

“HEXENURONIC ACID, KLASON LIGNIN AND VISCOSITY OF PULP PREDICTED BY NIR SPECTROSCOPY”

ALESSANDRA FORESTI CALDEIRA, Simone Luna dos Santos e Vera Sacon - Votorantim Celulose e Papel

ABSTRACT

Near-infrared spectroscopy has been examined as a method for providing a rapid estimation of some pulpwood characteristics. The purpose of this work is to use the near-infrared diffuse reflectance and multivariate data to determine the quantities of hexenuronic acid, Klason lignin and the viscosity of bleached and unbleached pulps produced under different conditions. It was shown that this procedure can be used with acceptable precision and is particularly suitable for on line Kraft Pulp process control without laboratory tests based on conventional wet analyses.

RESUMO

Espectroscopia de infravermelho tem sido estudada como um método para estimativa de algumas características da polpa celulósica. A proposta deste trabalho é usar a reflectância no infravermelho próximo e através da análise multivariada dos dados determinar as quantidades de ácidos hexenurônicos, lignina Klason e a viscosidade de polpas celulósicas marrons e branqueadas produzidas sob diferentes condições. Foi mostrado que este procedimento pode ser usado com precisão aceitável e é particularmente apropriado para o controle on line de processos de polpação Kraft sem utilizar os testes de laboratório baseados nas análises convencionais via úmida.

1.INTRODUÇÃO

A espectroscopia é uma técnica instrumental analítica que se baseia nas propriedades de absorção e emissão de energia eletromagnética das moléculas em regiões do espectro eletromagnético. A porção do espectro eletromagnético percebida pelo olho humano (região visível) está compreendida entre comprimentos de onda de 380 nm e 780 nm e, acima desse limite, até cerca de 50.000 nm (faixa entre as regiões do visível e das microondas), situa-se a região do infravermelho (IV).

O infravermelho é dividido em regiões sendo que a faixa de trabalho de maior interesse dos químicos é a região entre 2.500 nm a 15.000 nm, embora as regiões do infravermelho próximo chamada NIR (780 nm a 2.500 nm) e do infravermelho distante (14.300 nm a 50.000 nm) têm angariado muita atenção ultimamente.

No infravermelho próximo, o NIR, as vibrações moleculares que resultam em transições harmônicas (overtones) são responsáveis pela absorção nesta região. Os comprimentos de onda nos quais estas vibrações ocorrem para um composto qualquer são funções de sua estrutura e composição. Portanto, o espectro de NIR pode ser utilizado para identificar espécies moleculares em complexas misturas químicas e avaliar sua concentração.

Existem algumas vantagens práticas da utilização do NIR com relação ao infravermelho convencional (IR):

- Os sinais observados no espectro do infravermelho convencional (IR) podem sofrer fortes influências da água e de outros solventes, enquanto no NIR, estas absorções são menos intensas, gerando um espectro “mais limpo”.
- Não existem fibras ópticas que transmitam dados de IR com eficiência, no entanto, fibras ópticas para transmissão de dados do NIR já estão disponibilizadas comercialmente a um custo reduzido. Isto torna possível a utilização da técnica para monitoramento *on-line* de processos.

A utilização do NIR como técnica de análise quantitativa tem tido um amplo crescimento na área de produtos alimentícios e bebidas alcoólicas nos últimos cinco anos (1). Outras indústrias, como a farmacêutica e a de fertilizantes, estão implantando gradativamente o NIR em seus laboratórios de controle de qualidade (2).

Atualmente, a VCP utiliza o NIR na predição de valores de rendimento de polpa celulósica e densidade básica da madeira para triagem genética desta matéria-prima. Com base nesta técnica foram estabelecidos modelos de previsão para estes dois parâmetros a partir de amostras de *Eucalyptus*. A técnica permite que no futuro amplie-se significativamente o universo de madeiras caracterizadas no âmbito de melhoramento florestal, evitando-se a morosidade e os custos da realização sistemática de cozimentos laboratoriais da madeira.

