse tempo, são adicionados 25 mL da solução de cuprietenodiamina (CED) 1 M, e agita-se por mais 15 minutos. Após a agitação, coloca-se o frasco e o viscosímetro capilar de Ubbelohde no banho sob temperatura controlada a $25 \pm 0,1$ °C durante 30 minutos. Com recurso a uma seringa, introduz-se a solução de pasta/CED no viscosímetro de forma que o menisco da solução fique acima da marca superior do viscosímetro. O tempo de escoamento da solução entre as duas marcas do viscosímetro é cronometrado e registado em segundos.

2.1.3. Determinação do Grau de Brancura

O grau de brancura é medido diretamente na pasta solúvel sob a forma de folha ou da “bolacha” de pasta desintegrada, recorrendo a um espectrofotómetro Elrepho 070. Este ensaio é realizado com base na técnica TA nº 52/01.21 e na norma ISO 2469:2014, em que se determina o fator de refletância intrínseca da pasta.

2.1.4. Determinação das Resistências Alcalinas

R_{10} e R_{18} e do Teor de α -celulose

A determinação dos valores de R_{10} e R_{18} é realizada por meio da solubilidade alcalina com base no método de análise ISO 692:1982. A folha de pasta é partida manualmente em pedaços muito finos e pequenos, pesam-se duas quantidades com cerca de 1,50 g. Todo o processo a seguir deve ser realizado numa *hotte*. Estas amostras são transferidas para dois *gobelets* de 250 mL, um para o ensaio a 10% e outro para o ensaio a 18%. Em cada *gobelet*, são adicionados 100 mL de hidróxido de sódio a 10% (m/m) para o R_{10} e no *gobelet*

da análise do R_{18} são adicionados 100 mL de hidróxido de sódio a 18% (m/m). Esta adição é feita por meio de pequenas quantidades ao longo do tempo em que se vai macerando a pasta de celulose com ajuda de uma vareta de vidro. Deve ser garantido o máximo envolvimento de pasta no reagente para que a dissolução seja o mais completa possível. Após 1h de repouso a 20°C, numa estufa incubadora, filtra-se a mistura a vácuo num cadinho filtrante de vidro com uma porosidade média nº2, rejeitando aproximadamente os primeiros 20 mL e reservando o restante filtrado. Em dois Erlenmeyer's distintos de 500 mL, pipetam-se 10 mL de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) 0,5 N e adicionam-se 10mL do filtrado. Posteriormente, são adicionados 30 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), tendo cautela à reação exotérmica que vai ser provocada. Fica-se então em repouso cerca de 15 minutos e depois são adicionados 50 mL de água desmineralizada. Com o passar de alguns minutos, quando as soluções atingirem a temperatura ambiente, adicionam-se algumas gotas do indicador de ferroína e titula-se com sulfato ferroso amoniacal (SFA) 0,1 N até a solução atingir uma coloração laranja-tijolo. Em simultâneo, prepara-se o ensaio em branco, em que se substitui o volume do filtrado por volume igual da solução de NaOH, bem como substitui-se pelo 10 mL de dicromato de potássio 0,1 N. Os valores de R_{10} e R_{18} são calculados e expressos em percentagem. Bem como, o teor de α -celulose que é calculado por meio da média do R_{10} e R_{18} .

2.1.5. Determinação do Teor de Pentosanas

O teor de pentosanas é determinado de acordo com a TA nº 52/01.26, baseado no método TAPPI T 223 cm-10 (2010). Numa balança analítica, são pesadas cerca de 1,50 g de pasta em pequenos pedaços, e são colocados num balão de 250 mL de fundo redondo, ao qual adiciona-se 20 g de cloreto de sódio (NaCl) e 100 mL de ácido clorídrico (HCl) 3,85 N e algumas esferas de vidro. Prepara-se o aparato de uma destilação simples, onde por cima do balão de destilação vai estar um funil de decantação graduado com 230 mL de HCl 3,85 N. Liga-se a manta de aquecimento e a água de refrigeração, de forma a dar

início à destilação. Durante o processo, o volume do balão deverá ser constante, ou seja, cada vez que se obtém 25 mL de destilado, são adicionados 25 mL de HCl 3,85 N. Quando tivermos cerca de 225 mL de destilado, geralmente ao fim de 3 horas de destilação, interrompe-se a destilação. De seguida, transfere-se o destilado para um balão volumétrico de 250 mL e perfaz-se o volume com HCl 3,85 N. Agita-se, e pipeta-se 5 mL para um balão volumétrico de 50 mL e adicionam-se 25 mL do reagente de orcinol. Em simultâneo, prepara-se o ensaio em branco, substituindo a quantidade de destilado pelo mesmo volume de HCl 3,85 N. Os balões volumétricos são colocados num banho sob temperatura controlada a 25 °C durante 1 hora. No fim desse tempo, perfaz-se o volume com etanol absoluto até os 50 mL, e deixa-se por mais 1 hora. Por fim, transfere-se a solução do balão para uma célula e mede-se a absorvância a 630 nm num espectrofotómetro Cary 60 UV-Vis.

2.1.6. Determinação do índice Kappa (micro-Kappa)

Neste ensaio, usa-se a TA nº 52/01.01, baseado na norma espanhola UNE 57089:1974, que permite determinar o grau de deslenhificação de pastas químicas com um teor muito baixo de lenhina, por norma, inferior a 1,1. Pesa-se, numa balança analítica, cerca de 1,70 g de pasta. Colocam-se num *gobelet* de 500 mL e adicionam-se 100 mL de água desmineralizada. Desfibra-se a pasta com auxílio a uma varinha mágica, lavando bem no final para não se perder amostra. Adicionam-se 10 mL de ácido sulfúrico 4 N e 5 mL de permanganato de potássio (KMnO₄) 0,05 N. Coloca-se a mistura a agitar, numa placa de agitação durante 10 minutos. No decorrer dos primeiros 5 minutos, é medida a temperatura da solução. No fim dos 10 minutos, a reação é parada com a adição de 5 mL de iodeto de potássio (KI) 1 N. Titula-se com tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) 0,05 N, utilizando solução de amido como indicador, até a solução ficar incolor. Cada vez que um reagente novo for preparado, é feito um ensaio

em branco, com exatamente as mesmas quantidades, mas sem a amostra a analisar.

2.1.7. Determinação do Teor de Cinzas

Nesta prática laboratorial, realizada segundo a TA nº 52/01.3 que se baseia na ISO 1762:2015 para a determinação do conteúdo de cinzas, pesam-se cerca de 10 g de pedaços pequenos de pasta para um cadinho de sílica ou quartzo, que posteriormente é colocado numa mufla a 525 ± 25 °C até que a pastas seja totalmente incinerada. Ressalta-se que procedimento deve ser feito com extrema precaução, visando todas as regras de segurança, como o uso de EPI's, luvas especiais e tenaz. Após a incineração completa, retira-se o cadinho da mufla, coloca-se uma tampa para que não se dispersem as cinzas e deixa-se arrefecer até à temperatura ambiente. Assim, após pesagem final do cadinho com resíduos, se permite calcular o teor de cinzas, expresso em percentagem.

2.1.8. Determinação do Teor de Cálcio

A determinação do teor de cálcio é realizada na sequência à determinação do teor de cinzas, utilizando assim do resíduo final. De acordo com a TA nº 52/01.24, a determinação inicia-se pela adição de 10 mL de água desmineralizada ao cadinho contendo as cinzas e 3 mL de ácido clorídrico 6 M. Leva-se o cadinho ao banho de água a cerca de 85-90 °C durante 5 minutos. Na sequência transfere-se o conteúdo do cadinho para um Erlenmeyer de 100 mL contendo já 5 mL de hidróxido de potássio 8 N, usando água desmineralizada para lavar as paredes do cadinho se necessário. Aguarda-se 5 minutos. Por fim, adiciona-se 5 mL de trietanolamina 100 g/L e 2 mL de cloreto de hidroxilamónia 20 g/L. A titulação é realizada utilizando EDTA 0,01 M e indicador de calcon. O ponto de viragem é obtido pela alteração da cor rosa/lilás para azul.

