

CRISTIANE DE MELO CAZAL

**MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO DE GRUPOS
CARBOXÍLICOS E CARBONÍLICOS EM POLPA DE
CELULOSE *kraft* BRANQUEADA**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das exigências
do Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do título de
Magister Scientiae

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2006

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

C386m
2006

Cazal, Cristiane de Melo, 1981-

Métodos de quantificação de grupos carboxílicos e carbonílicos em polpa de celulose *kraft* branqueada / Cristiane de Melo Cazal. – Viçosa : UFV, 2006. x, 109f. : il. ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Célia Regina Á. Maltha.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Ácidos carboxílicos. 2. Compostos carbonílicos.
3. Madeira - Química. 4. Polpa de madeira - Branqueamento.
5. Madeira de eucalipto - Qualidade. 6. Polpação alcalina por sulfato. 7. Celulose. I. Universidade Federal de Viçosa.
II. Título.

CDD 22.ed. 547.437

CRISTIANE DE MELO CAZAL

**MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO DE GRUPOS
CARBOXÍLICOS E CARBONÍLICOS EM POLPA DE
CELULOSE *kraft* BRANQUEADA**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Programa de Pós-Graduação
em Agroquímica, para obtenção do título de
Magister Scientiae

APROVADA: 31 de julho de 2006

Prof. Luiz Cláudio A Barbosa
(Conselheiro)

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Conselheiro)

Prof. Efraim Lázaro Reis

Prof. Claudio Ferreira Lima

Prof^ª. Célia Regina Á Maltha
(Orientadora)

A Deus, pela alegria da vida;

A Waldir e Dalva, meus pais, por todo amor e dedicação;

A Mariana, Erica e Wesley, meus irmãos, por tudo o que significam para mim;

Com amor

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus que sempre esteve presente em todos os momentos da minha vida.

A Universidade Federal de Viçosa, de maneira especial ao Departamento de Química e ao programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pela oportunidade e ajuda para a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão da bolsa de estudos.

Aos meus pais Waldir e Dalva, aos meus irmãos Mariana, Érica, Wesley que mesmo distantes foram presença viva nos momentos de dificuldades.

À professora Célia R.A. Maltha, pela amizade, paciência e ensinamentos transmitidos.

Aos professores Luiz Cláudio A. Barbosa e Jorge Luiz Colodette pelo aconselhamento e ensinamentos que muito contribuíram para realização deste trabalho.

Ao professor Efraim Lázaro Reis pelas sugestões e apoio.

A secretária da pós-graduação, Marisa, pela amizade e ajuda.

Aos funcionários, estudantes e professores do Laboratório de Análise e Síntese de Agroquímicos por toda a amizade e companheirismo, em especial Wagner e Flaviano.

Aos amigos do Laboratório de Celulose e Papel pela colaboração e pela agradável convivência.

Aos colegas do Laboratório de Instrumentação e Quimiometria pelos bons momentos que passamos juntos e pelas amizades que conquistei.

À Roberta pela disposição em ajudar e pela amizade, meu sincero muito obrigada.

Às minhas amigas de república, Joseane e Josie pelas palavras de otimismo nos momentos de angústia.

As minhas eternas amigas Arine, Laélia, Lidiane, Zilene, Hosana, Paulinha, Elaine, Paula, Paty, Nayara, Vanessa, Andréia, Joseane.

Aos meus amigos Fred, Marcelo, Cleber, Ulisses, PH, Onel, Felipe, Fabrício, Raphael, Guilherme, Délcio.

Enfim, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

CRISTIANE DE MELO CAZAL, filha de Waldir Cazal e Dalva Maria de Melo Cazal, nasceu em Ubá, Minas Gerais, em 05 de janeiro de 1981.

Em março de 2000, ingressou no curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se com os títulos de Licenciatura e Bacharelado em julho de 2004.

Em agosto de 2004, ingressou no curso de pós-graduação em Agroquímica, em nível de Mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em julho de 2006.

ÍNDICE

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS.....	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT.....	ix
I. Introdução Geral.....	1
1.1. Referências.....	7
II. Capítulo 1- Revisão: Métodos de determinação de grupos carboxílicos e carbonílicos em polpa de celulose	
1. Introdução.....	9
2. Métodos de determinação de grupos carbonílicos.....	12
3. Métodos de determinação de grupos carboxílicos.....	20
4. Conclusões.....	29
5. Referências.....	30
III. Capítulo 2- Desenvolvimento de uma nova metodologia para quantificação de grupos carboxílicos em polpa de celulose kraft branqueada utilizando-se a titulação potenciométrica direta	
1. Introdução.....	34
2. Parte experimental.....	35
3. Resultados e discussão.....	39
4. Conclusões.....	46
5. Referências.....	47
IV. Capítulo 3- Otimização das condições da reação de oximação para quantificação de grupos carbonílicos em polpa de celulose kraft branqueada	
1. Introdução.....	50
2. Parte experimental.....	51
3. Resultados e discussão.....	54
4. Conclusões.....	69
5. Referências.....	70
V. Conclusões Gerais.....	72
VI. Anexo- Curvas de Titulação Potenciométrica.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS

A - lavagem ácida

a.s. - absolutamente seca

BRACELPA - Associação Brasileira de Celulose e Papel

CCE - extração alcalina a frio

CCOA - ácido carbazol-9-carboxílico [2-(2-aminoxi-etoxi)etoxi]amida

¹³C CP/MAS RMN - espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13, ângulo mágico, polarização cruzada em estado sólido

D - dioxidação (estágio de branqueamento com dióxido de cloro)

D_{HT} - dioxidação à quente (estágio de branqueamento com dióxido de cloro em alta temperatura)

DMAc - N,N-dimetilacetamida

E - extração alcalina

EDTA - ácido etilenodiaminotetraacético

(EP) - extração oxidativa com peróxido de hidrogênio

(EPO) - extração oxidativa com peróxido de hidrogênio e oxigênio

FT-IR - espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

GalA - α D-galacturônico

GlcA - α D-glicourônico

GPC - cromatografia por permeação em gel

HexA's - ácidos hexenurônicos

I - índice de oxidação

ISO - International Organization for Standardization

MeGLcA - 4-O-metil-α D-glicourônicos

O - oxigenação (estágio de deslignificação com oxigênio (pré-O₂))

P - peroxidação (estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio)

(PO) - peroxidação pressurizada (estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio e oxigênio)

R - coeficiente de determinação

r - coeficiente de correlação

r² - coeficiente de regressão da equação

TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry

TTC - 2, 3, 5-trifenil-2H-cloritotetrazólio

UV - ultravioleta

Z - ozonólise (estágio de branqueamento com ozônio)

RESUMO

CAZAL, Cristiane de Melo, M.S., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2006. **Métodos de quantificação de grupos carboxílicos e carbonílicos em polpa de celulose kraft branqueada.** Orientadora: Célia Regina Álvares Maltha. Co-Orientadores: Luiz Cláudio Almeida Barbosa e Jorge Luiz Colodette.

A qualidade da polpa branqueada é avaliada por intermédio de vários parâmetros, mas a alvura é um dos mais significantes. Entretanto, a exposição da polpa branqueada a luz, calor, umidade, produtos químicos e oxigênio pode provocar escurecimento ou amarelecimento da polpa, fenômeno este conhecido como reversão de alvura. As causas da reversão de alvura ainda não estão completamente elucidadas, contudo, grupos carbonílicos e carboxílicos presentes na polpa contribuem para os processos envolvidos no seu amarelecimento. Assim, a determinação quantitativa desses grupos é uma importante ferramenta para avaliar a qualidade da polpa branqueada. Neste trabalho são discutidos e comparados os diferentes métodos para determinação de grupos carbonílicos e carboxílicos em polpa kraft branqueada. Os grupos carboxílicos foram determinados por meio de uma nova metodologia, desenvolvida a partir da titulação potenciométrica direta, em que o método de titulação TAPPI (T 237 om-93) foi utilizado para validação do método desenvolvido. Já os grupos carbonílicos foram determinados pelos métodos de oximação e número de cobre (TAPPI T 430 om-94). No método de oximação foram otimizadas as condições de pH, concentração de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) e tempo de reação. Foram utilizadas amostras de polpa kraft branqueada industriais e polpas oxidadas com ozônio (O_3), periodato de sódio (NaIO_4) e NaIO_4 /clorito de sódio (NaClO_2). A análise por espectroscopia FT-IR também foi investigada como uma ferramenta qualitativa para caracterização das amostras de polpa de celulose empregadas. Excelente correlação ($r = 0,9956$) foi observada entre os teores de grupos carboxílicos obtidos pelos métodos da titulação potenciométrica direta e TAPPI (T 237 om-93), contudo, os resultados encontrados para o método de titulação potenciométrica foram, em média, 22% maiores que os detectados no método TAPPI. A titulação potenciométrica mostrou ser o método mais viável, considerando-se a facilidade de execução, tempo de análise, custo de reagentes e precisão dos resultados. O método de oximação foi inadequado para análise quantitativa de grupos carbonílicos em polpa kraft branqueada, sendo os melhores resultados alcançados em pH 5, 48 h de reação sob agitação, e concentração de 0,1 mol de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ /2 g de polpa. As amostras oxidadas com periodato de sódio foram mais reativas frente à oximação, em relação às amostras de polpa oxidada com ozônio, em função

da natureza das carbonilas formadas. A espectroscopia no infravermelho não se mostrou uma ferramenta útil na determinação de grupos carbonílicos em amostras de celulose branqueada comercial. A identificação do grupo carbonílico no espectro no infravermelho de amostras oxidadas com NaIO_4 foi mais difícil em comparação às amostras oxidadas com O_3 . Observa-se, pelos resultados que o método de oxidação não deve ser utilizado na determinação do teor de grupos carbonílicos; já o método de titulação potenciométrica direta mostrou-se uma técnica promissora na determinação quantitativa de grupos carboxílicos em amostras de polpa kraft branqueada.

ABSTRACT

CAZAL, Cristiane de Melo, M.S., Universidade Federal de Viçosa, July 2006. **Methods of carboxyl and carbonyl groups quantification in pulp of bleached kraft cellulose.** Adviser: Célia Regina Álvares Maltha. Co-Advisers: Luiz Cláudio Almeida Barbosa and Jorge Luiz Colodette.

Bleached pulp quality is evaluated by many parameters but brightness is by for one of the most significant ones. However, exposure of bleached pulp to light, heat, humidity, chemicals and oxygen can causes darkening or yellowing of the pulp, a process also known as brightness reversion. The reasons why brightness reversion occur are not yet well defined. Carbonyl and carboxyl groups present in pulp may contribute to the yellowing processes. Thus, the quantitative determination of these groups is important to evaluate the quality of bleached pulp. This work aimed at evaluating different methods for carbonyl and carboxyl groups determination in bleached kraft pulp. Carboxyl groups were measured by new methodology using the direct potentiometric titration, where the method TAPPI (T 237 om-93) was used for validation of developed method. Carbonyl groups determination carbonyl groups was made by the oximation and copper number (TAPPI T 430 om-94) methods. In the oximation method the conditions for pulp oximation reaction were optimized, including pH, hydroxylamine hydrochloride ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) concentration and reaction time. Pulp samples of kraft bleached industrial and oxidized with ozone (O_3), sodium periodate (NaIO_4) and $\text{NaIO}_4/\text{sodium chlorite}$ (NaClO_2) were used. The analysis for FT-IR spectroscopy was also investigated as a qualitative tool for characterization of samples of cellulose pulp bleached industrial and oxidized with O_3 and $\text{NaIO}_4/\text{NaClO}_2$. Excellent correlation ($r = 0.9956$) was observed between the adapted potentiometric titration and TAPPI T 237 om-93 methods; however, the results found for the potentiometric titration method were 22% larger than found them in the TAPPI method. The potentiometric titration was elected the most viable considering execution easiness, analysis time, reagents cost and accuracy. The oximation method was not showed adequate for quantitative analysis of carbonyl groups in bleached kraft pulp. The optimal conditions for oximation reaction were pH 5.0, 48 h of reaction under agitation and 0.1 mol of $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/2$ g of pulp. Pulp oxidized with sodium periodate (NaIO_4) were more reactive towards oximation than pulp oxidized with ozone, due the nature of formed carbonyl. The FT-IR spectroscopy was not showed an useful qualitative tool for determination of carbonyl groups in cellulose bleached commercial. The identification of carbonyl groups in the infrared spectrum of samples oxidized with NaIO_4 was more difficult in relation to the samples oxidized with O_3 . Taken together, the results showed that the oximation method should not be used for determination of carboxyl groups content; although,

the direct potentiometric titration method showed a promising technique for quantitative determination of carboxyl groups in bleached kraft pulp samples.

I. Introdução Geral

De acordo com informações da Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA), o setor nacional de celulose e papel apresentou, em 2005, excelentes resultados (Quadro 1). A produção brasileira de celulose alcançou 10,3 milhões de toneladas e a de papel 8,6 milhões de toneladas, registrando um crescimento superior ao de 2004, que foi de 7,6% e 1,7%, respectivamente.

Quadro 1 - Desempenho da produção brasileira de celulose e papel

Celulose	Em 1000 toneladas		
	2004	2005	Var. %
Produção	9.620	10.352	7,6
Importação	323	310	-4,1
Exportação	4.889	5.541	13,3
Consumo aparente	5.054	5.121	1,3

Papel	Em 1000 toneladas		
	2004	2005	Var. %
Produção	8.452	8.597	1,7
Importação	735	770	4,9
Exportação	1.853	2.039	10,0
Consumo aparente	7.333	7.328	-0,1
Consumo per capita (Kg/hab.)	40,0	39,5	

O setor de celulose e papel apresentou ao governo brasileiro seu Programa de Investimento para o período de 2003 a 2012 (Quadro 2), que foi estimado no valor de US\$ 14,4 bilhões, a fim de ampliar sua capacidade produtiva e, assim, aumentar as exportações e criar novas oportunidades de trabalho. Nos últimos 10 anos, nossas indústrias aplicaram US\$ 12 bilhões na ampliação de sua capacidade. Esse investimento possibilitou ao setor quase que triplicar suas exportações, que, na última década, era de cerca de US\$ 1 bilhão, atingindo, em 2005, a US\$ 3,4 bilhões.