Neste cenário, vislumbrou-se a utilização do equipamento também para a análise da polpa celulósica que permite a redução de custos e tempo de análise, com a possibilidade de utilização do NIR em sistemas de controle *on-line* no processo. As variáveis que serão analisadas na polpa são: lignina Klason, ácidos hexenurônicos (AHexs) e viscosidade que estão diretamente ligados ao consumo de produtos químicos no processo de branqueamento da polpa Kraft.

A quantidade de lignina residual presente em polpas de madeira é comumente estimada pelo número Kappa, o qual é medido através do consumo de permanganato de potássio pelo total de estruturas que contém duplas ligações. Em 1989, Birkett e Gambino estudaram a utilização do NIR para predição de resultados do número kappa em polpas Kraft não branqueadas, e o procedimento mostrou uma precisão aceitável (2).

Nos últimos anos, as estruturas de compostos “não-lignina” têm despertado muita atenção por consumir permanganato de potássio e contribuir para o aumento do número Kappa. Um dos maiores contribuintes para este aumento são os ácidos hexenurônicos (AHexs)(5). Durante o cozimento Kraft de

madeira de fibra curta, o ácido hexenurônico é formado pela desmetoxilação do ácido 4-O- β -D-metilglucurônico, o principal ácido urônico das glucuroxilanas.

Estruturas de lignina residual e AHexs consomem diferentes quantidades de produtos químicos no branqueamento. Esses químicos podem causar a degradação da polpa celulósica que é medida através da viscosidade intrínseca da polpa.

A proposta deste trabalho é explorar o uso de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) para caracterização quantitativa de ácidos hexenurônicos, porcentagem de lignina Klason e viscosidade de polpa celulósica Kraft de *Eucalyptus*.

2.METODOLOGIA

Amostras de Polpa

As amostras de polpa Kraft de *Eucalyptus* não branqueadas foram produzidas em laboratório por digestor batelada (MK), fixando-se carga de álcali ativo como Na₂O em 14%, sulfidez 25%, tempo de subida 1h, tempo de cozimento 2h, a 166°C. Outras amostras de polpa foram obtidas sob as mesmas condições descritas acima variando-se a carga de álcali ativo para obter número Kappa nas faixas de 15,5 \pm 0,5 e 9,2 \pm 0,5, e temperaturas de 160°C e 170°C visando a obtenção de diferentes quantidades de AHexs. Nestas polpas foram analisados Kappa, viscosidade, lignina Klason e AHexs.

Também foram utilizadas amostras de polpas Kraft industriais, marrom e branqueada, retiradas de diferentes pontos do processo após cada estágio do branqueamento da seqüência OoZ/DEopD. Nestas polpas foram analisados Kappa, viscosidade e AHexs.

Caracterização química das amostras de polpa

As determinações de número Kappa, viscosidade em CED (hidróxido de etilenodiamina cúprica) e lignina Klason da polpa seguiram os procedimentos analíticos da TAPPI, 2000 (6). Os AHexs foram determinados por hidrólise seletiva de uma solução cloreto de mercúrio/acetato de sódio e quantificados diretamente por espectroscopia de ultravioleta, utilizando dois comprimentos de onda (260 e 290nm) para eliminar a interferência espectral resultante da lignina lixiviada (7).

Caracterização por NIR

As polpas foram secas em estufa a 105°C durante 12 horas, em seguida foram moídas em moinho Udy, peneiradas em peneira com 1mm de granulometria, estocadas em sacos de polietileno e lacradas.

Os espectros das amostras foram coletados no equipamento da marca NIRSystems modelo 5000 que opera na faixa de comprimento de onda de 1100 a 2500 nm e armazenados com a utilização do software WinISI II da FOSS Tecator. Os dados espectrais obtidos foram tratados pelo software WinISI II. Foi realizado o cálculo da segunda derivada com intervalo (gap) 20. Os espectros são mostrados na figura 1.