2.1.9. Determinação do Teor de Matéria Solúvel em Acetona (MSA)

A determinação do teor de matéria solúvel em acetona é realizada segundo a TA nº 52/01.10 que é baseada na ISO 14453:2014. Para este ensaio é utilizado um aparelho de extração Soxtec™ CU 8000 e cartuchos de celulose. Tara-se o cartucho de celulose e introduzem-se cerca de 10 g de pasta em pedaços com aproximadamente 10 mm. Em simultâneo é realizado um ensaio em branco, utilizando de um cartucho vazio. Transfere-se 70 mL de acetona (grau analítico) nos copos de alumínio do aparelho de extração e coloca-se os cartuchos no aparelho, fazendo-os baixar até estar submersos nos copos de extração, ficando a pasta totalmente coberta com acetona. Inicia-se o processo de extração por um período de 15 minutos de ebulição a 150 °C. Posteriormente, os cartuchos são movidos automaticamente para a posição de lavagem, onde ficarão durante 60 minutos. Utilizam-se pequenos pratos de alumínio secos, previamente pesados, transfere-se o conteúdo dos copos de extração, lavando o primeiro com acetona de forma a arrastar todo o conteúdo. Deixa-se o prato evaporar a acetona por cima de um banho de água a 90 °C. De sequência o prato de alumínio é movido à estufa a 105 °C durante 1 hora para que todo o resíduo da extração seque. Por fim, retira-se o prato da estufa, deixa-se arrefecer num exsiccador até temperatura ambiente e pesa-se numa balança analítica.

2.1.10. Determinação do Número de Cobre

O procedimento de determinação do número de cobre é descrito na TA nº 52/01.40, baseado na norma SCAN-C 22:66. Inicia-se por desintegrar pedaços de pasta, com o auxílio de um moedor de grãos ou uma varinha mágica, e pesa-se, num *gobelet* de 150 mL uma massa de 1,0 g, em uma balança analítica.

Adicionam-se 20 mL da solução de Fehling A e 20 mL da solução de Fehling B para o *gobelet* e leva-se o mesmo a aquecer numa placa de aquecimento observando a formação de bolhas no fundo do copo que indica que a mistura entrou em ebulição, assim mantendo-a neste estado durante 3 minutos, como ilustra a Figura 15.

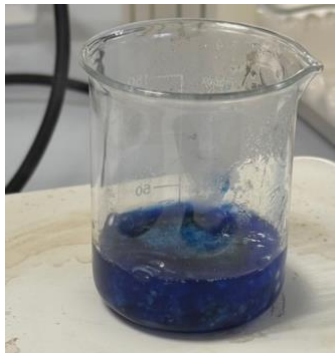


Figura 15 – Gobelet contendo a amostra com a mistura de fehling A e fehling B sob aquecimento, pelo autor.

Em seguida, filtra-se a mistura sob vácuo com um cadinho filtrante de vidro de porosidade nº 4. Lavam-se com 500 mL de água destilada fervente o *gobelet* e a mistura no cadinho, posteriormente adiciona-se 250 mL de água destilada fria. Rejeita-se o filtrado obtido e transfere-se o cadinho para um novo Kitasato. Ao resíduo no cadinho, adiciona-se 25 mL de sulfato férrico amoniacal e, após este ser filtrado, desliga-se o vácuo. Adiciona-se mais 25 mL de sulfato férrico amoniacal, deixando filtrar por gravidade durante 5 minutos. Lava-se com 500 mL de água destilada fria e adiciona-se 10 mL de ácido sulfúrico 1 M, com o vácuo ligado. O filtrado é transferido para um Erlenmeyer de 1 L, adicionam-se 4 gotas de indicador de ferroína e titula-se a solução com permanganato de potássio 0,01 N até viragem da cor de laranja para verde pálido, como ilustra a Figura 16.

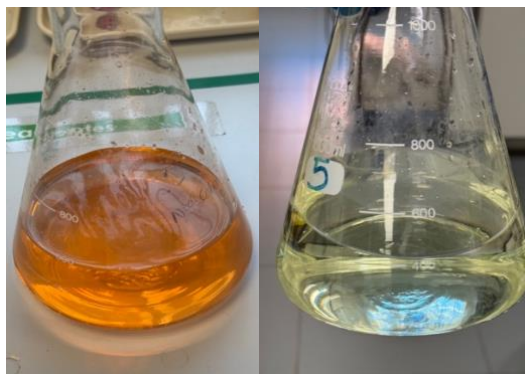


Figura 16 – Imagens ilustrativas do filtrado com indicador a esquerda e o filtrado após a titulação a direita, pelo autor.

Realiza-se um ensaio em branco, sempre que for preparado um reagente novo, onde titula-se uma solução de 10 mL de solução férrico amoniacal e 10 mL de ácido sulfúrico 1 M, até a viragem de sua cor verde para rosa pálido. O número de cobre é expresso em gramas de cobre por 100 g de pasta (g Cu/100g).

2.1.11. Determinação do Teor de Grupos Carboxílicos (TCarboxílico)

A determinação dos grupos carboxílicos foi realizada seguindo os procedimentos descritos nas normas TAPPI (T 237 cm-08), incluindo análises em duplicado. Desintegra-se cerca de 10 g de amostra de pasta, com auxílio de uma varinha mágica, em água desmineralizada e filtra-se em um funil de filtração de 300 mL. Leva-se então a amostra para secar a temperatura ambiente, idealmente de um dia para o outro para garantir que a amostra esteja totalmente seca. Pesa-se 2,5 g do almofado de pasta em um gobelet de 600 mL, adiciona-se 250 mL de HCl 0,1 N e agite com uma haste de vidro para dispersar e homogeneizar, como ilustra a Figura 17. Deixe-se a dispersão em repouso à temperatura ambiente por 120 minutos.

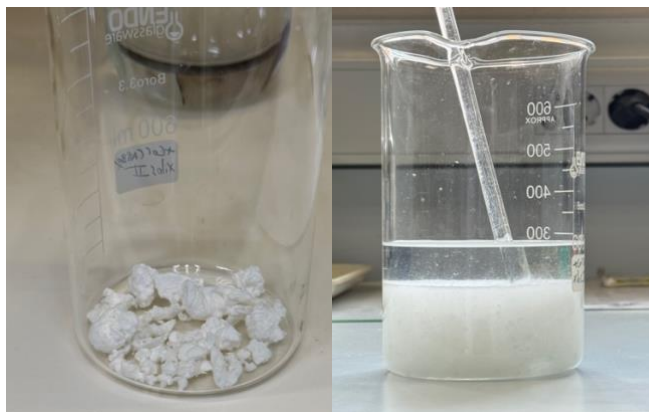


Figura 17 – Amostra antes e depois da solubilização ácido clorídrico 0,1 N, pelo autor.

Filtra-se a pasta em um funil de 150 mL e lava-se com água destilada saturada com CO_2 (dióxido de carbono). Mantem-se a lavagem até que os últimos 10 a 20 mL do filtrado, após fervura por 1 minuto, não requeiram mais do que 1 ou 2 gotas de NaOH 0,01 N para atingir uma coloração amarela com o indicador vermelho de metilo, idealmente utiliza-se cerca de 4 litros na lavagem. Para maior rigor foi determinado um controlo potenciométrico, onde a lavagem era finalizada quando a solução também atingia o pH de cerca 5,5, como demonstra a Figura 18.



Figura 18 – Estado da amostra após filtragem intensiva e processo de fervura, pelo autor.

Posteriormente transfere-se quantitativamente a pasta para um frasco Erlenmeyer tarado de 250 mL e pesa-se o conteúdo com precisão de 0,1 g. Adiciona-se 50,0 mL da solução de bicarbonato de sódio-cloreto de sódio, tampa-se o frasco, idealmente com filme, e agita-se para obter uma suspensão homogénea. Deixa-se repousar à temperatura ambiente por 60 minutos. Após o tempo, filtra-se a suspensão em um funil de 150 mL para dentro de um frasco limpo e seco, sem qualquer adição de água. Pipeta-se 25 mL do filtrado para um

Estudo da degradação da pasta solúvel e a relação dos grupos carboxilos e carbonilo com a qualidade da pasta

frasco Erlenmeyer e titula-se com HCl 0,010 N, usando vermelho de metilo como indicador. Quando ocorrer a primeira mudança de cor, leva-se a solução a fervura por 1 minuto de modo a extrair o dióxido de carbono, e continua-se a titulação até o ponto de viragem final rosa, como ilustra a Figura 19. Registra-se o volume de HCl 0,010 N consumido.



Figura 19 – Imagens ilustram o processo de filtração final a seco e titulação, pelo autor.

Realiza-se um ensaio em branco, sempre que for preparado um reagente novo, na qual pipeta-se 25 mL da solução de bicarbonato de sódio-cloreto de sódio em um frasco Erlenmeyer e titula-se com HCl 0,010 N, procedendo o método de titulação padrão descrito anteriormente. Registra-se o volume de HCl 0,010 N consumido.

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Nesta secção são apresentados e analisados os resultados obtidos em cada uma das fases do trabalho. Ressalta-se que no setor de pasta e papel, as especificações e critérios de aceitação das propriedades destes produtos estão em constante modificação e redefinição, pois são diretamente dependentes da qualidade matéria-prima, bem como das exigências variáveis do mercado da pasta e papel.