Quadro 2 - Programa de investimento da indústria de celulose e papel no período de 2003 - 2012

	2003	2012	Acréscimo	
Madeira				
-Área reflorestada (milhões ha)	1,5	2,6	73%	
Produção (milhões t)				
-Celulose	9,1	14,5	59%	
-Papel	7,8	13,4	72%	
Exportação (milhões t)				
-Celulose	4,5	7,4	64%	
-Papel	1,7	2,0	18%	
Exportação (US\$ bilhões)				
-Celulose/papel	2,8	4,3	54%	
	Celulose	Papel	Madeira	TOTAL
Investimentos totais (US\$ bilhões)	7,3	5,2	1,9	14,4
Saldo comercial (US\$ bilhões)	21,5	8,9	-	30,4
Geração adicional de impostos no complexo (US\$ bilhões em 2002)				7,1
Geração de novos empregos no complexo (mil empregos)				60,7
Novos projetos/intenções de investimento (US\$ bilhões)	7,4	2,2	1,6	11,2

A madeira de eucalipto é a matéria-prima mais utilizada para a produção de polpa celulósica nos países do sul e oeste da Europa (entre eles Portugal e Espanha), Brasil e outros países do mundo (MARTINEZ ÍÑIGO et al., 2000). No Brasil, as espécies de eucalipto mais empregadas são *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*, espécies de melhor adaptação ao clima do Brasil (BARROS e COMERFORD, 2002). A única espécie nativa de conífera utilizada é o Pinheiro do Paraná (*Araucaria angustifolia*), que é empregada em pequena escala na fabricação de pasta celulósica, principalmente pasta mecânica.

Para a produção da pasta celulósica é necessário que a madeira passe por um processo denominado polpação, que consiste na transformação da madeira em massa de fibras individualizadas. Essas fibras podem ser separadas quimicamente e, ou, mecanicamente.

No Brasil, o processo de produção de polpa química mais difundido é o kraft. Na polpação kraft é possível remover grande parte da lignina que há na madeira. Entretanto, a polpa resultante contém restos de lignina e outros produtos de reação que dão uma cor escura à polpa, e, conseqüentemente, ao papel. No entanto, para a produção de papéis mais nobres de maior alvura, é necessário o clareamento dessa polpa, que é obtido com o branqueamento.

A principal finalidade do branqueamento da polpa celulósica é obter uma polpa de alvura adequada para atender às exigências de mercado, através da remoção ou modificação de alguns componentes da polpa não-branqueada, incluindo, principalmente, a lignina e os seus produtos degradados, os ácidos hexenurônicos, os extrativos e íons metálicos. O branqueamento deve ser realizado, preferencialmente, com um mínimo de degradação da polpa por perda de viscosidade e, ou, rendimento, de consumo de produtos químicos, de formação de grupos carbonilas e carboxilas, bem como de impacto ao meio ambiente. Portanto, no processo de branqueamento, seja ele convencional, ECF “elemental chlorine free” seja TCF “total chlorine free”, exige-se um conjunto de características, mas é necessário principalmente produzir polpas de alvura aceitável no mercado (COSTA et al., 2003).

Um dos principais parâmetros de controle de qualidade no processo de branqueamento que se encontra intimamente relacionado à alvura da polpa kraft branqueada é a estabilidade da alvura. O fator de reflectância no azul (*Alvura ISO*) é usado para avaliar a qualidade óptica da pasta após o branqueamento.

A exposição da polpa branqueada a fatores externos como luz, calor, umidade, produtos químicos e oxigênio pode provocar o seu escurecimento ou amarelecimento, conhecido como reversão de alvura. O problema da reversão de alvura é antigo e, na maioria das situações, as causas do problema não têm sido inteiramente determinadas, o que dificulta a implementação de soluções definitivas.

Polpas branqueadas podem ainda conter grupos funcionais que podem originar grupos cromóforos, responsáveis pelo escurecimento da polpa. A estabilidade da alvura pode depender principalmente desses grupos residuais, que podem se originar de ácidos hexenurônicos (AHex's), lignina residual, carboidratos oxidados, extrativos e metais de transição (COSTA et al., 2003).

A intensidade da reversão depende de fatores ambientais e da natureza química da polpa. O processo de reversão de alvura pode ser influenciado pelos seguintes fatores: matéria-prima (tipo de fibra, idade, taxa de crescimento, localização, lavagem, condições e tempo de estocagem), processo de fabricação (tipo de processo, parâmetros de processo, seqüência de branqueamento, água e íons metálicos), estocagem (luz, oxigênio, circulação de ar, calor, umidade, poluentes e tempo) (FORSSKÄHL et al., 2000).

Gellerstedt et al., (2003) relatam que nem os ácidos hexenurônicos presentes nas xilanas, nem as estruturas oxidadas tipo não ligninas (carboxilas e carbonilas na celulose) contribuem, na sua origem, para a cor da polpa. Entretanto, significativa mudança pode ser observada no conteúdo desses componentes durante o envelhecimento, sendo essas mudanças talvez responsáveis pela reversão de alvura.

Os carboidratos da polpa sofrem reações típicas de oxidação e de hidrólise em condições extremas de pH e temperatura, na presença de reagentes de branqueamento. O grupo terminal aldeídico e os grupos hidroxilas da cadeia de carboidratos são atacados em meio oxidativo, formando carboxilas e carbonilas, respectivamente. Os grupos carbonilas são considerados responsáveis pela reversão de alvura da polpa quando exposta ao calor e a luz. Já os grupos carboxilas causam reversão quando a polpa é exposta ao calor (DE LA CHAPELLE et al., 1999). Contudo, o efeito do grupo funcional específico sobre a estabilidade de alvura, seja carboxila, seja carbonila (cetona ou aldeído), ainda não é bem conhecido (CHIRAT et al., 1999).

Segundo Eiras et al. (2003), o perfil de reversão de alvura da polpa nas seqüências de branqueamento indica uma tendência de diminuição nos estágios alcalinos contendo peróxidos e de crescimento nos estágios ácidos contendo dióxido de cloro e, ou, cloro, sendo esta tendência acompanhada diretamente pelo conteúdo de grupos carbonilas da polpa.

A oxidação de grupos funcionais na celulose tem sido descrita como a principal causa de perda de resistência da polpa, parâmetro de grande importância na qualidade de tecidos e outros materiais celulósicos. A indução dos processos de amarelecimento pela exposição da polpa a luz e calor também está relacionada com a ocorrência de reações de oxidação (RÖHRLING et al., 2002).

Na formação do papel, portanto, os grupos carboxilas são considerados sítios de retenção dos aditivos catiônicos na interface sólido/líquido, um requisito importante para as interações entre as fibras e os componentes de acabamento do papel, essenciais para melhoria do processo e propriedades do produto. A compreensão das condições de formação, vantagens e desvantagens de se manterem os grupos oxidados no papel acabado pode ser alcançada pela quantificação acurada desses grupos.

Para a determinação do conteúdo de grupos carboxílicos de polpa celulósica, vários métodos foram desenvolvidos, dentre eles a titulação alcalimétrica (SAMUELSON e WENNEERBLUM, 1954; SAMUELSON, 1963); método do cálcio trocável (SOBUE e OKUBO, 1956); método de titulação iodométrica (NABAR e PADMANABHAN, 1950); método da evolução do CO₂ (YACKEL e KENYON, 1942); método do azul de metileno (DAVIDSON, 1948); método ¹³C CP/MAS NMR (KUMAR e YANG, 1999); e método

TAPPI (T 237 om-93, 2000). As titulações potenciométricas (DUONG et al., 1994; STENIUS e LAINE, 1994; LINDGREN, 2000; FRAS et al., 2005), condutimétrica (BUCHERT et al., 2001; FRAS et al., 2005) e complexométrica (FRAS et al., 2004) também foram descritas para a determinação do conteúdo total de grupos ácidos na celulose.

Dentre todos estes métodos, os mais utilizados são o azul de metileno e os das titulações potenciométrica e condutimétrica. O método do azul de metileno é limitado, pois os cátions do corante azul de metileno interagem também com grupos hidroxilas, diminuindo a concentração desses cátions em solução e, assim, contribuindo para erro da análise. O método de titulação potenciométrica descrito na literatura é bastante preciso; porém, trata-se de titulações muito demoradas. No método da titulação condutimétrica, a determinação do ponto de equivalência para pequenas quantidades de ácido fraco é pouco precisa.

A determinação quantitativa de grupos carbonilas em celulose tem sido uma tarefa muito difícil, uma vez que exige técnicas bastante sensíveis para identificação, já que estes grupos estão presentes em pequenas quantidades na celulose ($\mu\text{mol/g}$ de celulose) (RÖHRLING et al., 2002). Técnicas de análise instrumental direta como espectroscopia no Infravermelho, Raman, UV-visível e RMN, não são apropriadas para detectar com precisão quantidades nessa dimensão. Portanto, é necessário realizar a derivatização dos grupos carbonilas para a determinação indireta destes através das técnicas de espectroscopia tradicionais (RÖHRLING et al., 2002).

As reações de adição nucleofílica a grupos carbonila, por exemplo a reação com hidroxilamina para gerar oximas (reação de oximação) e a reação com cianeto de sódio, são metodologias utilizadas no estudo de quantificação de grupos carbonilas (LEWIN e EPSTEIN, 1962). O método do número de cobre é também aplicado à análise quantitativa dos grupos carbonilas presentes na celulose (HALWARD e SANCHEZ, 1975).

Um método promissor na investigação de grupos carbonilas foi desenvolvido por RÖHRLING et al., (2002), utilizando-se a cromatografia por permeação em gel (GPC), acoplada ao detector de fluorescência, um sistema de detecção altamente sensível, que informa sobre a relação quantitativa entre o conteúdo de grupos carbonilas e a massa molecular do material celulósico. Nesta técnica utiliza-se um ligante seletivo e fluorescente, o ácido carbazol-9-carboxílico [2-(2-aminoxi-etoxy)etoxy]amida, comumente denominado CCOA, que reage quantitativamente com grupos cetona e aldeídos e exibe máxima emissão fluorescente. O uso do ligante fluorescente mostrou-se apropriado para a determinação acurada de grupos carbonilas em materiais celulósicos, quando se combina a técnica da cromatografia de permeação em gel acoplada ao detector de luz laser fluorescente.

Os resultados obtidos com os métodos de análise ora descritos permitiram medidas

quantitativas com aceitável grau de reprodutibilidade. Entretanto, pouco se tem descrito até o momento sobre um estudo comparativo de diferentes métodos de análise para um mesmo material.

Portanto, são apresentados nesse trabalho a discussão e comparação de diferentes métodos para determinação de grupos carbonílicos e carboxílicos em polpa de celulose kraft branqueada, na tentativa de relacionar as principais vantagens e desvantagens de cada um deles. Propõe-se o desenvolvimento de uma metodologia, que seja mais fácil, rápida e mais precisa para a determinação quantitativa de grupos carboxílicos em polpas de celulose kraft branqueada, utilizando a titulação potenciométrica, tendo o método TAPPI (T 237 om-93) como metodologia utilizada para validação do método desenvolvido. Adicionalmente, é apresentado nesse trabalho o estudo da otimização das condições da reação de oximação de polpas de celulose, utilizando o método TAPPI como referência para a comparação dos resultados, de forma a estabelecer uma correlação entre as duas metodologias. A análise das polpas por meio da espectroscopia FT-IR também foi investigada como uma ferramenta qualitativa para caracterizar as amostras de polpa de celulose branqueada comerciais e oxidadas.

1.1 Referências

BARROS, N. F.; COMERFORD, N. B. Sustentabilidade da produção de florestas plantadas na região tropical. In: Tópicos em Ciência do Solo. II, p 487, 2002.

BUCHERT, J.; TENKANEM, M.; TAMMINEN, T. Characterization of carboxylic acids during kraft and super batch pulping. TAPPI J. Peer Reviewed Paper. 84, p 1, 2001.

CHIRAT, C.; DE LA CHAPELLE. Heat and light-induced brightness reversion of bleached chemical pulps. J. Pulp Paper Sci. 25, p 201, 1999.

COSTA, M. M. ; OLIVEIRA, M. J.; SANTOS, C. A.; FILHO, C. L. Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpas Kraft branqueada de *Eucalyptus spp.* In: Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, Anais, Viçosa, MG, 2003.

DAVIDSON, G. F. The acidic properties of cotton cellulose and derived oxycelulloses. Part II. The absorption of methylene blue. J. Textile Inst. 39, p 65, 1948.

DE LA CHAPELLE, V.; CHIRAT , C.; GARNIER, N.; MARY, G. Proc. CTP Fórum. Associate Members. 4, p 11 ,1999.

DUONG, T. D.; HOANG, M.; NGUYEN, K. L. Extension of Donnan theory to predict calcium ion exchange on phenolic hydroxyl sites of unbleached kraft fibers. J. Colloid Interface Sci. 276, p 6, 2004.

EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L.; LIMA, M. M.; ARAÚJO, G. T.; KEULLER, L. M. Causas principais da instabilidade de alvura de polpas Kraft de eucalipto. In: Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, Anais, Viçosa, MG, 2003.

FORSSKÄHL. Papermaking science and technology. In: GULLICHEN, J.; PAULAPURO, H (Eds). Book 3: Forest products chemistry. Helsinki: Fapet Oy. p 350. 2000.

FRAS, L.; JOHANSSON, L.; STENIUS, P.; LAINE, J.; STANA-KLEINSCHEK, K.; RIBITSCH, V. Analysis of the oxidation of cellulose fibres by titration and XPS. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 260, p 101, 2005.

FRAS, L.; STANA-KLEINSCHEK, K.; RIBITSCH, V., SFILIGOJ-SMOLE, M.; KREZE, T. Quantitative determination of carboxyl groups in cellulose polymers utilizing their ion exchange capacity and using a complexometric titration. Mat Res Innovat. 8, p 145, 2004.

GELLERSTEDT, G.; DAHLMAN, O. Recent hypotheses for brightness reversion of hardwood pulps. In: Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, Anais, Viçosa, 2003.

HALWRD, A.; SANCHEZ, C. Métodos de Ensaio nas Indústrias de Celulose e Papel. p 149, 1975.

LEWIN, M.; EPSTEIN, J. Functional groups and degradation of cotton oxidized by hypochlorite. J. Polym. Sci. 58, 1023, 1962.