A aplicação desta metodologia é realizada em duas fases. Na primeira fase desta metodologia é realizada a calibração, desenvolvimento de modelo estatístico que mostra a correlação entre a informação espectral com a característica que se pretende analisar (AHexs, lignina Klason e viscosidade intrínseca). Para a construção deste modelo estatístico foram utilizados os espectros armazenados no software e os dados gerados na etapa de caracterização química da polpa, resultados apresentados na tabela 1. Na segunda fase, a de predição, aplica-se o modelo desenvolvido para estimar valores das características a serem analisadas em novas amostras de polpa obtidas, (AHexs, lignina Klason e viscosidade intrínseca).

Tabela 1. Número de amostras na calibração (NAC), número de amostras para validação (NAV), valores médios para cada constituinte presente na curva de calibração e coeficientes de correlação da calibração e da validação.

Constituintes	NAC	NAV	Valores médios	Coefficiente de correlação calibração	Coefficiente de correlação validação
AHexs	103	20	46,48	0,952	0,944
Lignina Klason	51	10	1,69	0,888	0,841
Viscosidade Intrínseca	114	25	980	0,960	0,937

3.DISCUSSÃO E RESULTADOS

Técnicas de correlações múltiplas lineares permitiram a aplicação da técnica NIR, com medidas simultâneas em vários comprimentos de onda. Este processo foi uma melhoria da técnica que antes fazia uso de medidas de absorção em um único comprimento de onda desenvolvendo correlações lineares com as características químicas que se pretendiam medir. O uso dos dados espectrais cobrindo toda a faixa de radiação do NIR só foi possível com o avanço de metodologias estatísticas de regressão multivariáveis com base nas análises de componentes principais (PCA) ou de mínimos quadrados parciais (PLS). Elas são poderosas ferramentas matemáticas para a redução do número de interferências que presentes nos espectros podem causar interpretações errôneas e também são fundamentais na detecção de variáveis para construção do modelo.

Calibrações multivariadas fazem o uso de todo o espectro, isto é, todos os comprimentos de onda são considerados variáveis na calibração. Este sistema gera uma matriz X, N *versus* K, onde N é o número de objetos (amostras) e K é o número de variáveis (comprimentos de onda). A variável resposta Y é uma propriedade (ou várias) medida na amostra usando um método de referência (8). Esta relação está demonstrada na figura 2.

Os dados de espectroscopia NIR de reflexão não obedecem totalmente à lei de Lambert-Beer, portanto não é possível a correlação direta entre os valores de concentração e de comprimentos de onda, pois,

os efeitos da dispersão da luz são dependentes das dimensões físicas da amostra. São necessárias as derivadas de segunda ordem para redução dos efeitos de granulometria da amostra na dispersão da luz.

A criação de modelos de calibração utilizando dados de espectroscopia teve como objetivo encontrar um método simples, rápido e que apresentasse maior reprodutibilidade do que os métodos utilizados como padrão.

Para a validação do modelo é imprescindível verificar os resultados da calibração multivariável. A validação cruzada (cross validation) é uma forma usada pelo software para validação do método proposto – ele usa amostras presentes no modelo. Como este teste é baseado nos dados presentes na calibração, dados externos devem ser testados para comprovar a habilidade do modelo em prever resultados.

Desta forma, passamos a provar a validade da metodologia via NIR para análise de AHexs, lignina Klason e viscosidade intrínseca comparando-se os dados laboratoriais obtidos pelos métodos convencionais mencionados anteriormente com os obtidos pelo NIR.

Os valores para ácidos hexenurônicos, lignina Klason e viscosidade intrínseca da polpa preditos pelo espectro de segunda derivada pelo método PLS estão plotados nas figuras 3, 4 e 5. Pode-se observar que boas correlações foram obtidas para todas as calibrações, entretanto para AHexs e viscosidade os valores do termo r^2 foram superiores a 0,9.