Os capítulos subsequentes foram divididos para dar a devida atenção às suas especificidades, tendo em vista que primeiro serão analisados os resultados da pasta, o produto final, e na sequência serão analisados os resultados para as amostras dos estágios do processo. Foram realizados cerca de 224 ensaios para obtenção dos dados apresentados abaixo, tendo em vista que a maioria estão na rotina de ensaios para controlo do processo e para a avaliação da qualidade da pasta na fábrica.

3.1. Resultados na Pasta (PCa)

Para o método TAPPI T 237 para o Teor de Carboxílicos foram realizadas 3 análises em duplicado para cada amostra de pasta semanal, sendo o menor desvio na Semana 2 de $0,284 \text{ meq.}100\text{g}^{-1}$, como mostra a Figura 20.

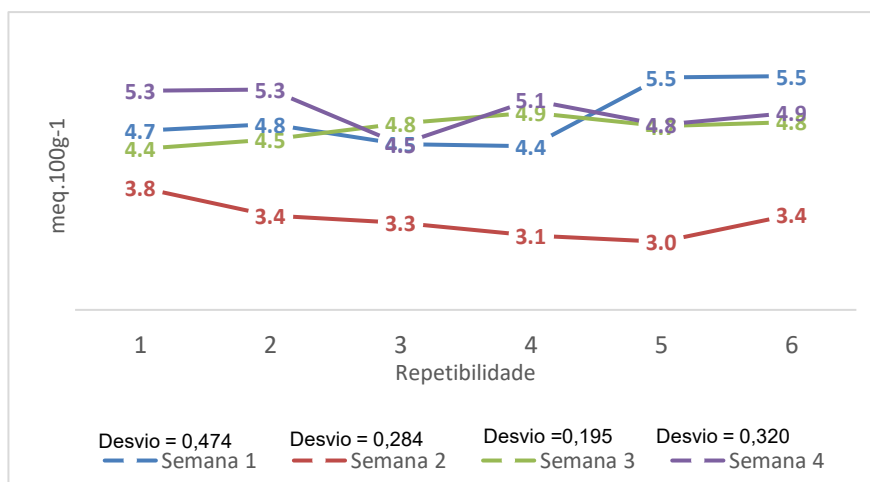


Figura 20 - Comparação dos resultados de TCarboxílico nas amostras

Estudo da degradação da pasta solúvel e a relação dos grupos carboxilos e carbonilo com a qualidade da pasta

Deste modo, na Tabela 2, são apresentados os resultados dos ensaios de caracterização laboratorial realizados na pasta PCa. As amostras caracterizadas encontravam-se sob a forma de folhas, sendo as datas de produção de 02 de abril, 09 de abril, 16 de abril e 23 de abril de 2025, respectivamente.

Tabela 2 – Resultados obtidos por meio da caracterização laboratorial da pasta solúvel PCa

Unidade	Parâmetros	Amostra Semana 1	Amostra Semana 2	Amostra Semana 3	Amostra Semana 4	Valores de Referência
%	Cinzas	0,06	0,04	0,03	0,04	≤0,12
mg.kg ⁻¹	Cálcio	38,94	56,79	46,72	44,05	≤50
-	Índice µK	0,91	0,86	0,94	1,01	
%	R ₁₀	89,49	89,62	89,38	90,35	
%	R ₁₈	94,46	95,08	94,73	94,72	
%	α-celulose	92,00	92,35	92,05	92,55	≥92,5
mL.g ⁻¹	Viscosidade	543,69	475,08	505,27	545,80	320-540
%	Pentosanas	3,07	2,89	2,90	3,12	
%	MSA	0,11	0,12	0,15	0,14	
%	Brancura	90,80	90,40	90,50	90,30	≥92,5
gCu.100g ⁻¹	Nº Cobre	0,56	0,94	1,17	0,41	≤1
mmol.100g ⁻¹	TCarbonilo	0,81	1,45	1,83	0,57	0.4–1.5
meq.100g ⁻¹	TCarboxílico	4,88	3,34	4,70	4,97	≤4

Com os resultados obtidos é evidenciado que grande parte dos valores de controlo de qualidade estão de acordo com o esperado, o que indica satisfatória eficiência do controlo operacional do processo na fábrica. Ressalta-se que valores de referência são variáveis a depender da especificidade e qualidade da pasta que estava sendo produzida para venda.

Entretanto no que diz respeito aos resultados que não satisfizeram os valores de referência, como parâmetros muito importantes para a pasta solúvel como brancura e α -celulose, podem indicar que a quantidade de lenhina é superior à recomendada, tendo em vista que o alto grau de brancura da pasta representa a eficácia de remoção dos compostos cromóforos na pasta celulósica e isto pode impactar por exemplo o processo de dissolução da pasta para produção de fibras regeneradas. De acordo com Loureiro et al. (2011), apesar do peróxido de hidrogénio se mostrar bastante eficaz na estabilidade da brancura, este por sua vez causa uma maior degradação dos polissacarídeos, por poder formar radicais não seletivos (Valls et al., 2011).

A correlação entre N° de Cobre e TCarbonilo (Figura 21) é fundamental para avaliar o grau de oxidação e degradação oxidativa da celulose. Essa correlação foi primeiramente estabelecida e validada por Saito & Isogai (2004). Os grupos carbonílicos podem surgir a partir da oxidação de grupos hidroxila primários e secundários, nas posições C2, C3 e C6 das unidades anidroglicose, ou mesmo da clivagem oxidativa da ligação β -1,4-glicosídica, produzindo aldeídos e cetonas. Os resultados obtidos foram satisfatórios, com exceção da Semana 3, podendo representar ainda que parte dos grupos carboxílicos presentes na pasta podem originar das hemiceluloses residuais, especialmente ácido glucurônico e seus derivados urónicos ligados às cadeias de xilanas e mananas (Sjöström, 1993), que podem ser agentes de degradação e deterioração da pasta.

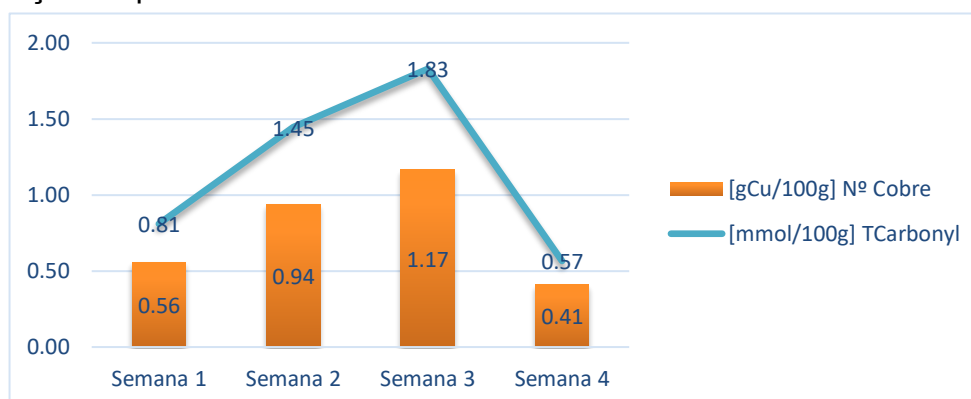


Figura 21 – Correlação entre N° Cobre e Teor de Carbonilos nas Amostras de Pasta

Os valores de TCarboxílicos na pasta celulósica são indicadores químicos e estruturais do estado de oxidação, pureza e reatividade da fibra, tendo em vista que refletem a quantidade total de funções ácidas ionizáveis presentes na fibra. Podendo ser de origem natural presentes nas hemiceluloses residuais que permanecem após os processos de cozimento e branqueamento, ou mesmo de origem oxidativa como aqueles formados por oxidação de hidroxilas primárias da celulose ou hemiceluloses durante o cozimento alcalino, oxigenação e etapas oxidativas do branqueamento (Saito & Isogai, 2004). Os resultados obtidos em sua maioria ultrapassaram o valor de referência de $4 \text{ meq} \cdot 100\text{g}^{-1}$ (Figura 22), o que pode indicar a presença moderada de grupos urónicos e promover a reversão de brancura.