LINDGREN, J. Experimental studies of the acid/base properties and metal ion affinities of wood fibres. Tese (Doctor in Inorganic Chemistry)-Umeå University. 2000.

MARTÍNEZ-ÍÑIGO, M. J.; GUTIERREZ, A.; DEL-RIO, L. J. C.; MARTÍNEZ, A. T. J. *Biotechnology*. 86, p 119, 2000.

NABAR, G. M.; PADMANABHAN, C. V. Estimation of COOH groups in cellulose materials. *Proc. Indian Acad. Sci.* 31A, p 371, 1950.

RÖHRLING, R.; POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; LANGE, T.; BORGARDS, A.; SIXTA, H.; KOSMA, P. A novel method the determination of carbonyl groups in celluloses by fluorescence labeling. 2. Validation and applications. *Biomacromolecules*. 3, p 969, 2002.

RÖHRLING, R.; POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; LANGE, T.; EBNER, G.; SIXTA, H.; KOSMA, P. A novel method the determination of carbonyl groups in celluloses by fluorescence labeling. 1. Method development. *Biomacromolecules*. 3, p 959, 2002.

SAMUELSON, O.; WENNEERBLOM, A. Degradation of cellulose by alkali cooking. I. Formation of carboxyl groups. *Svensk Papperstidn.* 57, p 827, 1954.

SAMUELSON, O. Determination of carboxylic groups. In: WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.N.; WOLFROM, M.L. (Eds.), *Methods in Carbohydrate Chemistry*, vol. III. Academic Press, New York. p. 31, 1963.

SOBUE, H.; OKUBO, M. Determination of carboxyl group in cellulosic materials with the dynamic ion-exchange method. *TAPPI*. 39, p 415, 1956.

STENIUS, P.; LAINE, J. Studies of cellulose surfaces by titration and ESCA. *Appl. Surf. Sci.* 75, p 213, 1994.

TAPPI, T 237 om-93, Carboxyl content of pulp, 2000.

YACKEL, E. C.; KENYON, W. O. Oxidation of cellulose by nitrogen dioxide. *J. Amer. Chem. Soc.* 64, p 121, 1942.

II. Capítulo 1

Revisão - Métodos de determinação de grupos carboxílicos e carbonílicos em polpa de celulose

1. Introdução

A polpa branqueada é constituída praticamente de celulose e hemicelulose. A celulose é um polímero linear, formado exclusivamente de unidades β -D-anidro glicopirranose unidas por ligações éter do tipo (1-4). Possui uma estrutura organizada e parcialmente cristalina (Figura 1).

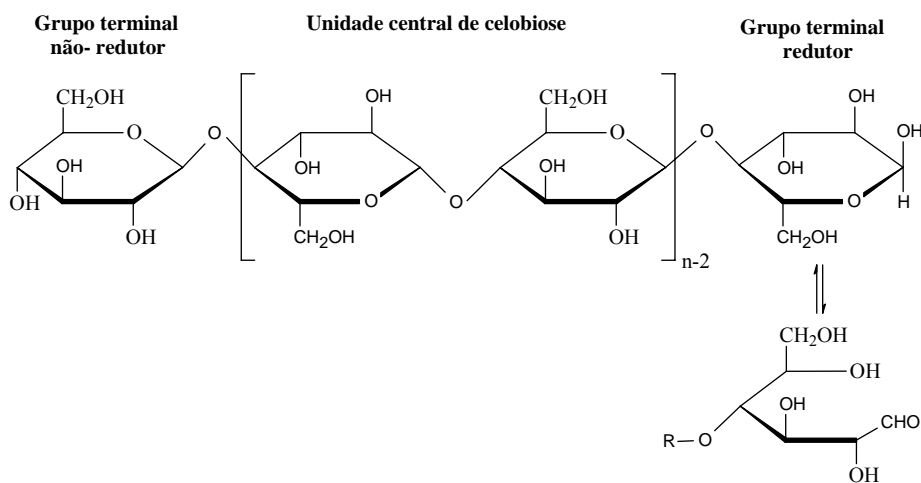


Figura 1 - Estrutura da celulose, segundo Krässig, 1993.

As hemiceluloses são polissacarídeos de baixo grau de polimerização (~ 200), constituídos por diferentes açúcares (D-glicose, D-manose, D-galactose, D-xilose, L-arabinose, L-raminose, L-fucose) e ácidos (acético, 4-O-metilglicourônico, D-galactourônicos e D-glicourônico), com estrutura ramificada e amorfa. A maior parte dos ácidos 4-O-metilglicourônicos é convertida em ácidos hexenurônicos durante a polpação Kraft (Figura 2) (BUCHERT et al., 2001, LAINE et al., 1996). Os ácidos D-galactourônicos e D-glicourônicos são praticamente eliminados da polpa durante o processo de produção da polpa celulósica (SJÖSTRÖM et al., 1989).

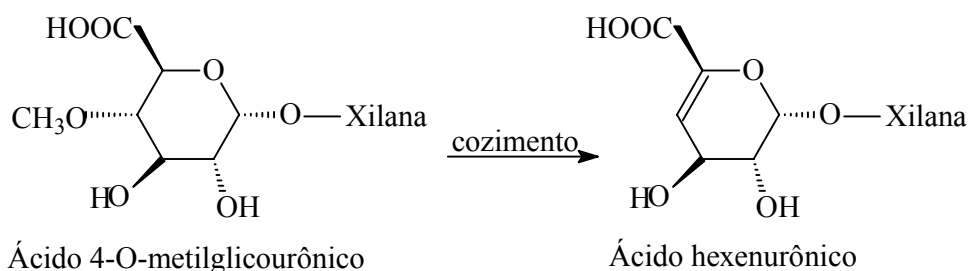


Figura 2 - Conversão do ácido 4-O-metilglicourônico em ácido hexenurônico.

A celulose é o componente mais estável da polpa sob condições moderadas de temperatura e de radiação (FORSSKÄHL, 2000). Entretanto, a celulose é sensível ao pH do meio e as condições oxidativas. Alguns agentes de branqueamento podem levar à formação de grupos oxidados na celulose e nas hemiceluloses, como os grupos carbonilas e carboxilas.

Os grupos oxidados na celulose são os principais responsáveis pela perda de resistência do papel e indução dos processos de amarelecimento da polpa, fenômeno este conhecido como reversão de alvura. Assim, a determinação quantitativa destes grupos pode se tornar importante ferramenta para avaliar a qualidade da polpa branqueada e o potencial de indução ao seu amarelecimento.

Os principais métodos descritos na literatura para determinação de grupos carbonílicos e carboxílicos, com as respectivas referências, estão resumidos nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Métodos de determinação de grupos carbonílicos com as respectivas referências

Métodos de determinação de grupos carbonílicos	Referências
Oximação	ROCHAS et al., 1960; NEIMO e SIHTOLA et al., 1963; GREEN et al., 1963; KIM e KUGA ,2001; VICINI et al., 2004; PRINCI et al., 2006
TAPPI (número de cobre)	T 430 om-94; UNRUH KENYON, 1942; RAPSON e HAKIM et al., 1957; HALWARD e SANCHEZ, 1975; NEVELL e UPTON, 1976; NEVELL e NUGAWELA, 1987; MOTELEB e AKABAWY, 1999; GHOSH e DAS, 2000; COSTA et al., 2003
Cianeto de sódio e clorito de sódio	LEWIN et al.,1962
Determinação de aldeídos por 2,3,5 trifenil-2H-cloritetrazólio (TTC)	OBOLENSKAYA et al., 1991; EVTUGUIN et al., 1995
Cromatografia por permeação em gel (GPC) acoplada ao detector de fluorescência	RÖHRLING et al.,2002a,b; POTTHAST et al., 2005; SAARIAHO, 2005
Colorimetria	ALBERTSSOM e SAMUELSON, 1962
Método do boroidreto de sódio	LINDBERG e THEANDER, 1954; STROLE, 1956; GREEN et al., 1963
Espectroscopia de FT-IR	VICINI et al., 2004; ŁOJEWSKA et al., 2005; AIMIN et al., 2005; PRINCI et al, 2006

Tabela 2 - Métodos de determinação de grupos carboxílicos com as respectivas referências

Métodos de determinação de grupos carboxílicos	Referências
Método do azul de metileno	NABAR e PADMANABHAN, 1949; LEWIN et al 1962; SAMUELSON, 1963; DAVIDSON et al., 1948a,b; FRAS et al., 2002; FRAS et al., 2004
TAPPI	T 237 om-93; EVTUGUIN et al., 1995; COSTA et al., 2003
Método ^{13}C CP/MAS NMR	KUMAR e YANG, 1999
Titulação potenciométrica	KATZ et al., 1984; LAINE et al., 1994; STENIUS e LAINE et al., 1994; LAINE et al., 1996; LINDGREN, 2000; DUONG et al., 2004; DUONG et al., 2005; FRAS et al., 2005
Titulação complexométrica	FRAS et al., 2002; FRAS et al., 2004
Titulação condutimétrica	KATZ et al., 1984; BUCHERT et al., 1997; BUCHERT et al., 2001; LINDGREN, 2000; GÄRTNER e GELLERSTEDT, 2000; CHAI et al., 2003; FRAS et al., 2005
Titulação alcalimétrica	DAVIDSON et al., 1948b; NABAR e PADMANABHAN, 1949; SAMUELSON, 1963; SAMUELSON e WENNEERBLUM, 1954
Método do acetato de cálcio	YACKEL e KENYON, 1942; DAVIDSON et al., 1948b; SOBUE e OKUBO, 1956; KUMAR e YANG, 1999
Método do cálcio trocável	SOBUE e OKUBO, 1956; SAMUELSON, 1963
Titulação iodométrica	LUDTKE, 1935; NABAR e PADMANABHAN, 1949

Neste trabalho são apresentadas a discussão e comparação de diferentes métodos para determinação de grupos carbonílicos e carboxílicos em polpa de celulose kraft branqueada, relacionando as principais vantagens e desvantagens de cada um deles.

2. Métodos de determinação de grupos carbonílicos

2.1 Método de determinação de grupos carbonílicos por oximação

Este método, primeiramente proposto por Purves e Gladding em 1943, consiste em tratar a celulose oxidada, usualmente denominada oxixelulose, com sal de hidroxilamina (geralmente cloreto). A reação ocorre conforme a equação apresentada na Figura 3.

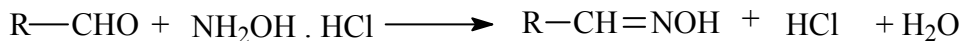


Figura 3 - Equação da reação do cloridrato de hidroxilamina com oxixelulose.

Inicialmente, a reação era realizada em pH variando de 3,5 a 5,0, sendo monitorada pela formação de ácido clorídrico. Assim, a quantidade de grupos carbonilas podia ser determinada através da quantidade de hidróxido de sódio necessária para restabelecer o pH inicial. Porém, trata-se de um método de pouca precisão, em virtude do meio tamponante originado na mistura reacional.

Posteriormente, o método foi modificado, ou seja, a reação de oximação passou a ser realizada em sistema tamponado (pH 6,8) e com utilização de excesso de hidroxilamina (Figura 4) (CYROT (1957) e WENNEROLOM (1961), citados por Neimo e Sihtola (1963)). O excesso de hidroxilamina era removido após o término da reação, e o produto (oxima), subsequentemente, determinado pelo método Kjeldahl.

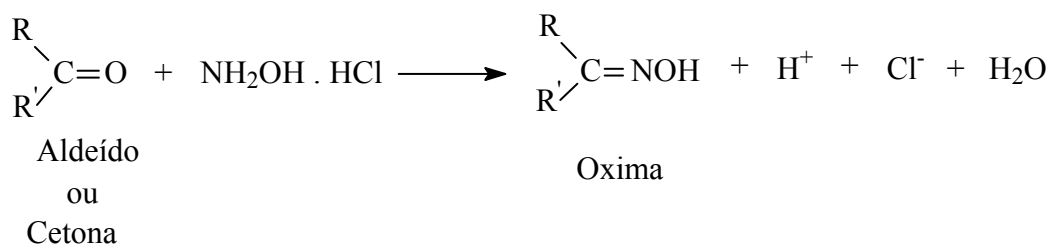


Figura 4 - Equação da reação do cloridrato de hidroxilamina com grupos carbonilas.

Uma limitação desse método, relativa à natureza do material a ser analisado, é a presença de grupos carboxilas e lactonas, que reagem com o cloridrato de hidroxilamina levando à formação de sais de hidroxiamônio e ácidos hidroxâmicos, respectivamente (Figura 5).

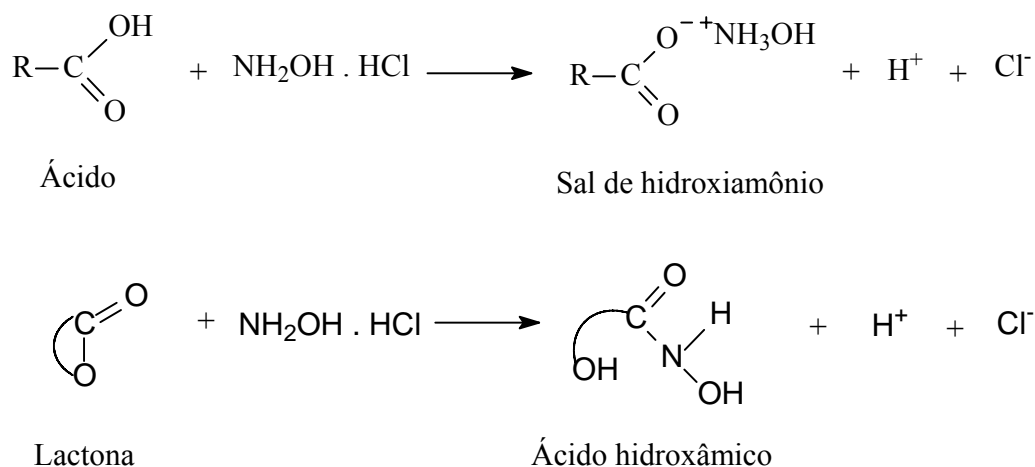


Figura 5 - Equação da reação do cloridrato de hidroxilamina com grupos carboxilas e lactonas.