4.CONCLUSÕES

O resultado obtido neste trabalho demonstra que AHexs, lignina Klason e viscosidade de polpas Kraft de Eucalyptus podem ser determinadas por NIR de maneira eficiente, pois a variação nos resultados é aceitável se comparada com resultados laboratoriais gerados pelas metodologias tradicionais. Quando são avaliados erros humanos de análise observa-se uma variação para repetibilidade de resultados que excede 10% (2).

Com NIR será possível aumentar o número relativo de análises para estas características, também sem aumento de custos com mão de obra. Uma vez que o modelo de calibração está pronto, a polpa é submetida ao preparo da amostra e ao modelo de calibração em minutos, sem a necessidade do uso de reagentes químicos adicionais como nos métodos convencionais.

Está sendo estudada a viabilidade econômica da implantação do uso do NIR para análises on-line da polpa celulósica na VCP, possibilitando o uso de cargas otimizadas de químicos no branqueamento e a redução de custos.

A metodologia NIR tem tido um aumento de aplicações laboratoriais no setor de papel e celulose. Outros trabalhos estão sendo desenvolvidos também para adequar o uso do NIR em caracterização de licores negros e verdes na VCP.

5.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Osborne, B. G. and Fearn, T., Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis, Longman, Essex, UK., 1986.
- (2) Birkett, D.M. and Gambino, M.J.T., Estimation of Kappa Number with near-infrared spectroscopy, Tappi Journal, 1989.
- (3) Burns D.A., Ciurczac E.W., Handbook of Near-Infrared Analysis, 2001.
- (4) Li J. and Gellerstedt G., Carbohydr. Res., 302,213, 1997.
- (5) Jiang Z.H., Van Lierop B., Nolin A. and Berry R., J. Pulp Paper Sci: vol. 29 n° 02 February 2003.
- (6) TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Tappi standard methods. Atlanta: TAPPI, 2000.
- (7) Chai, X.S., Zhu, J.Y. and Li, J., J. Pulp Paper Sci: vol. 27 n° 05 May 2001.
- (8) NIR Systems, Manual for NIR spectral analysis software, Silver Spring, Maryland, 1990.

6.FIGURAS

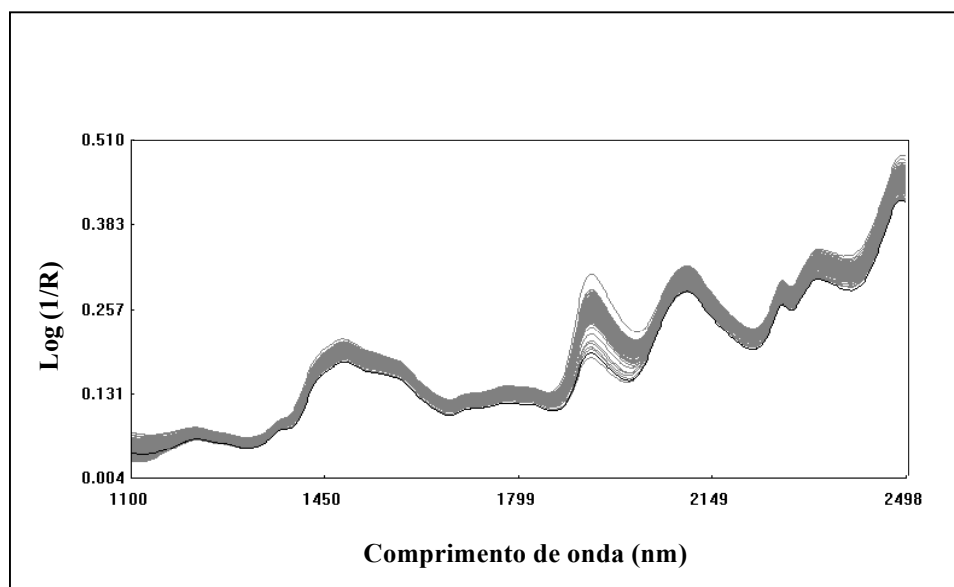


Figura 1. Espectros de amostras de polpa com 700 dados (comprimentos de onda).