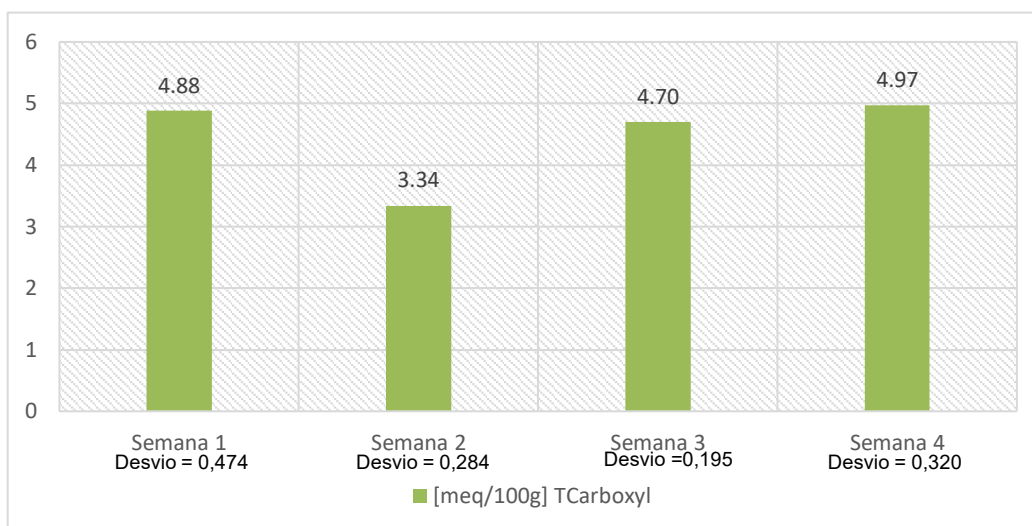


Figura 22 – Teor de Carboxílicos nas Amostras de PCa

3.2. Resultados nas Amostras dos Estágios do Processo (PCL, E, O, P e A) – Teor de Carbonilo

Os resultados obtidos na Figura 23 apresentam uma evolução dos indicadores de N° de Cobre e teor de carbonilos ao longo dos estágios processo da Caima S.A. pelo perfil de oxidação e a eficiência das etapas de purificação. Observa-se na PCL os maiores valores de N° de Cobre ($1,58 \text{ g Cu} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$) e

TCarbonilos ($2,51 \text{ mmol} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$), que são compatíveis com elevada presença de oligómeros redutores e de produtos de degradação. As amostras dos estágios de extração alcalina e branqueamento por Oxigénio, E e O respetivamente, reduziram progressivamente estes sinais, indicando remoção de solúveis oxidativos. Entretanto, o tratamento com H_2O_2 na amostra P revela uma elevação novamente aos teores de carbonilos, sugerindo oxidação direta da celulose ou mesmo decomposição catalítica do peróxido em espécies radicalares, indicando uma contaminação por metais ou a necessidade de ajuste de dose-pH. A amostra A apresentou diminuição parcialmente, mas não reverteu a oxidação estrutural introduzida. Para maiores conclusões seria indicado uma confirmação por grau de polimerização (DP) ou análise de metais (ICP) de modo a discriminar a origem dos carbonilos observadas nos resultados, sendo elas da celulose, hemiceluloses ou solúveis.

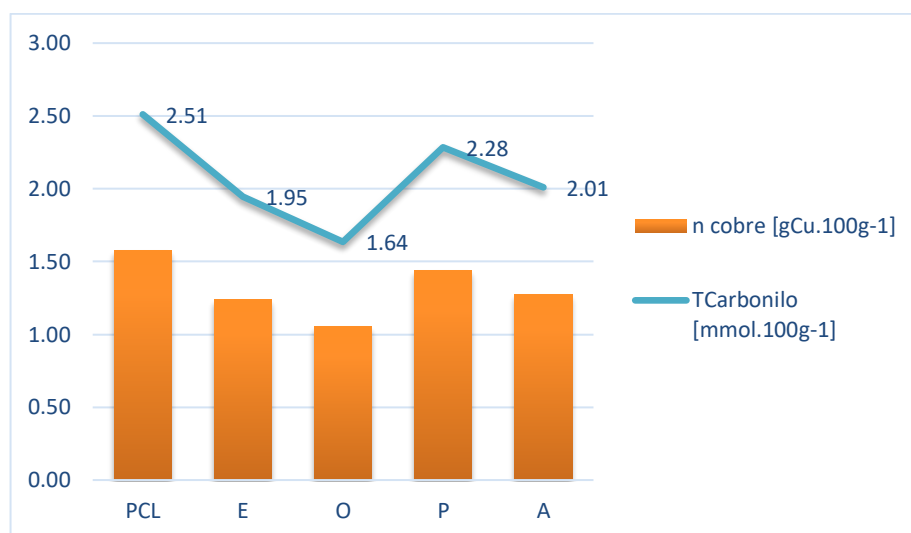


Figura 23 – Correlação entre N° Cobre e Teor de Carbonilos nas Amostras dos Estágios do Processo, 02/04/2025

Para a Semana 2, os resultados (Figura 24) da amostra PCL apresentaram $2,12 \text{ mmol} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ de TCarbonilos, valor inferior ao da semana anterior, refletindo menor degradação oxidativa durante o cozimento. A amostra E promoveu a maior queda dos valores, redução de 60%, indicando elevada eficiência na remoção de compostos oxidados e fragmentos solúveis. A amostra O manteve os níveis de oxidação controlada, sem elevação significativa do conteúdo carbonílico, confirmando seletividade adequada do processo.

Ressalta-se que a amostra P não promoveu aumento dos grupos carbonílicos, sugerindo que as condições operacionais (pH, dose de peróxido, controlo metálico) foram otimizadas, minimizando reações de degradação da celulose. A amostra A apresentou apenas um pequeno acréscimo no teor de carbonilos, possivelmente devido à liberação de urónicos das hemiceluloses. Assim, esse conjunto de amostras evidenciaram-se por um perfil oxidativo mais estável e controlado, com menores riscos de redução do grau de polimerização e melhor preservação da integridade das fibras.

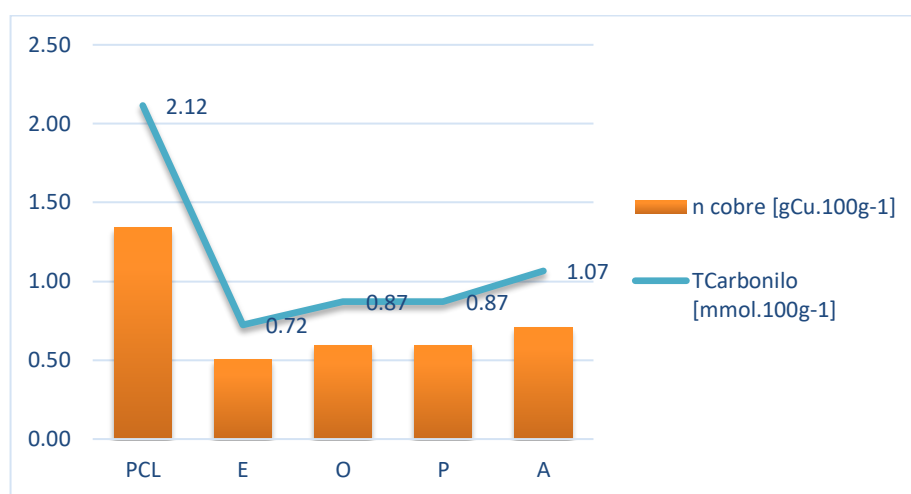


Figura 24 – Correlação entre N° Cobre e Teor de Carbonilos nas Amostras dos Estágios do Processo, 09/04/2025

Os resultados apresentados na Figura 25, evidenciam que a Semana 3 apresentou um aumento significativo no teor de grupos carbonílicos e no N° de cobre em comparação à semana anterior, aproximando a valores obtidos na primeira semana do ensaio. A amostra PCL apresentou elevada oxidação inicial, sugerindo maior degradação oxidativa da celulose. A amostra E apresentou eficiência reduzida, refletida em valores de TCarbonilo e N° de cobre elevados. Embora as amostras O e P tenham indicado controlo parcial da oxidação, a amostra A indica instabilidade da pasta em meio ácido. Isto indica possíveis modificações e variações no cozimento e na lavagem, influenciando assim o perfil oxidativo inicial e dificultando a remoção de fragmentos degradados no estágio E. Em contrapartida, a estabilidade

considerável no estágio P indica boa seletividade do peróxido e controlo adequado da degradação na fase final do branqueamento.



Figura 25 – Correlação entre Nº Cobre e Teor de Carbonilos nas Amostras dos Estágios do Processo, 16/04/2025

Os resultados da Semana 4, Figura 26, reforçam que o principal ponto de origem de grupos carbonílicos ocorre no cozimento, com a eficiência da extração alcalina ser o ponto crucial para a redução antes das etapas de branqueamento. As variações observadas nas amostras durante as quatro semanas sugerem que uma otimização operacional, especialmente nas etapas de lavagens e carga alcalina seriam viáveis para resolver as lacunas observadas. O branqueamento com peróxido mantém comportamento seletivo, enquanto a etapa ácida final indica a regeneração de grupos carbonílicos latentes devido às condições ácidas.