Em 1960, um grupo de pesquisadores franceses propôs um método para eliminação da interferência dos grupos carboxilas na determinação de carbonilas na celulose. Nesse método, a polpa celulósica é tratada com solução aquosa de cloridrato de hidroxilamina, sendo o pH ajustado em 5,0 - 5,1, pela adição de hidróxido de sódio. Segundo Rochas et al., 1960, sob essas condições, os grupos carbonilas e carboxilas são convertidos em oximas e sais de hidroxiamônio, respectivamente, e a quantidade total de nitrogênio ligado era determinada pelo método de Kjeldahl. Outra porção da polpa oximada é tratada com ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹, à temperatura ambiente, por 15 minutos, de acordo com Rochas et al., (1960). Nesse caso, os cátions hidroxilamônio eram completamente trocados por prótons (reação do íon-trocador). O ácido não deveria exercer qualquer influência sobre as oximas, que eram subseqüentemente determinadas de acordo com o método de Kjeldahl.

Diante da dificuldade de realização da análise, bem como da reprodutibilidade dos resultados, surgiu, em 1963, uma proposta de modificação do procedimento ora descrito, fundamentada na argumentação de que a reação com os grupos carboxílicos não é quantitativa e que o ácido clorídrico não é específico, ou seja, poderia reagir também com as oximas (NEIMO e SIHTOLA, 1963).

Neimo et al., 1963 constataram que a reação do íon-trocador com os grupos carboxílicos é de primeira ordem e em 30 minutos a troca é satisfatória. Porém, com os grupos carbonílicos a reação é de segunda ordem e, após 15 minutos de tratamento, ocorre decomposição de 10 - 20 % das oximas.

Então, uma modificação no método foi feita envolvendo um prolongado tratamento com HCl 0,1 mol L⁻¹ à temperatura constante (25 °C). O conteúdo de nitrogênio do produto era determinado após dois ou, preferencialmente, vários tratamentos variando a duração, sendo o menor tempo de tratamento de 25 a 30 min. O conteúdo de nitrogênio era extrapolado para o tempo $t = 0$, tendo-se, então, o conteúdo de oxima inicial dos grupos carbonílicos presentes na polpa. O nitrogênio das oximas pode ser determinado pelo método de Kjeldahl ou por análise elementar (CHN).

Na prática, este método se limita à utilização em materiais com elevado teor de grupos carbonílicos. Outros fatores que se contrapõem à reação de oximação é o longo tempo de reação e a natureza reversível da reação, que também requer o uso de hidroxilamina em excesso.

Apesar da reprodutibilidade limitada do método de oximação, este tem sido um dos mais utilizados para determinação do conteúdo de grupos carbonílicos em materiais celulósicos (VICINI et al., 2004; PRINCI et al., 2006; KIM et al., 2001).

2.2 Método de determinação de grupos carbonílicos por número de cobre

Este método, descrito na norma TAPPI T430 om-94, é definido como sendo a massa de cobre, na forma de óxido de cobre (Cu_2O), oriundo da redução do sulfato de cobre (CuSO_4) por 100 g de celulose seca.

Pelo número de cobre podem-se avaliar a perda de qualidade da celulose e estimar a quantidade de grupos redutores. É também aplicável à determinação de outros parâmetros que ocasionam mudanças decorrentes da deterioração da celulose, podendo ser considerado um fator de medida indireta.

Inicialmente, é feita a determinação de cinzas na amostra para se conhecer o teor de material inorgânico na polpa.

À uma amostra de polpa celulósica são adicionadas soluções de sulfato de cobre (CuSO_4) e de carbonato (Na_2CO_3)-bicarbonato (NaHCO_3), sendo a mistura mantida sob aquecimento ($100\text{ }^\circ\text{C}$) por três horas. Após filtração e lavagem com solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3), as fibras são transferidas para um béquer, onde se adiciona solução do ácido molibdofosfórico. A mistura é novamente filtrada e lavada com água até remoção da cor azul. O filtrado é diluído com água e titulado com solução padronizada de permanganato de potássio (KMnO_4).

O resultado do número de cobre da polpa pode ser calculado pela equação:

$$\text{Número de cobre} = \frac{6,36 \times (A - B) \times N}{W}$$

em que: A = volume (mL) de KMnO_4 para titular o filtrado contendo a amostra;

B = volume (mL) de KMnO_4 para titular o filtrado contendo o branco;

N = concentração da solução KMnO_4 ; e

W = massa da amostra absolutamente seca, menos o peso das cinzas quando estas estiverem presentes em quantidades significantes.

Este método não deve ser usado em papéis obtidos de polpas mecânicas e químicas não branqueadas. Polpas que contenham aditivos como sulfito de cálcio, sulfito de zinco, resina melanínica ou outro material não fibroso redutor de cobre podem ser analisadas por este método somente se o poder redutor do material for conhecido (TAPPI, T 430 om-94). Além disso, a relação estequiométrica entre o número de cobre e o conteúdo de grupos carbonílicos não é exata. A vantagem desse método é ele que dispensa a utilização de equipamentos sofisticados.

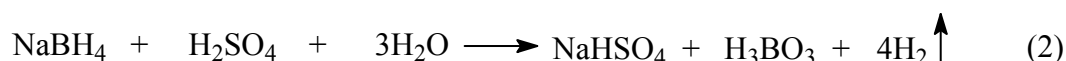
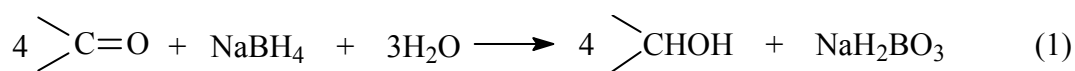
2.3 Métodos de determinação de grupos carbonílicos por cianeto de sódio

Este método consiste em tratar a polpa celulósica com cianeto de sódio (NaCN) e ácido acético (CH₃COOH) em pH 9-10, sendo a reação mantida sob agitação por 18 h. Após este tempo é feita a filtração da mistura, e uma solução contendo o filtrado, hidróxido de sódio e iodeto de potássio é titulada com solução nitrato de prata, para a determinação do conteúdo de grupos aldeídos e cetonas. Em seguida, a polpa é tratada com solução de NaClO₂ para oxidação dos grupos aldeídos. Novamente são determinados os grupos carbonilas pelo método do cianeto de sódio, cujo resultado expressa apenas o teor de carbonilas cetônicas, já que os grupos aldeídos foram anteriormente oxidados com NaClO₂ (LEWIN e EPSTEIN, 1962)

O método tem reprodutibilidade satisfatória, embora seja trabalhoso e demorado, e ainda envolve a utilização de cianeto de sódio (NaCN), um reagente de alta toxicidade (VOGEL, 1981).

2.4 Método de determinação de grupos carbonílicos por boroidreto de sódio

Este método, desenvolvido por Lindberg e Misiorny (1952), consiste em tratar a polpa de celulose com excesso de solução de boroidreto de sódio (NaBH₄). Os grupos carbonílicos (cetonas e aldeídos) presentes na polpa são reduzidos pelo NaBH₄ em meio alcalino (Equação 1). O excesso de boroidreto de sódio se decompõe pela adição de solução diluída de ácido sulfúrico (Equação 2). O volume de hidrogênio liberado é medido volumetricamente. O mesmo experimento é repetido sem a polpa (branco) para quantificação do hidrogênio produzido, e o conteúdo total de grupos carbonílicos é determinado pela diferença entre o volume de hidrogênio liberado com e sem a amostra de polpa.



Este método é limitado para polpas que contenham baixo teor de grupos carbonílicos (GREEN, 1963).

2.5 Método de determinação de aldeídos por 2,3,5 trifenil-2H-cloritetrazólio (TTC)

Também conhecido como método de Sabolks (OBOLENSKAYA et al., 1991), fundamenta-se na capacidade de o grupo aldeído reduzir o reagente 2,3,5 trifenil-2H-cloritetrazólio (TTC), levando à formação de um corante vermelho, denominado *formazan*, que pode ser determinado por espectrofotometria no UV-visível (Figura 6).

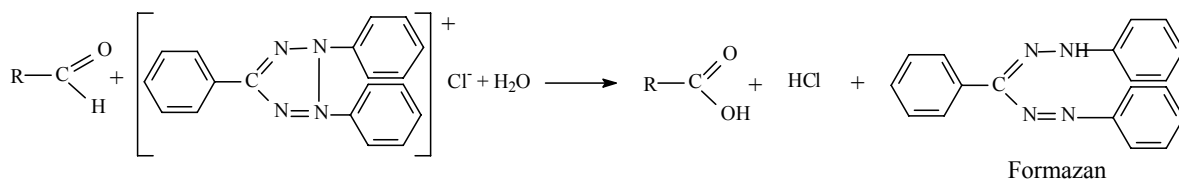


Figura 6 - Equação da reação de grupos aldeídos com 2,3,5 trifenil-2H-cloritetrazólio (TTC).

O procedimento consiste na reação da polpa celulósica desfibrada com soluções aquosas de hidróxido de potássio e de TCC. A mistura é aquecida em banho de água fervente até que persista uma cor vermelha. Após resfriamento, a mistura é filtrada, transferida para um balão volumétrico e lavada com pequenas quantidades de etanol, até o desaparecimento da cor vermelha e, então, o volume é completado com etanol. A intensidade da cor da solução é proporcional à concentração do corante formado e pode ser determinada por espectrofotometria no visível ($\lambda = 546 \text{ nm}$). A curva de calibração para a determinação dos grupos aldeídos é construída utilizando-se solução de glicose (OBOLENSKAYA et al., 1991).

O conteúdo de grupos aldeídos é expresso em mmol/100 g de polpa absolutamente seca, de acordo com a seguinte equação:

$$\text{CHO (mmol/100g polpa)} = \frac{M \times 100}{G \times 29.018}$$

em que, M = massa, em mg, de grupos CHO obtida na curva de calibração; e

G = massa, em g, de polpa absolutamente seca.

Neste método são somente determinadas carbonilas de aldeído e, além disso, o corante formado durante a reação (*formazan*) é sensível à luz. Portanto, todas as etapas devem ser realizadas o mais rápido possível, não excedendo 15 minutos.

2.6 Método de determinação de grupos carbonílicos por colorimetria

Este método é baseado na reação dos grupos carbonílicos com hidrazina, que resulta na formação da hidrazona correspondente. Depois de lavar o produto com água, este é dissolvido e hidrolisado em ácido sulfúrico. A hidrazina liberada é determinada colorimetricamente com *p*-dimetilamino-benzaldeído (ANDERTSSON e SAMUELSON, 1962).

A limitação deste método consiste na presença de grupos carboxílicos que podem interferir no conteúdo de grupos carbonílicos.

2.7 Método de determinação de grupos carbonílicos por cromatografia por permeação em gel (GPC) acoplada ao detector de fluorescência

Este método, desenvolvido por Röhrling et al., (2002), baseia-se em dois princípios: na espectroscopia de fluorescência, técnica altamente sensível, que permite a detecção de pequenas quantidades de estruturas oxidadas, e na cromatografia por permeação em gel acoplada a um detector de fluorescência (GPC), que determina não somente o conteúdo total de grupos carbonila, mas, também, a relação quantitativa entre o conteúdo desses e a massa molecular do material celulósico.

Na reação de derivatização foi utilizado um ligante seletivo e fluorescente que foi sintetizado em três etapas (RÖHRLING et al., 2001 citados por RÖHRLING et al., 2002), tendo-se como referência o composto fluorescente carbazol. Este ligante foi denominado CCOA (ácido carbazol-9-carboxílico [2-(2-aminoxi-etoxi)etoxi]amida) (Figura 7).

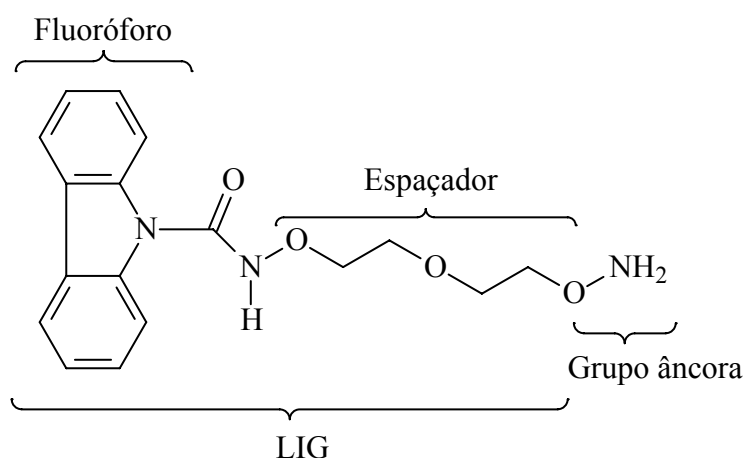


Figura 7- Estrutura do ligante fluorescente ácido carbazol-9-carboxílico [2-(2-aminoxi-etoxi)etoxi]amida-“CCOA”.

A reação do composto CCOA com o grupo carbonila é quantitativa, resultando na oxima correspondente (Figura 8).

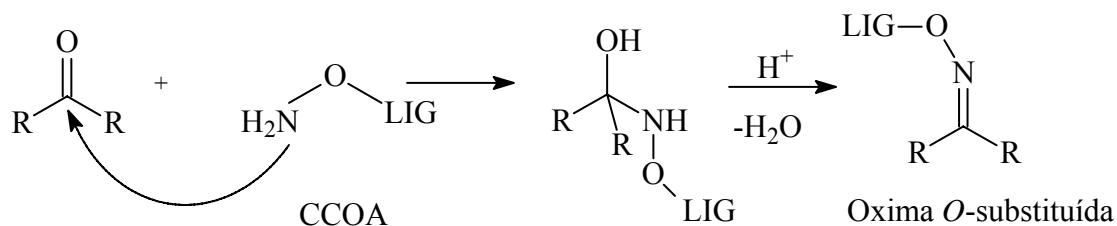


Figura 8- Equação da reação de compostos carbonílicos com ácido carbazol-9-carboxílico [2-(2-aminoxi-etoxi) etoxi] amida (CCOA).

A emissão de fluorescência pelo grupo fluoróforo é dependente do seu ambiente espacial. Se o fluoróforo é diretamente ligado ao grupo carbonila via grupo âncora, a emissão de fluorescência depende da vizinhança espacial do cromóforo (C=O), que irá variar com o tipo de carbonila ligado (aldeído ou cetona) e a estrutura do grupo vizinho, de polaridade variada. O CCOA possui uma unidade derivada do etileno glicol, denominada espaçador, que mantém a característica fluorescente do composto, independentemente do tipo e da vizinhança do grupo ligante.