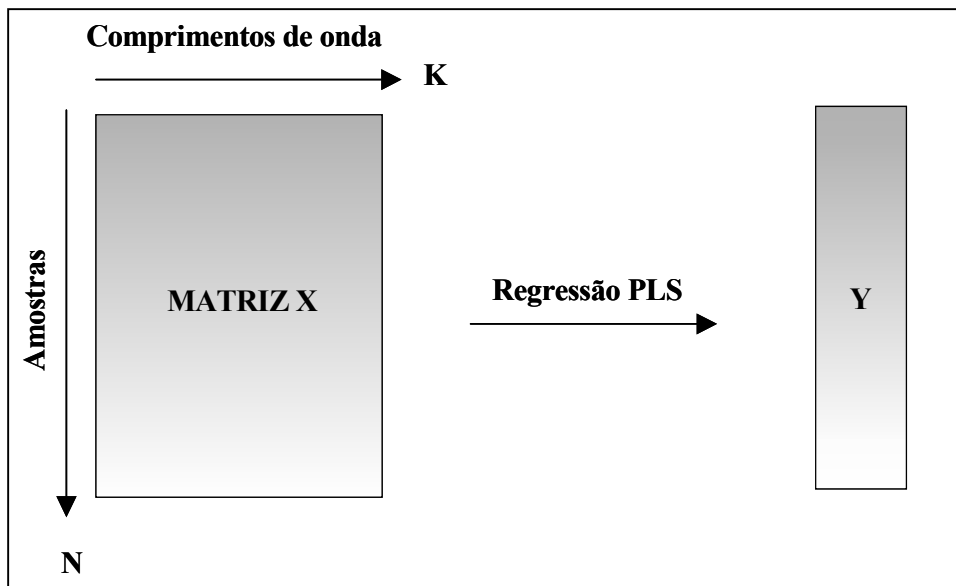


Figura 2. Matriz de predição que consiste em K variáveis (comprimentos de onda) e N amostras usada para encontrar correlação com uma propriedade medida Y via regressão PLS.