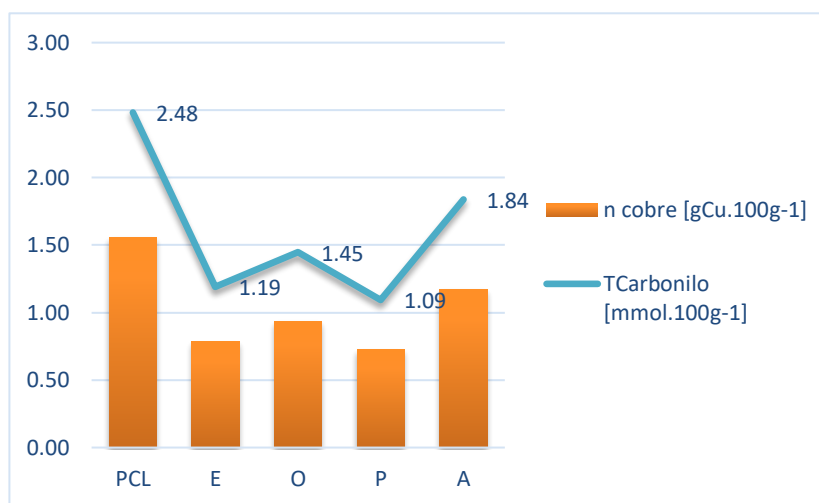


Figura 26 – Correlação entre Nº Cobre e Teor de Carbonilos nas Amostras dos Estágios do Processo, 23/04/2025

4. CONCLUSÕES

O presente estudo desenvolvido no âmbito do estágio realizado na Caima, S.A., teve como objetivo compreender a evolução dos grupos funcionais oxidativos, carboxílicos e carbonílicos, ao longo do processo industrial de produção de pasta solúvel da Caima S.A., correlacionando em uma fase do trabalho o número de cobre, e o respetivo teor de carbonilos com os estágios operacionais das diferentes etapas do de produção. A análise dos resultados obtidos ao longo de quatro semanas permitiu identificar tendências, variabilidades, como também correlações relevantes entre o estado oxidativo da celulose e a eficiência das etapas químicas envolvidas no processo.

Os resultados demonstraram que o estágio de cozimento constitui uma das principais vias de formação de grupos carbonílicos, refletindo com teores residuais ainda no estágio de lavagem (PCL), apresentando sistematicamente os valores mais elevados de N° de cobre e de teor de carbonilos ($2,1 - 2,5 \text{ mmol} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$). Isto indica a ocorrência de degradação oxidativa da celulose, provavelmente catalisada por metais de transição e pelo pH do licor negro, indicando assim a geração de extremidades redutoras e cadeias parcialmente oxidadas.

O estágio de extração alcalina (E) sugere-se determinante para a mitigação desses compostos; tendo em vista que nas semanas em que apresentou maior eficiência, nomeadamente na segunda semana, observou-se uma redução substancial dos teores de carbonilos e consequentemente menor oxidação acumulada nas etapas seguintes.

O estágio de branqueamento com oxigénio (O) apresentou comportamento variável. Sugerindo que em condições adequadas de pH e carga química, atuou seletivamente sobre compostos cromóforos sem promover oxidação significativa da celulose. Entretanto, prováveis variações operacionais resultaram em aumentos pontuais nos teores de carbonilo, evidenciando maior sensibilidade desta etapa ao controlo do processo.

O estágio de branqueamento com peróxido de hidrogénio (P) mostrou-se a etapa mais seletiva, mantendo níveis estáveis de N° de cobre e de TCarbonilos mesmo em amostras com oxidação inicial elevada, o que indica eficiência no controlo do operacional.

O estágio ácido (A), por sua vez, apresentou aumentos consistentes nos teores de carbonilos, indicando reoxidação da celulose, ou seja, a conversão de estruturas hemiacetálicas em carbonilas livres e a hidrólise parcial de regiões oxidadas.

Portanto, a correlação positiva entre o número de cobre e o teor de carbonilos confirmou a validade do N° de cobre como indicador da oxidação da celulose. A variabilidade semanal observada indica a influência de fatores operacionais sobre o balanço oxidativo da pasta, como eficiência de lavagens, carga química, controlo de pH e presença de metais.

Em uma segunda fase do estudo os resultados também apontaram que teores elevados de grupos carboxílicos ($> 4 \text{ mmol} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$) pode indicar associação com às hemiceluloses residuais e aos ácidos urónicos presentes na pasta. A coexistência de grupos carbonilos e carboxílicos indica um potencial risco de redução do grau de polimerização (DP), nomeadamente em condições de oxidação intensa, nas quais a remoção de frações solúveis é insuficiente (Råmark; Vehmaa ,2014). Assim, a preservação da integridade molecular da celulose depende de um equilíbrio adequado entre eficiência de branqueamento e limitação da oxidação. Esta análise reforça a necessidade de distinguir, por métodos complementares, a origem química dos grupos oxidados.

Metodologicamente, a aplicação dos métodos, como TAPPI T 237 e a relação empírica proposta por Saito e Isogai (2004), mostrou-se adequada para a quantificação de grupos funcionais, produzindo resultados consistentes e comparáveis. Entretanto, a ausência de medições complementares, como análises espectrométricas, constitui uma limitação para estabelecer relações quantitativas mais robustas entre a oxidação e a estrutura molecular da celulose.

Em termos industriais, os resultados reforçam a importância de monitorizar os indicadores oxidativos (Nº de cobre e TCarbonilos), fazendo deles ferramentas de controlo de qualidade e estabilidade do processo.

Perspetivas futuras:

- Realizar a determinação de teor de grupos carboxílicos e carbonilos por meio de estudos e simulações laboratoriais do estágio de branqueamento sob controlo (variações de temperatura, pH e carga alcalina).
- Realizar análise de metais (ICP) para relacionar oxidação e integridade estrutural.
- Aplicar técnicas espectroscópicas (FTIR e ^{13}C NMR) para identificar e quantificar as espécies químicas formadas.
- Testar a viabilidade deste estudo em uma pasta solúvel de outras especificações.
- Analisar o comportamento da brancura (%) após aplicação de alguma técnica de envelhecimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Altri, S.G.P.S., S.A. (2024). Resultados do 3.º trimestre de 2024 (9M2024) [Relatório de resultados]. Altri, S.G.P.S., S.A. Disponível em: <https://altri.pt/pt/investidores/relatorios-e-apresentacoes>
- Altri, S.G.P.S., S.A, “Sobre a Altri”. (2024). Disponível em: <http://www.altri.pt/>
- Altri, S.G.P.S., S.A. (2023). Relatório anual 2023. Disponível em: <https://altri.pt/pt/investidores/relatorios-e-apresentacoes>
- Antunes, A. M. R. (2020). Avaliação da pasta solúvel da Caima para produção de fibras *Lyocell*. [Dissertação Mestrado] Universidade de Lisboa.
- Barbosa, L.C.A. et al. (2013). *A Rapid Method for Quantification of Carboxyl Groups in Cellulose Pulp*, *BioResources*, 8(1).
- Biermann, C. J. (1996). *Handbook of pulping and papermaking (2nd ed.)*. Academic Press.
- Boerjan, W., Ralph, J., & Baucher, M. (2003). *Lignin biosynthesis. Annual Review of Plant Biology*, 54(1).
- Browning, B. L. (1967). *Methods of wood chemistry (Vol. 2)*. Interscience Publishers.
- Caima (2025). Pasta Solúvel. Disponível em: <https://www.caima.pt/pt/negocio/pasta-soluvel>
- Caima (2018). Caima - História. Disponível em: <http://www.caima.pt/pt/eventos/exposicao-caima-130-anos>.
- Carvalho, M. da G. V. S. (1999). “Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pasta Kraft de *Eucalyptus globulus*”. [Dissertação Mestrado] Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- Cazal, C.D.M. (2003). Métodos De Quantificação De Grupos Carboxílicos E Carbonílicos Em Polpa De Celulose. Nos Anais do 3.º Colóquio Internacional sobre Pasta de Eucalipto (pp. 1-10). ABTCP.
- Chakar, F. & Ragauskas, A. J. (2004). *Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry*. Ind. Crop. Prod. 20, 131-141.
- Dang, Z. (2007). *The investigation of carboxyl groups of pulp fibers during kraft pulping, alkaline peroxide bleaching, and TEMPO-mediated oxidation*. [Dissertação de PhD] Georgia Institute of Technology.

Esteves, C. S. V. G. (2013). “Efeito da aplicação de xilanases na redução do consumo de reagentes no branqueamento de pastas kraft de eucalipto”. [Dissertação Mestrado] Universidade de Coimbra.