Em seus estudos, Röhrling et al., (2002) utilizaram técnicas homogênea e heterogênea para a determinação dos grupos carbonílicos. Na homogênea, a reação é realizada em N,N-dimetilacetamida (DMAc) e, na heterogênea, utiliza-se água como solvente.

A reação do CCOA com grupos carbonílicos em mistura de N,N-dimetilacetamida/LiCl requer um tempo longo de derivatização (~ 22 dias). Já o conteúdo de carbonila global de uma polpa desconhecida pode também ser determinado com tempos de reação menores (com conversão incompleta) comparando-se a uma polpa de referência.

A derivatização heterogênea evita o longo tempo de reação e a remoção trabalhosa do marcador em excesso, por meio da precipitação e redissolução da polpa ligada. O pH é um fator importante que influencia a reação de hidroxolaminas com carbonilas em meio aquoso. Foi observado que valores mais baixos de pH aumentam a taxa de reação. Em pH 4,0, por exemplo, a reação foi completada em aproximadamente sete dias.

Utilizando-se compostos modelos, os autores constataram que a reação de CCOA com lactonas e ácidos hexenurônicos na polpa pode ser considerada desprezível. No caso de polpas contendo altos teores de ácidos hexenurônicos e reações em meio heterogêneo, estes podem

ser facilmente destruídos pelo tratamento com sais de Hg (II), excluindo-os na quantificação de carbonilas sem, contudo, alterar o grau de polimerização da polpa.

Na maioria dos casos, os resultados dos métodos (técnicas homogênea e heterogênea) alcançam valores bastante próximos. Contudo, um ponto negativo na técnica homogênea é o requerimento de um longo tempo de reação de derivatização (~ 22 dias) ou um procedimento trabalhoso, que envolve a derivatização de numerosas amostras, para que, através de um tratamento matemático, seja possível extrapolar os resultados e reduzir o tempo de análise. Um procedimento alternativo é a realização da reação em meio aquoso, que requer menor tempo (~7 dias) e fornece resultados similares àqueles obtidos com o tratamento em DMAc/LiCl, exceto para as polpas resultantes do branqueamento com ozônio, em que a detecção do conteúdo de carbonila é menor.

Este método é apropriado na determinação acurada de grupos carbonílicos em materiais celulósicos, combinando a técnica da cromatografia de permeação em gel acoplada ao detector de luz laser fluorescente e, assim, permitindo a relação entre o conteúdo de grupos carbonílicos e a massa molar da polpa. Porém, trata-se de um método oneroso e dispendioso, além de exigir equipamentos sofisticados.

2.8 Método de determinação de grupos carbonílicos por espectroscopia FT-IR

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) tem sido utilizada para análises de polpas de celulose oxidadas.

A oxidação é caracterizada pela presença de bandas relativas às vibrações de estiramento de carbonilas. Nas amostras oxidadas, a diferenciação dos grupos funcionais cetonas e aldeídos é dificultada, já que esses absorvem em uma região muito próxima do espectro 1700-1740 cm^{-1} . Além disso, a celulose possui alta afinidade com a água, que absorve em 1640 cm^{-1} , e o alargamento desta banda de absorção pode ocultar a absorção dos grupos carbonílicos. Assim, uma secagem rigorosa das amostras é necessária antes da análise por FT-IR.

Vicini et al. (2005), estudando os efeitos da oxidação com periodato de sódio em polpa de celulose, realizaram análises por espectroscopia FT-IR de algodão oxidado com 0,4 M de NaIO_4 por 24 h e 0,1 M de NaIO_4 por 72 h (Figura 9).

A análise de FT-IR permite avaliar qualitativamente se a oxidação conduz à formação de grupos de dialdeídos na cadeia de celulose, e semiquantitativamente, o grau de oxidação, por comparação da absorbância de duas faixas.

- C=O estiramento em 1720 cm^{-1} ; e
- CH_2 estiramento em 2900 cm^{-1} .

A absorvância relativa ao grupo carbonílico deve aumentar, enquanto aquela referente ao do grupo metileno deve diminuir de intensidade, proporcional à oxidação das amostras.

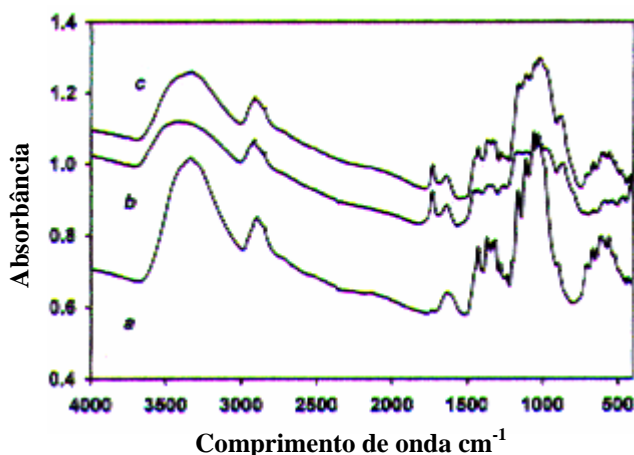


Figura 9 - Espectro no infravermelho: (a) algodão não-oxidado; (b) algodão oxidado com 0,4 M de NaIO₄ por 24 h; e (c) algodão oxidado com 0,1 M de NaIO₄ por 72 h (VICINI et al., 2005).

Łojewska et al., (2005) utilizaram a espectroscopia FT-IR combinada a medidas de viscosidade para correlacionar as modificações nas propriedades mecânicas com a estrutura da celulose que passou por tratamento térmico e de vapor de água. Os autores determinaram o índice de oxidação (I), que define o estado de oxidação de celulose, através da razão entre as integrais das bandas em 1730 cm⁻¹ e 1620 cm⁻¹ (I_{1730}/I_{1620}).

3. Métodos de determinação de grupos carboxílicos

3.1 Método de determinação de grupos carboxílicos por azul de metileno

A substância conhecida como azul de metileno, uma base forte, é comercializada sob a forma de sal e está representada na Figura 10:

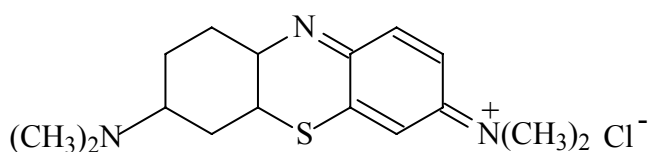


Figura 10 - Corante azul de metileno.

A absorção do corante azul de metileno por materiais celulósicos está associada à presença de grupos ácidos. A absorção do azul de metileno é uma reação de troca de cátion de acordo com a reação:



em que, COOH representa os grupos carbonílicos do material celulósico, e Mb⁺ mostra os dos íons azul de metileno.

Inicialmente, a amostra de polpa celulósica é adicionada a uma solução aquosa de azul de metileno e solução tampão (pH = 8,5). A mistura é mantida sob agitação por 1 h a 20 °C. Em seguida, é filtrada e uma alíquota do filtrado é diluída com água e solução de ácido clorídrico. A absorvância dessa solução é determinada no espectrofotômetro, sendo a concentração do cátion do corante azul de metileno não adsorvido pelo material celulósico determinada pela curva de calibração.

O método do azul de metileno é antigo, mas ainda utilizado. A limitação desse método está em fornecer um conteúdo de grupo carboxílico maior que o real, já que os cátions do corante azul de metileno interagem também com grupos hidroxilas, diminuindo a concentração destes cátions em solução e, assim, contribuindo para aumentar a margem de erro na análise (FRAS et al., 2004).

3.2 Método de determinação de grupos carboxílicos pela TAPPI

Uma amostra de polpa é adicionada em uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹. A mistura é mantida sob agitação magnética até completa dispersão e deixada sob repouso à temperatura ambiente por 2 h.

Em seguida, a mistura é filtrada e lavada com água destilada saturada com CO₂. Após determinar a massa de água contida na amostra, adiciona-se solução de cloreto (NaCl)-bicarbonato (NaHCO₃) de sódio. O frasco, contendo a amostra, é tampado e deixado em repouso à temperatura ambiente por 1 h. Após este tempo, a mistura é novamente filtrada e uma alíquota do filtrado é titulada com solução padronizada de HCl, utilizando-se como indicador o vermelho de metila. O branco é feito titulando-se a solução de cloreto (NaCl)-bicarbonato (NaHCO₃) de sódio com solução padronizada de HCl.

O conteúdo de carboxila, em miliequivalente (meq) por 100 g de polpa seca, é calculado segundo a equação:

$$\text{Carboxila, meq/100 g} = \{B - [A + (A * C / 50)]\} * N * (200 / W)$$

em que, A = volume (mL) de solução de HCl 0,01 N consumido na titulação do filtrado;

B = volume (mL) de solução de HCl 0,01 N consumido na titulação da solução de cloreto (NaCl)- bicarbonato (NaHCO₃) de sódio;

C = peso de água na polpa, após desintegração, dispersão em HCl 0,1 N e lavagem com água destilada saturada com CO₂;

N = normalidade da solução de HCl utilizada na titulação;

W = peso da amostra absolutamente seca (g);

50 = volume (mL) da solução de cloro bicarbonato de sódio adicionado à amostra; e

200 = 2 x 100, onde 2 é o fator para 25 mL da alíquota utilizada na titulação, e 100 permite expressar o resultado em 100 g de polpa.

3.3 Método de determinação de grupos carboxílicos por ¹³C CP/MAS RMN

Desenvolvido por Kumar e Yang (1999), trata-se de um método não destrutivo da amostra, que utiliza a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 com ângulo mágico de polarização cruzada em estado sólido (¹³C CP/MAS RMN).

O conteúdo de grupos carboxílicos neste método é determinado através da área do sinal. Para determinação da relação entre área do sinal e o conteúdo de grupos carboxílicos foram utilizadas amostras-padrão: amostras de celulose de linter em pó e celulose oxidada comercial contendo 0 e 20% de grupos carboxílicos, respectivamente. Amostras-padrão contendo 4, 8, 12 e 16% de grupos carboxílicos foram preparadas a partir de uma mistura com quantidades apropriadas de celulose oxidada comercial e celulose de linter em pó. Foram analisadas cinco amostras-teste contendo diferentes quantidades de grupos carboxílicos.

O espectro de ¹³C CP/MAS RMN da celulose de linter em pó (PC), celulose oxidada comercial (OC-S) e as amostras-teste de celulose (OC-1 a OC-5) estão representados na Figura 11.

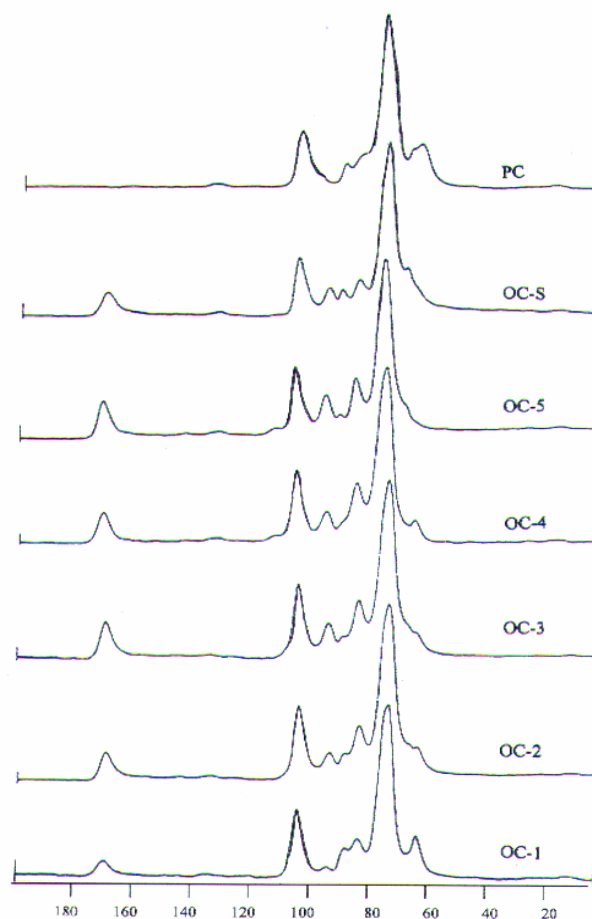


Figura 11- Espectro de ^{13}C CP/MAS NMR da celulose de linter em pó (PC), celulose oxidada comercial (OC-S) e as amostras-teste de celulose (OC-1 a OC-5); (KUMAR e YANG, 1999).

O sinal em δ 104 corresponde ao carbono C-1 e o sinal forte em δ 74 refere-se aos carbonos C-2, C-3 e C-5. Os dupletos que aparecem nas regiões de δ 81-90 e δ 60-65 são relativos aos carbonos C-4 e C-6. Nota-se que o espectro de ^{13}C CP/MAS NMR para celulose oxidada comercial (OC-S) e para as amostras-teste de celulose (OC-1 a OC-5) é similar ao observado para celulose de linter em pó (PC), exceto no que se refere aos sinais em δ 171 e δ 93. O sinal em δ 171 corresponde ao carbono da carboxila em C-6 da cadeia de anidroglicose oxidada da celulose. O sinal em δ 93 é atribuído ao carbono terminal C-1 da unidade de β -D-glicose que foi oxidado. Além disso, os sinais aparecem mais finos nos espectros de amostras de celulose oxidadas. O sinal na região δ 70-76, devido à ressonância dos carbonos C-2, C-3 e C-5, mostra um máximo em δ 72 para amostras de celulose oxidadas e em δ 74 para celulose de linter em pó.

A estimativa quantitativa dos grupos carboxila nas amostras testes de celulose (OC-1 a OC-5) foi feita usando as razões das áreas dos sinais em δ 171, 104, 62 e 65. Foram

empregados dois métodos: o método (a) utiliza a razão entre a área dos sinais em δ 171 e δ 104 e, o método (b) utiliza a razão entre a área em δ 171 e a soma das áreas dos sinais δ 171, δ 62 e δ 65. Os resultados obtidos pelos dois métodos foram satisfatórios.

O método do ^{13}C CP/MAS NMR oferece precisão na estimativa do conteúdo de grupos carboxílicos na celulose oxidada, além de se tratar de uma técnica relativamente simples e que não requer tratamento prévio das amostras. Entretanto, o seu fator limitante é a disponibilidade do aparelho de RMN, um equipamento de custo elevado.