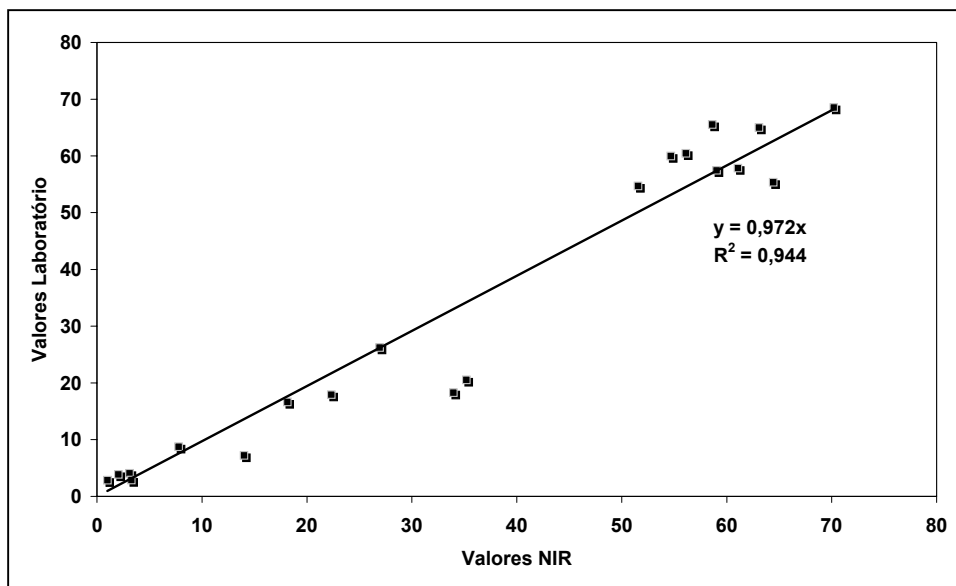


Figura 3. Ahexs: valores de laboratório versus valores NIR

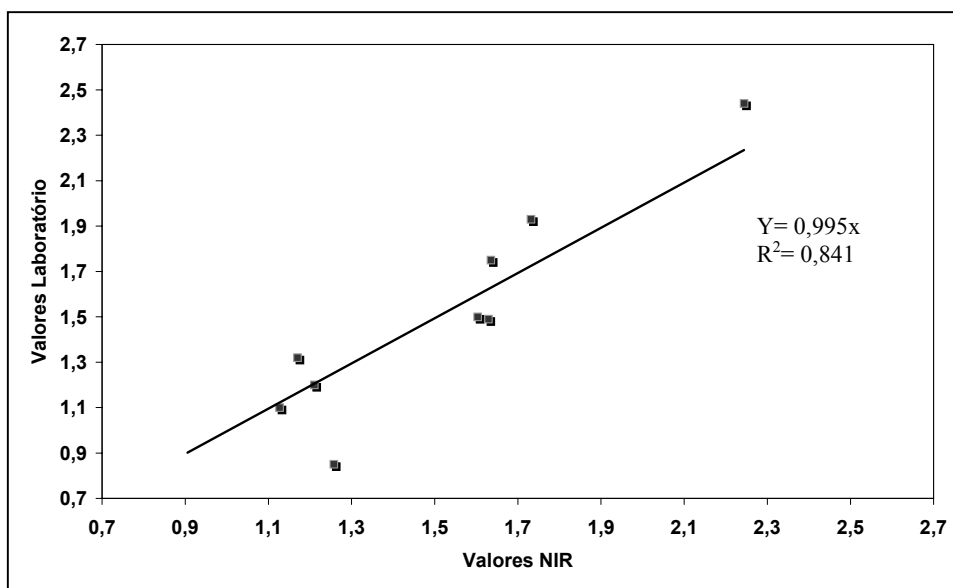


Figura 4. Lignina Klason: valores de laboratório versus valores NIR

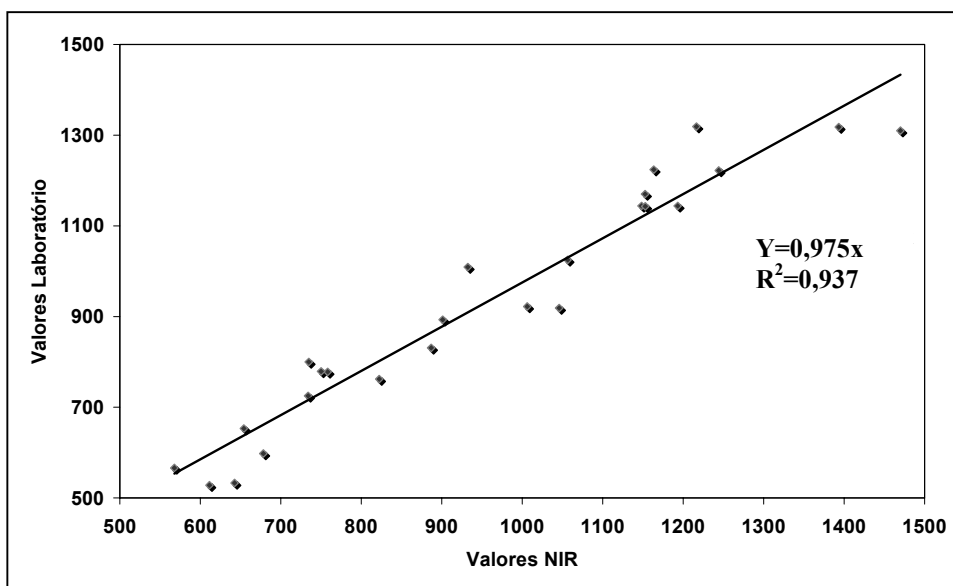


Figura 5. Viscosidade intrínseca: valores de laboratório versus valores NIR