Fengel, D., & Wegener, G. (1984). *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter. Berlin and New York.

Ferreira, P. J. T. (2000). Estudos de pastas Kraft de *Eucalyptus globulus*: características estruturais e aptidão papeleira. [Tese de Doutoramento] Universidade de Coimbra.

Forsström, A.; Greschik, P. H. T. (2007). *Ageing of eucalyptus pulps: effects on brightness and viscosity*. Eka Chemicals, Sweden.

Gominho, J. et al. (2015). *Variation of wood pulping and bleached pulp properties along the stem in mature Eucalyptus globulus trees*. *BioResources*, 10(4), 7808–7816

Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas (ICNF) (2022). Relatório do estado das florestas 2022. ICNF.

International Organization for Standardization (ISO) (2015). ISO 1762:2015 — *Paper, board and pulps - Determination of residue (ash) on ignition at 525°C*. Geneva, Switzerland.

International Organization for Standardization (ISO) (2014). ISO 14453:2014 — *Pulps - Determination of acetone-soluble matter*. Geneva, Switzerland.

International Organization for Standardization (ISO) (2014). ISO 14453:2014 — *Paper, board and pulps — Measurement of diffuse radiance factor (diffuse reflectance factor)*. Geneva, Switzerland.

International Organization for Standardization (ISO) (2011). ISO 776:2011 — *Pulps - Determination of acid-insoluble ash*. Geneva, Switzerland.

International Organization for Standardization (ISO) (2010). ISO 5351:2010 — *Pulps - Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylenediamine (CED) solution*. Geneva, Switzerland.

International Organization for Standardization (ISO) (2008). ISO 638:2008 — *Paper, board and pulps — Determination of dry matter content — Oven-drying method*. Geneva, Switzerland.

International Organization for Standardization (ISO) (1982). ISO 692:1982 — *Determination Alkali solubility*. Geneva, Switzerland.

- Jesus L. L. (2017) “Produção de pasta sulfito com elevado teor de α -celulose - Dissertação de Mestrado”. [Dissertação Mestrado] Universidade de Aveiro.
- Lewin, M. & Rutenberg, A. (1959). *Cellulose water relationships. Part IV. The adsorption of water by oxidized celluloses. Journal of Polymer Science*, 38(132).
- Lewin, M. (1985). *Handbook of fiber science and technology: Vol. I. Chemical processing of fibers and fabrics (pp. 211–257)*. Marcel Dekker.
- Lindström, T. (1992). *Chemical factors affecting the behaviour of fibres during papermaking. Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 7(4), 181–192.
- Loureiro, P. E. G., Evtuguin, D. V., Carvalho, M. (2011). *The final bleaching of eucalypt kraft pulps with hydrogen peroxide: relationship with industrial ECF bleaching history and cellulose degradation. Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(3), 381-390.
- Mota, A. F. P. (2025). Produção de fibras têxteis a partir da pasta solúvel ao sulfito de Eucalyptus globulusl. [Dissertação Licenciatura] Instituto Politécnico de Tomar.
- Neimo, L. (1999). *Papermaking Science and Technology: Papermaking Chemistry. Fapet Oy, Helsinki*, 268-301.
- Perrin, J. et al. (2014) *Formation of Carbonyl and Carboxyl Groups on Cellulosic Pulps: Effect on Alkali Resistance, BioResources*, 9(4), pp. 7299–7310.
- Postoronca, M. (2019) Controlo da reatividade da pasta solúvel no processo de branqueamento. [Dissertação Mestrado] Universidade de Aveiro.
- Råmark, H. e Vehmaa, J. (2014) *Manufacturing Of Dissolving Pulp With Continuous Cooking And Novel Fiberline Technology - Laboratory Results And A Comparison To Mill Results. Technical Note - Manufacturing Of Dissolving Pulp*, 59-65.
- Rowell, R. M. (2005). *Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC Press*, (2nd ed.).
- Saito T. & Isogai A. (2004). *Biomacromolecules*, 5(5):1983–1989.
- Santos, R. & Peres, S. (2017). “Manual Introdutório ao Processo de Produção da Caima,” Constância Sul.
- SCAN. (1966). SCAN-C 22:66: *Copper number of pulps. Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee*.
- Sixta, H. (Ed.). (2006). *Handbook of pulp (Vol. 1)*. Wiley-VCH.

Sjöström, E. (1993). *Wood chemistry: Fundamentals and applications (2nd ed.)*. Academic Press.

Sniace. (1970). Método TI Sniace para determinação do número de cobre em polpas celulósicas. Instituto de Investigación y Desarrollo Textil y de la Celulosa (INTEXTER), Sociedad Nacional de Industrias Celulósicas Españolas.

Strunk, P. (2012). *Characterization of cellulose pulps and the influence of their properties on the process and production of viscose and cellulose ethers*. Department of Chemistry, Umeå University, Sweden.

TAPPI. (1999). TAPPI T 280 pm-99 - *Acetone extractives of wood and pulp*. Technical Association of the Pulp and Paper Industry.

TAPPI. (2006). TAPPI T 236 om-06 - *Kappa number of pulp*. Technical Association of the Pulp and Paper Industry.

TAPPI. (2007). TAPPI T 204 cm-07 - *Solvent extractives of wood and pulp*. Technical Association of the Pulp and Paper Industry.

TAPPI. (2008). TAPPI T 237 cm-08: *Carboxyl content of pulp*. Technical Association of the Pulp and Paper Industry.

TAPPI. (2009). TAPPI T 203cm-09 - *Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp*. Technical Association of the Pulp and Paper Industry.

TAPPI. (2010). TAPPI T 223 cm-10 - *Pentosans in wood pulp*. Technical Association of the Pulp and Paper Industry.

Técnica de Análise da Caima nº 52/01.01 - Determinação índice Kappa (micro-Kappa) na Pasta. Constância Sul.

Técnica de Análise da Caima nº 52/01.03 - Determinação do Teor de Matéria Seca na Pasta. Constância Sul.

Técnica de Análise da Caima nº 52/01.10 - Determinação do Teor de Matéria Solúvel em Acetona na Pasta. Constância Sul.

Técnica de Análise da Caima nº 52/01.21 - Determinação da Brancura da Pasta. Constância Sul.

Técnica de Análise da Caima nº 52/01.24 - Determinação do Teor de Cálcio na Pasta. Constância Sul.

Técnica de Análise da Caima nº 52/01.26 - Determinação do Teor de Pentosanas na Pasta. Constância Sul.

Técnica De Análise Da Caima Nº 52/01.33 - Determinação do Teor de Cinzas na Pasta. Constância Sul.

Técnica de Análise da Caima nº 52/01.40 - Determinação do Número de Cobre na Pasta. Constância Sul.

UNE. (1974). Norma Española, 'UNE 57089:1974 – Pastas para papel – Determinacion del grado de delignificacion (índice micro-kappa).

Valls, C., Gallardo, Ó., Vidal, T., Pastor, F. I. J., Díaz, P., & Roncero, M. B. (2011). *Performance of new and commercial xylanases for ECF and TCF bleaching of eucalyptus kraft pulp*. Wood Science and Technology, 45(3), 433-448.

Wilson, W. K.; Mandel, J. (1961). *Determination of carboxyl in cellulose*. TAPPI, 44(2), 131–134.

ANEXO A – Exemplos de Cálculos para Caracterização Laboratorial

Neste anexo estão apresentados exemplos de cálculos baseados nos ensaios realizados para caracterização da pasta solúvel. Com essa base é possível perceber a sequência dos passos necessários para se obter os resultados apresentados neste trabalho.

I. Cálculo para a Determinação de Número de Cobre e Teor de Grupos Carbonilos

O número de Cobre é obtido através da seguinte equação:

$$N^{\circ} \text{ Cobre} = \frac{0.0635 \times V}{m_{\text{amostra_seca}}}$$
$$\Leftrightarrow N^{\circ} \text{ Cobre} = \frac{0.0635 \times (24,1 - 1,4)}{0,9121} = 1,6 \text{ gCu. } 100g^{-1}$$

Onde V representa a diferença entre o volume consumido na titulação e o volume do ensaio em branco.