3.4 Método de determinação de grupos carboxílicos por titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica é utilizada para determinação do conteúdo total de grupos ácidos e dos valores de pKa (FRAS et al., 2005). O equipamento necessário para as titulações potenciométricas é simples e barato, e inclui um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um dispositivo de medida de potencial (SKOOG et al., 2001).

Para a análise, amostras de polpas são adicionadas em uma solução de cloreto de sódio e acidificadas com solução de HCl/NaCl até $\text{pH} \approx 2$, e, em seguida, tituladas com solução de NaOH/NaCl (FRAS et al., 2005; STENIUS et al., 1994). Geralmente, a titulação é feita sob atmosfera inerte, isto é argônio ou nitrogênio.

O primeiro volume de equivalência é relativo ao HCl adicionado, enquanto o segundo refere-se aos ácidos carboxílicos presentes na polpa (DUONG et al., 2004).

A vantagem desse método em relação aos demais é que além de ele determinar o conteúdo total de grupos carboxílicos, também determina a constante de ionização (K_a).

3.5 Método de determinação de grupos carboxílicos por titulação condutimétrica

A titulação condutimétrica é baseada no mesmo princípio da titulação potenciométrica.

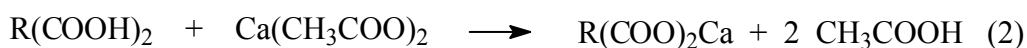
Amostras de polpas são adicionadas em uma solução de cloreto de sódio. A essa mistura adiciona-se solução de HCl e, em seguida, titula-se com solução padronizada de NaOH. Geralmente, a titulação é feita sob atmosfera de argônio ou nitrogênio. A condutividade é registrada em um conductômetro. Um computador controla a adição da solução de NaOH e a coleta de dados. A quantidade total de grupos ácidos é obtida pela extrapolação linear da curva de titulação para o ponto de interseção. Geralmente, a titulação é finalizada em pH próximo de 10,5 (FRAS et al., 2005).

A desvantagem desse método, em comparação à titulação potenciométrica, é não permitir a determinação do pKa e, além disso, a determinação do ponto de equivalência para pequenas quantidades de ácido fraco é pouco precisa.

3.6 Método de determinação de grupos carboxílicos por titulação complexométrica

Neste método a polpa de celulose, inicialmente, é colocada em solução de acetato de cálcio ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) e deixada sob agitação por 12 h. Em seguida, a mistura é filtrada. Em uma parte do filtrado ajusta-se o pH para 12,0 com a adição de solução de hidróxido de sódio (NaOH), sendo o excesso de cálcio titulado com EDTA. O ponto de equivalência é calculado por determinação espectrofotométrica. O ponto de equivalência pode também ser determinado pela mudança de cor de um indicador negro de eriocromo T previamente adicionado (FRAS et al., 2004).

A interpretação do conteúdo de grupos carboxílicos pelo método da titulação complexiométrica é questionável, uma vez que duas reações dos íons Ca^{2+} com grupos carboxílicos são possíveis:



A proporção da reação entre o íon Ca^{2+} e o grupo carboxílico é de 1:1 na reação (1) e de 1:2 na reação (2). Assim, pela reação (2) tem-se um conteúdo de grupos carboxílicos menor que o real, constituindo fator limitante para este e todos os métodos que utilizam solução de acetato de cálcio, por exemplo os métodos do acetato de cálcio e do cálcio trocável, que são descritos a seguir.

3.7 Método de determinação de grupos carboxílicos por acetato de cálcio

Este método foi introduzido por Lüdtkke (1935). O conteúdo de grupos carboxílicos presentes no material celulósico é obtido a partir da quantidade de ácido liberado, após tratamento da polpa com solução de acetato de cálcio.

A polpa é inicialmente tratada com solução de ácido clorídrico e, em seguida, lavada com água destilada até que o pH final seja igual ao da água usada na lavagem. A amostra é pesada para determinação da quantidade de água na amostra e um determinado volume de

solução de acetato de cálcio é adicionado. A mistura é mantida fechada por 12 h, sendo em seguida filtrada. O filtrado é titulado com solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH) utilizando fenolftaleína como indicador. O branco é obtido titulando-se a solução de acetato de cálcio (SOBUE e OKUBO, 1956).

O cálculo do conteúdo de carboxila, expresso em percentagem, é realizado segundo a equação:

$$COOH(\%) = \frac{N * V * M_w}{W} * 100$$

em que, N = normalidade da solução de NaOH;

V = volume consumido de NaOH na titulação, após a correção do branco;

M_w = massa molar do grupo carboxílico; e

W = massa da amostra (mg).

3.8 Método de determinação de grupos carboxílicos pelo cálcio trocável

Este método desenvolvido por Sobue e Okubo (1956), é baseado na troca iônica, utilizando-se uma coluna de troca de íons (Figura 12).

Primeiramente, a amostra de celulose é adicionada a uma solução de HCl e agitada até a desintegração da polpa. A mistura é transferida para a coluna trocadora. Com o auxílio de um bastão de vidro, a amostra é espalhada uniformemente pela superfície interna da coluna. A seguir, a torneira B é fechada e a solução de HCl é adicionada para lavar a parede da coluna que pode conter fibras remanescentes. Em seguida adiciona-se solução de HCl, mantendo-se a torneira A completamente aberta e a B com fluxo controlado. Depois desse tratamento, o funil de separação é removido, a coluna é lavada com água destilada para remoção do excesso de ácido e a torneira B é então fechada.

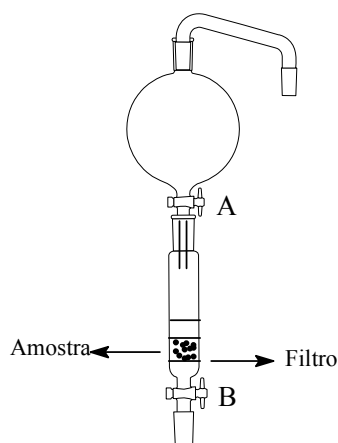


Figura 12 - Coluna de troca de íons.

A coluna contendo a amostra é pesada para determinar o volume de água na amostra. O funil de separação contendo solução de acetato de cálcio é novamente conectado na coluna. A torneira A é completamente aberta enquanto a B é aberta com fluxo controlado. Uma alíquota do efluente é titulada com solução de ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA).

O cálculo do conteúdo de carboxila, em miliequivalente (meq) por 100 g de polpa seca, é realizado segundo a equação:

$$COOH(meq/100g) = \frac{[250 * (a - b) - ac] * 10^4}{w} * 100$$

em que, W = peso a.s. da amostra (g);

a = normalidade da solução de acetato de cálcio;

b = normalidade do efluente; e

c = volume (mL) de água da amostra, antes do tratamento com a solução de acetato de cálcio.

3.9 Método de determinação de grupos carboxílicos por titulação alcalimétrica

Amostras de polpa são tratadas com solução de HCl, lavadas com água destilada e pesadas para determinação da quantidade de água presente, e um volume conhecido de solução NaCl/NaOH é adicionado. A mistura é mantida fechada e sob agitação por até 40 h, dependendo da amostra analisada. Em seguida, a mistura é filtrada e titulada com solução padronizada de HCl em duas etapas. Na primeira, toda a amostra é titulada utilizando-se fenolftaleína como indicador. Ao final da titulação, a mistura é pesada para determinação da massa da solução e então filtrada. Na segunda etapa o filtrado é titulado usando-se uma mistura de indicadores vermelho de metila e verde de bromocresol continuando a titulação até obtenção de uma cor vermelha permanente. A solução é então aquecida por alguns minutos para expelir o CO₂ e continua-se a titulação até atingir a cor cinza. O branco é obtido pela titulação da solução alcalina (NaCl/NaOH), sob as mesmas condições das amostras (SAMUELSON e WENNEERBLUM, 1954; SAMUELSON, 1963).

O cálculo do conteúdo de carboxila, em miliequivalente (meq) por 100 g de polpa seca, é realizado segundo a equação:

$$COOH(meq/100g) = \frac{N * 10^4 * \left[a - \left(b + \frac{P}{Q} * c \right) \right]}{W} * 100$$

em que, N = normalidade da solução de HCl;

W = massa a.s.(g) da amostra de polpa;

a = volume (mL) consumido de HCl na titulação da solução de NaCl/NaOH;

b = volume (mL) consumido de HCl na titulação da amostra usando fenolftaleína;

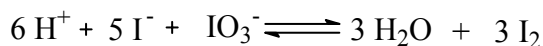
c = volume (mL) consumido de HCl na titulação por parte da amostra usando a mistura de indicadores;

P = massa (g) da solução titulada usando fenolftaleína; e

Q = massa (g) da solução titulada usando a mistura de indicadores.

3.10 Método de determinação de grupos carboxílicos por titulação iodométrica

Baseia-se na reação de ácidos com uma mistura contendo os íons iodato e iodeto com liberação de iodo:



Lüdtke (1935), citado por Nabar e Padmanabhan (1950), propôs a utilização desse método para estimar o conteúdo de grupos carboxílicos em materiais celulósicos. No método original, uma solução de iodato-iodeto é adicionada à polpa celulósica e o iodo liberado era titulado com solução de tiosulfato.

Mais tarde, uma modificação no método foi proposta. A reação dos grupos ácidos da polpa de celulose com a solução de iodato/iodeto de sódio passou a ser feita na presença de solução de tiosulfato de sódio, em que o excesso da solução de tiosulfato de sódio é titulada com solução de iodo utilizando solução de amido como indicador (NABAR e PADMANABHAN, 1950).

4 Conclusões

A determinação quantitativa de grupos carbonílicos em polpa de celulose é uma tarefa difícil, já que estes estão presentes em pequenas quantidades, sendo necessária a derivatização dos mesmos ou, ainda, análises por medidas indiretas. Entre os métodos utilizados para a determinação de grupos carbonílicos, o de oximação é um dos mais empregados, embora tenha reprodutibilidade limitada.

A utilização da cromatografia de permeação em gel acoplada ao detector de fluorescência, permite estabelecer a relação entre o conteúdo de grupos carbonílicos e a massa molar da polpa. Trata-se de um método eficiente na determinação precisa de grupos carbonílicos sendo, entretanto trabalhoso e caro, uma vez que exige equipamentos sofisticados.

Na determinação quantitativa de grupos carboxílicos, o método do azul de metileno é bem antigo, mas ainda bastante utilizado. Um método mais recente empregando ressonância magnética nuclear de carbono 13, (^{13}C CP/MAS NMR), oferece precisão na análise, além de ser uma técnica relativamente simples e não requerer tratamento prévio das amostras. A titulação potenciométrica é também considerada um método útil, pois, além de determinar o conteúdo total de grupos carboxílicos, determina também a acidez desses grupos pela constante de acidez (K_a).

5. Referências

- ALBERTSSON, U.; SAMUELSON, O. A colorimetric method for the determination of carbonyl groups in cellulose. *Anal. Chim. Acta.* 27, p 441, 1962.
- ANDERSON, D.M.W. Materials containing uronic acid. I. An apparatus for routine semimicro estimations of uronic acid content. *Talanta.* 2, 73, 1959.
- BUCHERT, J.; BERGNOR, E.; LINDBLAD, G.; VHKARI, L.; EK, M. Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. *Tappi J.* 80, p 165, 1997.
- BUCHERT, J.; TENKANEM, M.; TAMMINEN, T. Characterization of carboxylic acids during kraft and super batch pulping. *TAPPI J. Peer Reviewed Paper.* 84, p 1, 2001.
- CHAI, X. S.; HOU, Q. X.; ZHU, J.Y.; CHEN, S. L.; WANG, S. F.; LUCIA, L. Determination of Carboxyl Groups in Wood Fibers by Headspace Gas Chromatography. 12th ISWPC International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Madison, Wisconsin, USA. p 9, 2003.
- COSTA, M. M. ; OLIVEIRA, M. J.; SANTOS, C. A.; FILHO, C. L. Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpas kraft branqueada de *Eucalyptus spp.* In: 1st Colóquio Internacional sobre Celulose kraft de Eucalipto, Anais, Viçosa. 2003.
- DAVIDSON, G. F. The acidic properties of cotton cellulose and derived oxycelluloses. Part II. The absorption of methylene blue. *J. Textile Inst.* 39, p 65, 1948a.
- DAVIDSON, G.F. Comparison of various methods proposed for determination of carboxyl content. *J. Textile Res.* 39, p 102, 1948b.
- DUONG, T. D.; HOANG, M.; NGUYEN, K. L. Extension of Donnan theory to predict calcium ion exchange on phenolic hydroxyl sites of unbleached kraft fibers. *J. Colloid Interface Sci.* 276, p 6, 2004.
- DUONG, T. D.; HOANG, M.; NGUYEN, K. L. Sorption of Na⁺, Ca²⁺ ions from aqueous solution onto unbleached kraft fibers-kinetics and equilibrium studies. *J. Colloid Interface Sci.* 287, p 438, 2005.
- EVTUGUIN, D. V.; SHATALOV, A. A.; KOSTUKEVICH, N. G. Degradation of polysaccharides under conditions of oxygen delignification in organic solvent media. In: International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Helsinki. Finland Proceedings. 1995.
- FRANC, J.; CERNY, P.; BLAHA, J. Bestimmung der carboxyl gruppen in oxycellulose. *Die Angew. Makromol. Chemie.* 121, 119, 1984.
- FRAS, L.; JOHANSSON, L.; STENIUS, P.; LAINE, J.; STANA-KLEINSCHEK, K.; RIBITSCH, V. Analysis of the oxidation of cellulose fibres by titration and XPS. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 260, p 101, 2005.
- FRAS, L.; STANA-KLEINSCHEK, K.; RIBITSCH, V.; SFILIGOJ-SMOLE, M.; KREZE, T. Quantitative determination of carboxyl groups in cellulose polymers utilizing their ion exchange capacity and using a complexometric titration. *Mat. Res. Innovat.* 8, p 145, 2004.

FRAS, L.; STANA-KLEINSCHEK, K.; RIBITSCH, V.; SFILIGOJ-SMOLE, M.; KREZE, T. Quantitative determination of carboxyl groups in cellulose by complexometric titration. *Lenzing Ber.* 81, p 80, 2002.