O Teor de Grupos Carbonilos é obtido por meio da correlação de Saito e Isogai (2004), onde a constante 0,07 corrige o valor do branco e 0,6 é o fator de conversão experimental para $\text{mmol. } 100g^{-1}$

$$\Leftrightarrow T\text{Carbonilo} = \frac{(N^{\circ} \text{ Cobre} - 0,07)}{0,6}$$
$$\Leftrightarrow T\text{Carbonilo} = \frac{(0,56 - 0,07)}{0,6} = 0,81 \text{ mmol. } 100g^{-1}$$

Ressalta-se que:

$$1 \text{ mmol. } 100g^{-1} = 1 \text{ meq. } 100g^{-1}$$

II. Cálculo para a Determinação de Teor de Grupos Carboxílicos

O teor de grupos carboxílicos é obtido através da seguinte equação:

$$T_{Carboxílico} = \{B - [A + (A \times \frac{C}{50})]\} \times N \times (\frac{200}{W})$$

$$\Leftrightarrow T_{Carboxílico} = \{25,4 - [16,9 + (16,9 \times \frac{(8,17 - 2,50)}{50})]\} \times 0,010 \times (\frac{200}{2,5})$$

$$\Leftrightarrow T_{Carboxílico} = 5,27 \text{ meq}/100g$$

Onde:

A = volume em mL de 0,010 N HCl consumido na titulação de 25 mL de amostra filtrada.

B = volume em mL de 0,010 N HCl consumido na titulação de 25 mL da solução de bicarbonato de sódio + cloreto de sódio, ou seja, ensaio em branco.

C = diferença entre a massa da amostra úmida e a massa da amostra seca inicial (Obs: A unidade para este cálculo é na verdade “mL”, pois considerasse 1 g de água = 1 mL).

N = normalidade do HCl usado na titulação.

W = massa em g da amostra seca.

50 = volume em mL de solução de bicarbonato de sódio + cloreto de sódio adicionado à amostra.

200 = proveniente de 2×100 , onde 2 é um fator para contabilizar a alíquota de 25 mL tomada para titulação, e 100 é para expressar o resultado em 100 g de polpa.

III. Cálculo para a Determinação do Teor de Matéria Seca

Para o cálculo de teor de matéria seca da pasta, é preciso saber a massa da pasta húmida pesada inicialmente e a massa de pasta seca no fim da análise, com conhecimento da tara da cápsula de vidro utilizada.

$$TMS = \frac{m_{amostra_seca}}{m_{amostra_úmida}} \times 100$$

$$\Leftrightarrow TMS = \frac{10,7288}{11,5609} \times 100 = 92,8\%$$

IV. Cálculo para a Determinação da Viscosidade Limite

Para calcular o índice de viscosidade limite (η), calcula-se primeiramente a razão da viscosidade com base na constante do viscosímetro (h) e a média dos dois tempos de escoamento da solução de pasta (t),

$$\eta_{razão} = h \times t$$

$$\Leftrightarrow \eta_{razão} = 0,097 \times \left(\frac{54,218 + 54,298}{2} \right) = 6,66$$

Posteriormente, retira-se o valor da viscosidade relativa da Tabela 3 e determina-se o resultado do índice de viscosidade limite, tendo conhecimento do valor da concentração da solução.

$$m_{amostra_seca} = \frac{m_{amostra_úmida} \times TMS}{100}$$

$$\Leftrightarrow m_{amostra_seca} = \frac{0,3021 \times 92,8}{100} = 0,2803 \text{ g}$$

$$c = \frac{m_{amostra_seca}}{V_{solução}} \Leftrightarrow c = \frac{0,2803}{50} = 0,00561 \text{ g.mL}^{-1}$$

$$[\eta] = \frac{\eta_{relativa}}{c} \Leftrightarrow [\eta] = \frac{2,599}{0,00561} = 463 \text{ mL.g}^{-1}$$

Tabela 3 – Valores da viscosidade relativa em função da razão de viscosidade calculada anteriormente (ISO 5351, 2010)

η_{rel}	0,0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
6,0	2,422	2,425	2,427	2,430	2,433	2,436	2,439	2,441	2,444	2,447
6,1	2,450	2,452	2,455	2,458	2,461	2,463	2,465	2,469	2,472	2,475
6,2	2,477	2,480	2,483	2,485	2,488	2,491	2,494	2,496	2,499	2,502
6,3	2,504	2,507	2,510	2,512	2,515	2,518	2,521	2,523	2,526	2,529
6,4	2,531	2,534	2,537	2,539	2,542	2,545	2,547	2,550	2,552	2,555
6,5	2,558	2,560	2,563	2,566	2,568	2,571	2,573	2,576	2,579	2,581
6,6	2,584	2,587	2,589	2,592	2,594	2,597	2,599	2,602	2,605	2,607
6,7	2,610	2,612	2,615	2,617	2,620	2,623	2,625	2,628	2,630	2,633
6,8	2,635	2,638	2,640	2,643	2,645	2,648	2,651	2,653	2,656	2,659
6,9	2,661	2,663	2,666	2,668	2,671	2,673	2,676	2,678	2,681	2,683
7,0	2,686	2,688	2,690	2,693	2,695	2,698	2,700	2,703	2,705	2,708
7,1	2,710	2,713	2,715	2,718	2,720	2,722	2,725	2,727	2,730	2,732
7,2	2,735	2,737	2,739	2,742	2,744	2,747	2,749	2,752	2,754	2,756
7,3	2,758	2,761	2,764	2,766	2,768	2,771	2,773	2,775	2,778	2,780
7,4	2,783	2,785	2,787	2,790	2,792	2,794	2,797	2,799	2,801	2,804
7,5	2,806	2,809	2,811	2,813	2,816	2,818	2,820	2,823	2,825	2,827
7,6	2,829	2,832	2,834	2,836	2,839	2,841	2,843	2,846	2,848	2,850
7,7	2,853	2,855	2,857	2,859	2,862	2,864	2,866	2,869	2,871	2,873
7,8	2,875	2,878	2,880	2,882	2,885	2,887	2,889	2,891	2,894	2,896
7,9	2,898	2,900	2,903	2,905	2,907	2,909	2,911	2,914	2,916	2,918
8,0	2,920	2,923	2,925	2,927	2,929	2,932	2,934	2,936	2,938	2,940
8,1	2,943	2,945	2,947	2,949	2,951	2,954	2,956	2,958	2,960	2,962
8,2	2,964	2,967	2,969	2,971	2,973	2,975	2,978	2,980	2,982	2,984
8,3	2,986	2,988	2,991	2,993	2,995	2,997	2,999	3,001	3,003	3,006
8,4	3,008	3,010	3,012	3,014	3,016	3,018	3,020	3,023	3,025	3,027
8,5	3,029	3,031	3,033	3,035	3,037	3,040	3,042	3,044	3,046	3,048
8,6	3,050	3,052	3,054	3,056	3,058	3,061	3,063	3,065	3,067	3,069
8,7	3,071	3,073	3,075	3,077	3,079	3,081	3,083	3,085	3,087	3,090
8,8	3,092	3,094	3,096	3,098	3,100	3,102	3,104	3,106	3,108	3,110
8,9	3,112	3,114	3,116	3,118	3,120	3,122	3,124	3,126	3,128	3,130
9,0	3,132	3,134	3,136	3,138	3,140	3,142	3,144	3,147	3,149	3,151
9,1	3,153	3,155	3,157	3,159	3,161	3,163	3,165	3,168	3,169	3,170
9,2	3,172	3,174	3,176	3,178	3,180	3,182	3,184	3,186	3,188	3,190
9,3	3,192	3,194	3,196	3,198	3,200	3,202	3,204	3,206	3,208	3,210
9,4	3,212	3,214	3,216	3,218	3,220	3,222	3,223	3,225	3,227	3,229
9,5	3,231	3,233	3,235	3,237	3,239	3,241	3,243	3,245	3,247	3,249
9,6	3,250	3,252	3,254	3,256	3,258	3,260	3,262	3,264	3,265	3,268
9,7	3,270	3,271	3,273	3,275	3,277	3,279	3,281	3,283	3,285	3,287
9,8	3,288	3,290	3,292	3,294	3,295	3,298	3,300	3,302	3,303	3,305
	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90

V. Cálculo para Determinação do Índice Kappa (micro-Kappa)

Para determinar o índice micro-Kappa é preciso calcular o consumo de permanganato de potássio (P) referente a solução de 0,1N, apurar o fator de correção F, e calcular o fator de correção T.

$$P = (V_{Na2S2O3_branco} - V_{Na2S2O3_amosra}) \times C_{Na2S2O3}$$

$$\Leftrightarrow P = \frac{(4,8 - 2,0) \times 0,05}{0,1} = 1,4 \text{ mL}$$

$$\text{fator } T = 1 + [0,013 \times (25 - T)] \Leftrightarrow \text{fator } T = 1 + [0,013 \times (25 - 21)] = 1,052$$

Retira-se da Tabela 4 o fator de correção F, calcula-se o consumo em percentagem de permanganato de potássio utilizado.

$$\text{Consumo}_{KMnO4} = \frac{V_{Na2S2O3_branco} - V_{Na2S2O3_amosra}}{V_{Na2S2O3_branco} \cdot I_0} \times 100 = 58,3\%$$