GÄRTNER, A.; GELLERSTEDT, G. Oxidation of residual lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part I: Changes in hydrophilic groups. *J. Pulp Paper Sci.* 23, p 448, 2000.

GHOSH, P.; DAS, D. Modification of jute by some low molecular weight glycols and a polyol under thermal treatment. *Eur. Polym. J.* 36, p 2147, 2000.

GREEN, J. W. Determination of carbonylic groups. In: WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.N.; WOLFROM, M.L. (Eds.), *Methods in Carbohydrate Chemistry*, vol. III. Academic Press, New York. p 49, 1963.

FORSSKÄHL. *Papermaking science and technology*. Editor, Book 3: Forest products chemistry. Helsinki : Fapet Oy. p 350, 2000.

HALWRD, A.; SANCHEZ, C. *Métodos de Ensaio nas Indústrias de Celulose e Papel*. p 149, 1975.

KATZ, S.; BEATSON, R. P.; SCALLAN, A. M. The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps. *Svensk Papperstid.* 6, p 87, 1984

KIM, U.; KUGA, S. Thermal decomposition of dialdehyde cellulose and its nitrogen-containing derivatives. *Thermochimica Acta.* 369, p 79-85, 2001.

KRÄSSIG, H. *Cellulose. Structure, Accessibility and Reactivity*. 376 p, 1993.

KUMAR, V.; YANG, T. Analysis of carboxyl content in oxidized celluloses by solid-state ¹³C CP:MAS NMR spectroscopy. *Int. J. Pharm.* 184, p 219, 1999.

LAINE, B. J.; BUCHERT, J.; VIKARI, L.; STENIUS, P. Characterization of unbleached kraft pulps by enzymatic treatment, potentiometric titration and polyelectrolyte adsorption. *Holzforschung.* 50, p 208, 1996.

LAINE, B. J.; LÖVGREN, L.; STENIUS, P.; STAFFAN, S. Potentiometric titration of unbleached kraft cellulose fibre surfaces. *Colloids Surf. A: physicochem Eng. Aspects.* 88, p 277, 1994.

LAINE, B.; STENIUS, P. The effect of ECF and TCF bleaching on the surface chemical composition of kraft pulp as determined by ESCA. *Nordic Pulp Pap. Res. J.* 3, p 201, 1996.

LEWIN, M.; EPSTEIN, J. Functional groups and degradation of cotton oxidized by hypochlorite. *J. Polym. Sci.* 58, p 1023, 1962.

LINDBERG, B.; MISIORNY, A. Quantitative analysis of reducible carbohydrate by means of sodium borohydride. *Sven. Papperstidn.* 55, p 13, 1952.

LINDBERG, B.; THEANDER, O. Quantitative determination of carbonyl groups in oxycellulose by means of sodium borohydride. *Sven Papperstidn.* 57, p 83, 1954.

LINDGREN, J. Experimental studies of the acid/base properties and metal ion affinities of wood fibres. Tese (Doctor in Inorganic Chemistry)-Umeå University, 2000.

LÜDTKE, M. The acid content of rayons and its determination. *Angew. Chem.* 48, p 650, 1935.

MITIKKA-EKLUND, M.; HALTTUNEN, M.; MELANDER, M.; RUUTTUNEN, K.; VUORINEN, T. *Fibre Engineering. 10 th International Symposium on wood and Pulping Chemistry, Yokohama, Japan.* p 432, 1999.

MOTELEB, M. A.; AKABAWY, Y. E. Dielectric investigation of some oxyviscoses. *Polymer.* 40, p 895, 1999.

NABAR, G.M.; PADMANABHAN, C.V. Estimation of COOH groups in cellulose materials. *Proc. Indian Acad. Sci.* 31A, p 371, 1949.

NEIMO, L.; SIHTOLA, H. Investigations on Carbonyl Groups of Cellulose. *Papper och Trä Specialnummer.* 4, p 243, 1963.

NEVELL, T. P.; NUGAWELA. Effect of treatment with very dilute acids on the wet tensile strength and chemical properties of paper. *Carbohydr. Polym.* 7, p 169, 1987.

NEVELL, T. P.; UPTON, W. R. The hydrolysis of cotton cellulose by hydrochloric acid in benzene. *Carbohydr. Res.* 49, p 163, 1976.

OBOLENSKAYA A. V.; ELNISTSKAYA, Z. P.; LEIONOVITCH.A. Laboratory manipulations in wood and cellulose chemistry. *Ecology.* p 211, 1991.

POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; KOSMA, P.; SAARIAHO, A. M.; VUORINEN, T. On the nature of carbonyl groups in cellulosic pulps. *Cellulose.* 12, p 43, 2005.

PRINCI, E.; VICINI, S.; PEDEMONTE, E.; GENTILE.; COCCA, M.; MARTUSCELLI, E. Synthesis and mechanical characterisation of cellulose based textiles grafted with acrylic monomers. *Eur. Polym. J.* 42, p 51, 2006.

RAPSON, W. H.; HAKIM, K. A. Carbonyl groups in cellulose and colour reversion. *pulp Paper Magazine Canada.* p 151, 1957.

ROCHAS, P.; GAVET, L.; BUSSIÈRE, P. Contribution a l'étude des methods de dosage des groups carboxyl's et carbonyls des celluloses oxydées par l'acide periodique. *Bull. Inst. Textile France.* 57, p 19, 1960.

RÖHRLING, R.; POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; LANGE, T.; BORGARDS, A.; SIXTA, H.; KOSMA, P. A novel method the determination of carbonyl groups in celluloses by fluorescence labeling. 2. Validation and applications. *Biomacromolecules.* 3, p 969, 2002a.

RÖHRLING, R.; POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; LANGE, T.; EBNER, G.; SIXTA, H.; KOSMA, P. A novel method the determination of carbonyl groups in celluloses by fluorescence labeling. 1. Method development. *Biomacromolecules.* 3, p 959, 2002b.

SAARIAHO, A. M. Resonance raman spectroscopy in the analysis of residual lignin and other unsaturated structures in chemical pulps. Tese (Doctor of Science in Technology) Helsinki University of Technology, 2005.

SAMUELSON, O. Determination of carboxylic groups. In: WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.N.; WOLFROM, M.L. (Eds.), Methods in carbohydrate chemistry, vol. III. Academic Press, New York. p 31, 1963.

SAMUELSON, O.; WENNEERBLOM, A. Degradation of cellulose by alkali cooking. I. Formation of carboxyl groups. Svensk Papperstidn. 57, p 827, 1954.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Principios de análisis instrumental. Ed. Concepción Fernández Madrid. Madrid. p 639, 2001.

SJÖSTRÖM, E. The origin of charge on cellulosic fibers. Nordic. Pulp Paper Res. J. 2, p 90, 1989.

SOBUE, H.; OKUBO, M. Determination of carboxyl group in cellulosic materials with the dynamic ion-exchange method. TAPPI. 39, p 415, 1956.

STENIUS, P.; LAINE, J. Studies of cellulose surfaces by titration and ESCA. Appl. Surf. Sci. 75, p 213, 1994.

STROLE, U. Makromol. Chem. 20, p 19, 1956.

TAPPI, T 430 om-94, Copper number of pulp, paper and paperboard, 2000.

UNRUH, C.C., KENYON, WM.O. Investigation of the properties of cellulose oxidized by nitrogen dioxide. J. Amer. Chem. Soc. 64, 127, 1942.

VICINI, S.; PRINCI, E.; LUCIANO, G.; FRANCESCHI, E.; PEDEMONTE, E.; OLDAK, D.; KACZMAREK, H.; SIONKOWSKA, A. Thermal analysis and characterisation of cellulose oxidized sodium methaperiodate. Thermochim. Acta. 418, p 123, 2004.

VOGEL, A I. Química Analítica Qualitativa. Ed Mestre Jou. São Paulo. 1981.

YACKEL, E. C.; KENYON, WM.O. Oxidation of cellulose by nitrogen dioxide. J. Amer. Chem. Soc. 64, p 121, 1942.

III. Capítulo 2

Desenvolvimento de uma nova metodologia para quantificação de grupos carboxílicos em polpa de celulose kraft branqueada utilizando-se a titulação potenciométrica direta

1. Introdução

Praticamente, todos os grupos carboxílicos originados da madeira nativa são oriundos de polissacarídeos não celulósicos. Esses grupos são resultantes dos ácidos 4-O-metil- α -D-glicourônico (MeGLcA), α -D-galacturônico (GalA) e α -D-glicourônico (GlcA), que fazem parte dos componentes estruturais das xilanas e pectinas (BUCHERT et al., 2001). A lignina pode também conter alguns grupos carboxílicos, em média 5 por 100 unidades de fenil propano (SJÖSTRÖM et al., 1989).

Durante a polpação kraft há extensa clivagem das ligações uronídicas, e a maior parte dos MeGLcA é convertida em ácidos hexenurônicos (HexA's) (LAINE et al., 1996; BUCHERT et al., 2001). A lignina residual contém mais grupos carboxílicos do que a lignina nativa, possivelmente até 20 grupos carboxílicos por 100 unidades de fenil propano (SJÖSTRÖM et al., 1989).

Os agentes de branqueamento, bem como as condições do branqueamento, são bem variados, o que dificulta a correlação da formação de grupos carboxílicos com o processo de branqueamento. Entretanto, caso o branqueamento seja realizado de maneira seletiva, poucos grupos carboxílicos podem ser introduzidos nos polissacarídeos (SJÖSTRÖM et al., 1989). Todavia, novos grupos carboxílicos podem também ser formados nas cadeias dos carboidratos com a oxidação dos grupos terminais redutores durante a polpação e o branqueamento (BUCHERT et al., 2001). Os GalA e GlcA são eliminados da polpa durante o processo de produção da polpa celulósica, de modo que a maioria dos grupos carboxílicos em polpa branqueada é oriunda dos MeGLcA (SJÖSTRÖM et al., 1989).

Grupos carboxílicos em polpa de celulose podem influenciar na perda de sua resistência, parâmetro de grande importância na qualidade de tecidos e outros materiais celulósicos (RÖHRLING et al., 2002). Além disso, esses grupos aumentam a possibilidade de ocorrer hidrólise das ligações glicosídicas durante o branqueamento, dando lugar à degradação da celulose (LEWIN e EPSTEIN, 1962) e ainda contribuem para o envelhecimento das pastas celulósicas (RAPSON e SPINNER, 1979).

Na formação do papel, portanto, os grupos carboxílicos são considerados sítios de retenção dos aditivos catiônicos na interface sólido/líquido e um requisito importante para as interações entre fibras e os componentes de acabamento do papel, fatores essenciais na

melhoria do processo e no desenvolvimento das propriedades do produto. A compreensão das condições de formação, das vantagens e desvantagens de se manterem os grupos oxidados no papel é alcançada através da quantificação acurada desses grupos.

Para a determinação do conteúdo de grupos carboxílicos de polpa celulósica, vários métodos foram desenvolvidos, dentre eles titulação alcalimétrica (SAMUELSON, 1963; SAMUELSON e WENNEERBLOM, 1954); métodos do cálcio trocável (SOBUE e OKUBO, 1956); acetato de cálcio (YACKEL e KENYON, 1942; DAVIDSON et al., 1948b; SOBUE e OKUBO, 1956; KUMAR e YANG, 1999); titulação iodométrica (NABAR e PADMANABHAN, 1950); azul de metileno (DAVIDSON, 1948), ¹³C CP/MAS NMR (KUMAR e YANG, 1999); TAPPI (T 237 om-93). As titulações potenciométricas (STENIUS e LAINE, 1994; LINDGREN, 2000; DUONG et al., 2004; FRAS et al., 2005), condutimétricas (BUCHERT et al., 2001; FRAS et al., 2005) e complexométricas (FRAS et al., 2004) também já foram descritas na determinação do conteúdo total de grupos ácidos na celulose.

Dentre todos estes métodos, os mais utilizados são o do azul de metileno e os das titulações potenciométrica e condutimétrica. O método do azul de metileno é limitado, pois os cátions do corante azul de metileno interagem também com grupos hidroxilas, diminuindo a concentração desses cátions em solução, contribuindo assim, para erro da análise. O método de titulação potenciométrica descrito na literatura é bastante preciso, porém, trata-se de titulações muito demoradas. No método da titulação condutimétrica, a determinação do ponto de equivalência para pequenas quantidades de ácido fraco é pouco precisa. Assim, propõe-se nesse trabalho o desenvolvimento de uma nova metodologia para a determinação quantitativa de grupos carboxílicos em polpas de celulose kraft branqueada, utilizando a titulação potenciométrica, validada a partir do método TAPPI (T 237 om-93), aceito pela Technical Association of Pulp and Paper Industry, conhecido e utilizado mundialmente.

2. Parte experimental

2.1 Metodologia

2.1.1 Polpas de celulose

Foram utilizadas 12 amostras de polpas de celulose (Tabela 1); dessas 7 (BP, SO, CE, RI, SU, VO, BS) eram polpas de celulose kraft branqueadas em diferentes indústrias brasileiras de celulose, obtidas por meio das seqüências de branqueamento apresentadas na

Tabela 1. As demais amostras foram obtidas pela oxidação da polpa SO com: ozônio (O₃) nas concentrações 0,5% (polpa MO), 2,5% (polpa DO) e 5% (polpa CO); periodato de sódio (NaIO₄) (polpa NI) e NaIO₄/clorito de sódio (NaClO₂) (polpa NC). Estes tratamentos oxidativos são descritos a seguir.

Tabela 1- Amostras estudadas, respectivas seqüências de branqueamento e tratamentos oxidativos

Amostra	Polpa	Tratamento
1	BP	CCE-D(EPO) DD
2	SO	O/OA/D(PO) DP
3	CE	OD(EPO)DP
4	RI	OD _{HT} (PO)D
5	SU	OD _{HT} (PO)D
6	VO	OA/Z/EDP
7	BS	OD _{HT} (EP)D(PO)
8	MO	O/OA/D(PO) DP / 0,5% O ₃
9	DO	O/OA/D(PO) DP / 2,5% O ₃
10	CO	O/OA/D(PO) DP / 5% O ₃
11	NI	O/OA/D(PO) DP / NaIO ₄
12	NC	O/OA/D(PO) DP / NaIO ₄ /NaClO ₂

CCE = extração alcalina a frio; D = dioxidação; EPO = extração oxidativa; O = oxigenação; A = lavagem ácida; PO = peroxidação pressurizada; P = peroxidação; D_{HT} = dioxidação à quente; Z = ozonólise; E = extração alcalina; EP = extração oxidativa; e PO = peroxidação pressurizada.