Estudo da degradação da pasta solúvel e a relação dos grupos carboxilos e carbonilo com a qualidade da pasta

$$\mu K = \frac{P \times \text{fator } F \times \text{fator } T}{m_{\text{amostra_seca}}}$$

$$\Leftrightarrow \mu K = \frac{1,4 \times 1,017 \times 1,052}{1,5711} = 0,9$$

Tabela 4 – Fator de correção F, em função do consumo em percentagem de KMnO_4 (UNE, 1974)

Consumo KMnO_4 (%)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
		0,895	0,897	0,899	0,901	0,904	0,906	0,908	0,910	0,912
10	0,914	0,916	0,918	0,920	0,922	0,925	0,927	0,929	0,931	0,933
20	0,935	0,937	0,939	0,941	0,943	0,946	0,948	0,950	0,952	0,954
30	0,958	0,960	0,962	0,964	0,966	0,968	0,970	0,973	0,976	0,977
40	0,979	0,981	0,983	0,985	0,987	0,989	0,991	0,994	0,996	0,998
50	1,000	1,002	1,004	1,006	1,009	1,011	1,013	1,015	1,017	1,019
60	1,022	1,024	1,026	1,028	1,030	1,033	1,035	1,037	1,039	1,042
70	1,044									

VI. Cálculo para Determinação das Resistência Alcalinas R_{10} e R_{18} e do Teor de α -celulose

Para o cálculo de R_{10} e R_{18} é preciso saber o volume de SFA do ensaio em branco e o volume de SFA consumido na titulação.

$$R_{10} = 100 - \frac{6,85 \times (V_{SFA_branco} - V_{SFA_amostra}) \times C_{SFA}}{m_{\text{amostra_seca}}}$$

$$\Leftrightarrow R_{10} = 100 - \frac{6,85 \times (50,33 - 29,61) \times 0,0999}{1,3884} = 89,8\%$$

$$R_{18} = 100 - \frac{6,85 \times (V_{SFA_branco} - V_{SFA_amostra}) \times C_{SFA}}{m_{\text{amostra_seca}}}$$

$$\Leftrightarrow R_{18} = 100 - \frac{6,85 \times (50,09 - 39,22) \times 0,0999}{1,3889} = 94,6\%$$

O cálculo para a α -celulose pode ser obtido por meio da média aritmética dos resultados de R_{10} e R_{18} .

$$\alpha_{celulose} = \frac{R_{10} + R_{18}}{2} \Leftrightarrow \alpha_{celulose} = \frac{89,8 + 94,6}{2} = 92,2\%$$

VII. Cálculo para a Determinação de Pentosanas

O conteúdo de pentosanas na amostra de pasta é expresso em percentagem e calculado com base na concentração de xilanas, obtida por meio da leitura da absorvância da solução, expressa em mg.L^{-1} .

$$\text{Pentosanas} = \frac{A}{10 \times m_{\text{amostra_seca}}} \Leftrightarrow \text{Pentosanas} = \frac{35,3}{10 \times 1,3909} = 2,5\%$$

VIII. Cálculo para Determinação do Teor de Cinzas

Para o cálculo do teor de cinzas é preciso saber a massa da amostra seca e a massa da amostra residual após a incineração.

$$\text{Cinzas} = \frac{m_{\text{amostra_residual}}}{m_{\text{amostra_seca}}} \times 100 \Leftrightarrow \text{Cinzas} = \frac{0,0071}{9,3122} \times 100 = 0,08\%$$

IX. Cálculo para Determinação do Teor de Cálcio

Para o cálculo do teor de cálcio é preciso saber a massa da amostra seca, o volume de EDTA consumido, bem como a concentração da mesma.

$$\begin{aligned} \text{Cinzas} &= \frac{V_{\text{EDTA}} \times C_{\text{EDTA}} \times 40,08 \times 1000}{m_{\text{amostra_seca}}} \\ \Leftrightarrow \text{Cinzas} &= \frac{0,75 \times 0,0103 \times 40,08 \times 1000}{9,3122} = 33,25 \text{ mg.kg}^{-1} \end{aligned}$$

X. Cálculo para Determinação do Teor de Matéria Solúvel em Acetona (MSA)

Para o cálculo do teor de MSA é preciso saber a massa da amostra seca, bem como a massa da amostra residual e do branco residual.

$$MSA = \frac{m_{amostra_residual} - m_{branco_residual}}{m_{amostra_seca}} \times 100$$

$$\Leftrightarrow MSA = \frac{0,0177 - 0,0039}{9,2594} \times 100 = 0,149\%$$

ANEXO B – TABELAS COMPLEMENTARES

Neste anexo estão apresentadas as tabelas complementares aos resultados discutidos no capítulo 3.2 deste trabalho.

Tabela 5 – Resultados obtidos por meio da caracterização laboratorial das amostras dos estágios do processo, 02/04/2025

Amostras 1ª Semana						
Unidade	Parâmetros	PCL	E	O	P	A
%	Cinzas	0,09	1,21	0,44	0,18	0,31
mg.kg ⁻¹	Cálcio	137,73	156,93	139,73	172,90	172,79
mL.g ⁻¹	Viscosidade	-	758,74	669,44	506,07	493,08
%	Brancura	-	64,13	87,10	90,78	90,75
%	Pentosanas	4,75	3,30	-	-	-
%	R ₁₀	89,28	90,23	90,32	89,71	88,15
%	R ₁₈	91,48	94,10	94,58	94,37	93,59
%	α-celulose	91,14	92,15	93,13	92,68	92,81
%	MSA		0,33	0,13	0,13	0,19
gCu.100g ⁻¹	Nº Cobre	1,58	1,24	1,05	1,44	1,28
mmol.100g ⁻¹ 1	TCarbonilo	2,51	1,95	1,64	2,28	2,01

Tabela 6 – Resultados obtidos por meio da caracterização laboratorial das amostras dos estágios do processo, 09/04/2025

Amostras 2ª Semana

Unidade	Parâmetros	PCL	E	O	P	A
%	Cinzas	0,12	1,06	0,48	0,48	0,44
mg.kg ⁻¹	Cálcio	175,46	187,28	124,20	124,20	156,01
mL.g ⁻¹	Viscosidade	-	820,10	677,00	677,00	463,90
%	Brancura	-	62,56	87,02	87,02	90,73
%	Pentosanas	5,04	3,16	-	-	-
%	R ₁₀	88,79	91,27	-	-	-
%	R ₁₈	91,90	93,86	-	-	-
%	α-celulose	90,35	92,60	-	-	-
gCu.100g ⁻¹	Nº Cobre	1,34	0,50	0,59	0,59	0,71
mmol.100g ⁻¹	TCarbonilo	2,12	0,72	0,87	0,87	1,07

Tabela 7 – Resultados obtidos por meio da caracterização laboratorial das amostras dos estágios do processo, 16/04/2025

Amostras 3ª Semana

Unidade	Parâmetros	PCL	E	O	P	A
%	Cinzas	0,13	1,07	0,39	0,29	0,46
mg.kg ⁻¹	Cálcio	153,09	205,92	107,68	116,37	175,49
mL.g ⁻¹	Viscosidade	-	770,73	647,93	505,54	479,78
%	Brancura	-	63,85	87,24	91,30	90,64
%	Pentosanas	4,37	2,60	-	-	-
%	R ₁₀	89,61	90,94	90,36	90,26	90,14
%	R ₁₈	91,53	94,93	95,20	95,79	94,35
%	α-celulose	90,55	92,90	92,80	93,05	92,20
%	MSA	-	0,19	0,15	0,11	0,20
gCu.100g ⁻¹	Nº Cobre	1,58	1,12	0,83	0,58	1,04
mmol.100g ⁻¹	TCarbonilo	2,51	1,75	1,27	0,85	1,62

Tabela 8 – Resultados obtidos por meio da caracterização laboratorial das amostras dos estágios do processo, 23/04/2025

Amostras 4ª Semana

Unidade	Parâmetros	PCL	E	O	P	A
%	Cinzas	0,09	1,12	0,52	0,36	0,46
mg.kg ⁻¹	Cálcio	136,12	302,15	140,07	198,44	195,67
mL.g ⁻¹	Viscosidade	-	775,59	719,90	523,66	524,83
%	Brancura	-	64,79	87,26	91,59	90,65
%	Pentosanas	5,11	3,28	-	-	-
%	R ₁₀	88,87	90,47	-	-	-
%	R ₁₈	90,86	93,13	-	-	-
%	α-celulose	89,90	91,80	-	-	-
gCu.100g ⁻¹	Nº Cobre	1,56	0,79	0,94	0,73	1,17
mmol.100g ⁻¹	TCarbonilo	2,48	1,19	1,45	1,09	1,84