2.1.2 Oxidação das polpas de celulose

Três amostras de polpa celulósica SO (3 x 250 g a.s.) foram oxidadas com ozônio nas seguintes concentrações: 0,5% (polpa MO), 2,5% (polpa DO) e 5% (polpa CO), sob as condições: consistência 10%, pH 3,5 e temperatura ambiente. A oxidação foi realizada em reator/misturador Mark V (Quantum Technologies) acoplado a um compressor de ozônio (Ozone Cart).

Após a oxidação das amostras, estas foram lavadas com água destilada (volume equivalente a 9 m³ de H₂O/tonelada de polpa a.s.), sendo o excesso de água removido pela centrifugação das amostras.

Outras duas amostras de polpa celulósica SO (2 x 15 g a.s.) foram colocadas em 1,5 L da solução de NaIO₄ 0,01 mol L⁻¹. A mistura foi mantida sob agitação magnética, a 20 °C e em ausência de luz, por 12 h.

Ao final da reação, a mistura foi filtrada e lavada com água destilada até pH próximo de 7. Essa polpa foi denominada NI.

Uma das amostras de polpa celulósica NI (15 g a.s.) foi colocada em 1,5 L da solução de NaClO_2 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6). A mistura foi mantida sob agitação magnética, a 20°C por 48 h.

Ao final da reação, a mistura reacional foi filtrada e lavada com água destilada até pH próximo de 7. Essa polpa foi denominada NC.

2.2 Métodos analíticos

2.2.1 Método TAPPI

O conteúdo de grupos carboxílicos foi determinado segundo metodologias descritas pelas normas TAPPI (T 237 om-93).

2.2.2 Titulação potenciométrica

As amostras de cada uma das polpas celulósicas (0,5 g a.s.) foram colocadas em 60 mL de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A mistura foi mantida sob agitação magnética até completa dispersão. Em seguida, essa amostra foi deixada em repouso à temperatura ambiente por 2 h. Após este tempo, foi filtrada e lavada com água deionizada saturada com CO_2 . A lavagem da polpa foi finalizada mediante observação de que uma alíquota de 10-20 mL do filtrado contendo solução indicadora de vermelho de metila (2 gotas), após fervura por 1 min, não consumia mais que 1 ou 2 gotas de solução de NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para persistência da cor amarela.

Todas as amostras de polpa celulósica foram transferidas para uma cubeta de 100 mL, onde se adicionaram 50 mL de água deionizada. A suspensão foi agitada em agitador magnético até completa dispersão. Borbulhou-se N_2 na mistura, e, em seguida, titulou-se com solução padronizada de NaOH $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. As titulações foram realizadas em triplicata.

O equipamento utilizado para a titulação potenciométrica foi desenvolvido com base no potenciômetro ORION, modelo 901, em que a propulsão da solução titulante foi feita através de uma bomba peristáltica, e o controle da vazão por meio de válvulas solenóides de teflon (Figura 1).

Todo o sistema descrito foi gerenciado, sendo os dados potenciométricos adquiridos sob o controle de um programa desenvolvido em ambiente Windows, na linguagem Visual Basic 5.0 da Microsoft.

A operação do programa gerenciador deu-se através de barras de menus, janelas de entrada e saída de dados e caixas de diálogos, permitindo a visualização em tempo real dos

dados potenciométricos e da curva de titulação, bem como a recuperação de dados armazenados para comparações posteriores.

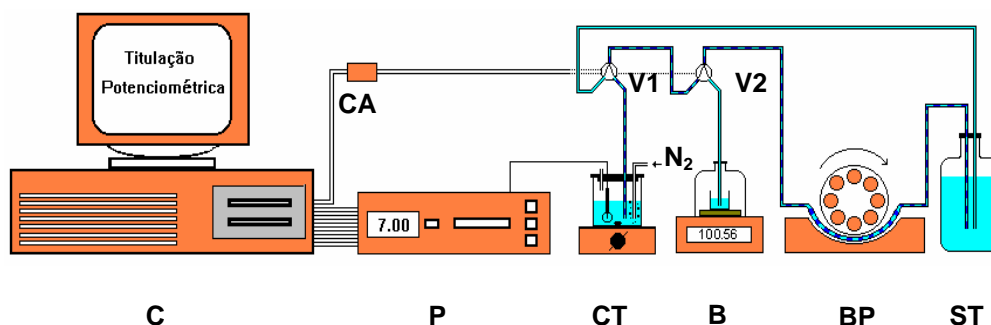


Figura 1- Esquema do instrumento potenciométrico: C = microcomputador PC-486; P = potenciômetro; CT = cela de titulação; B = balança semi-analítica; PB = bomba peristáltica; ST = solução titulante; CA = circuito auxiliar para controle das válvulas; e V1 e V2 = válvulas solenóides de teflon.

O conteúdo de grupos carboxílicos nas amostras foi determinado segundo a expressão:

$$C_0 = \left(\frac{N * V * 100}{M} \right)$$

em que, C_0 = conteúdo de ácidos carboxílicos (meq/100g);

N = concentração do titulante (N);

V = volume (mL) no ponto de equivalência; e

M = massa (g) da polpa absolutamente seca.

2.2.3 Determinação de ácidos hexenurônicos

Os teores de ácidos hexenurônicos foram determinados de acordo com metodologia adaptada de Vuorinen et al. (1996).

Adicionou-se 0,3 g a.s. de cada amostra em 80 mL da solução de ácido fórmico 0,01 mol L⁻¹ (pH 3,5). A mistura foi colocada em frascos de vidro e mantida sob agitação mecânica até sua total desintegração. Os frascos foram postos dentro de um recipiente fechado, sob pressão, contendo água (panela de pressão) durante 1 h. Em seguida foi feita a filtração a vácuo, utilizando-se uma membrana de acetado de celulose de 0,45 µm. O filtrado foi transferido para um balão volumétrico de 250 mL, e o volume completado com água deionizada.

O experimento-controle (branco) foi feito adicionando-se 80 mL da solução de ácido fórmico 0,01 mol L⁻¹ (pH 3,5) em um balão volumétrico de 250 mL, cujo volume foi

completado com água deionizada. A leitura foi realizada no espectrofotômetro UV-visível modelo SARW 50 PROBE, utilizando-se o comprimento de onda de 245 nm.

2.2.4 Determinação de ácidos urônicos

Os teores dos ácidos urônicos foram determinados de acordo com metodologia adaptada de Scott et al. (1979).

Em um tubo de ensaio foram adicionados amostra de polpa celulósica (0,3 g a.s) e 3 mL de H₂SO₄ 72 %. A mistura foi aquecida em banho-maria a 30 °C por 1 h. Em seguida, foi transferida para um frasco de vidro utilizando 84 mL de H₂O deionizada. Os frascos foram colocados em um recipiente fechado, sob pressão, contendo água (panela de pressão) por 1 h. Após, foi feita a filtração a vácuo, utilizando-se uma membrana de acetado de celulose de 0,45 µm. O filtrado foi transferido para um balão volumétrico de 250 mL, sendo o volume completado com água deionizada. Esta solução foi denominada hidrolisado.

Pipetou-se 0,3 mL do hidrolisado, que foi transferido para um tubo de ensaio. Adicionou-se 0,3 mL de solução de NaCl/H₃BO₃ e agitou-se por 10 s no agitador automático. Adicionaram-se 5 mL de H₂SO₄ concentrado e a agitação foi mantida por 10 s. A mistura ficou em banho-maria por 40 minutos a 70 °C. Em seguida, adicionou-se 0,2 mL de 3,5-dimetilfenol e agitou-se por 15 s. Após 10 min em repouso, foi feita a leitura no espectrofotômetro, UV-visível modelo SARW 50 PROBE, utilizando-se os comprimentos de onda de 450 nm e 400 nm.

O experimento-controle (branco) foi feito utilizando-se água deionizada.

3. Resultados e discussão

3.1 Titulação potenciométrica

Diferentes condições de titulação foram testadas para adequar o sistema utilizado de titulação potenciométrico às titulações das amostras de polpas de celulose.

Iniciou-se o experimento de titulação utilizando 0,5 g de polpa em 100 mL de água. Essa mistura foi acidificada com solução de HCl 2 mol L⁻¹ até pH 2,0, para que todos os grupos carboxílicos fossem protonados. Empregou-se, no início da titulação, solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Esperava-se uma curva de titulação com pelo menos dois pontos de inflexão, sendo o primeiro correspondente ao excesso de ácido clorídrico adicionado e os outros pontos que eventualmente pudessem aparecer corresponderia ao volume de

equivalência dos grupos carboxílicos presentes na polpa. Este procedimento foi repetido para as diferentes amostras de polpa, sendo observada uma curva de titulação com apenas um ponto de inflexão e um volume de equivalência (Figura 2), em que o ponto de inflexão dos grupos carboxílicos presentes na polpa foi mascarado pelo ponto de inflexão do ácido clorídrico. Diante desse resultado, prosseguiu-se o experimento, diminuindo o volume de água para 50 mL, com o objetivo de aumentar a concentração dos grupos carboxílicos. Contudo, os resultados foram idênticos aos anteriores. Resolveu-se, então, adicionar um volume fixo de solução de HCl (0,1 mol L⁻¹) para protonar os grupos carboxílicos da polpa, não obtendo sucesso. Assim, adicionou-se um ajustador de força iônica (solução de NaCl) à solução de polpa a ser titulada, à solução de HCl e à solução de NaOH titulante. Os resultados mostram novamente uma curva de titulação com apenas um ponto de inflexão e um volume de equivalência .

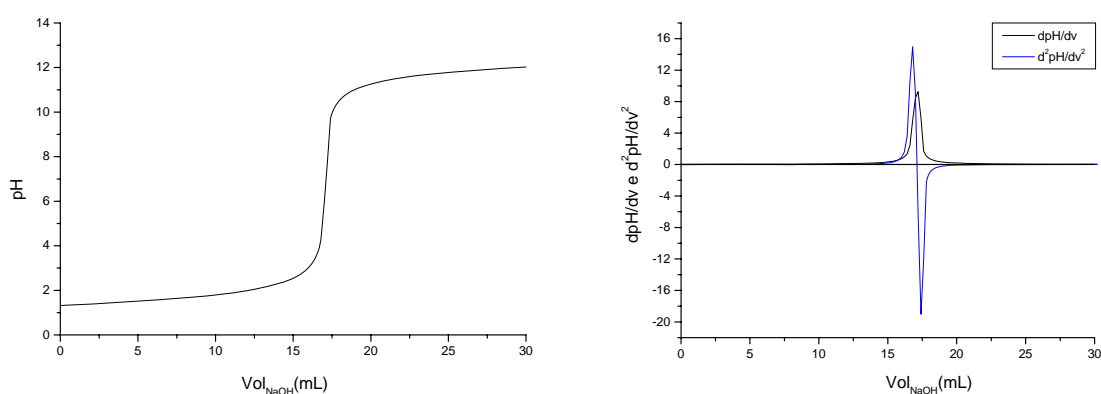


Figura 2 - Curva de titulação potenciométrica e curvas da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivadas da amostra CO.

Dessa forma, concluiu-se que a diferença entre o volume de equivalência do excesso de ácido clorídrico e dos grupos carboxílicos presentes na polpa era muito pequena, não sendo possível distinguí-los. Assim, três alternativas foram sugeridas para solucionar este problema. A primeira foi reduzir a concentração da solução titulante (NaOH 0,1 mol L⁻¹), o que aumentaria a diferença entre o volume de equivalência do excesso de ácido clorídrico e dos grupos carboxílicos presentes na polpa; entretanto, a titulação seria muito demorada, devido à titulação do excesso de ácido. A segunda alternativa proposta foi a redução do volume de solução titulante (NaOH 0,1 mol L⁻¹) adicionada por adição, mas, no sistema de titulação potenciométrico utilizado, o controle do volume de titulante adicionado depende da vazão, que é controlada através de válvulas solenóides de teflon; e uma diminuição no volume de

solução titulante por adição aumentaria o erro. A terceira alternativa foi protonar os grupos carboxílicos presentes na polpa, utilizando-se HCl e, posteriormente, lavar o excesso de ácido clorídrico titulando diretamente os grupos carboxílicos. Esta última foi a mais viável diante de nossas condições experimentais. Nessa etapa do trabalho, a dificuldade concentrou-se na escolha da concentração da solução titulante mais adequada. Foram testadas diferentes concentrações de NaOH (0,10, 0,02 e 0,01 mol L⁻¹) para diferentes amostras de polpa. As soluções de NaOH mais concentradas foram consideradas inadequadas, pois o volume de equivalência das amostras de polpa de celulose estava muito próximo e quase não podia ser distinguido. Já a solução de NaOH mais diluída não pode ser utilizada devido às oscilações do aparelho. Assim a concentração da solução de NaOH mais adequada para a titulação foi a de 0,02 mol L⁻¹. Descrição completa deste procedimento foi apresentada no item 2.2.2.

Para testar a validação do método de titulação potenciométrica foi necessária a obtenção de polpas com diferentes teores de grupos carboxílicos. Foram utilizadas amostras de celulose kraft branqueada comercial (amostras de 1-7) obtidas por meio de diferentes seqüências de branqueamento e, conseqüentemente, contendo quantidades distintas de grupos carboxílicos. A polpa comercial SO foi oxidada com O₃, NaIO₄ e NaIO₄/NaClO₂ para que fossem obtidas polpas com maiores teores de grupos carboxílicos (Tabela 1).

Os grupos carboxílicos podem ser formados em diferentes pontos da cadeia de celulose (RAPSON e SPINNER, 1979). O tipo de grupo funcional que se forma durante a oxidação depende da natureza do reagente utilizado. Nenhum oxidante produz unicamente carbonilas de cetonas, mas o ozônio forma a maior quantidade de grupos cetonas, em relação a aldeído ou ácidos carboxílicos. Já a oxidação com o NaIO₄ é uma reação altamente específica, que cliva a ligação C₂-C₃ no anel glicosídico e converte os grupos 2,3-dihidroxil em dois grupos aldeídicos, sem reações laterais significantes (KIM e KUGA, 2001; VARMA e KULKARNI et al., 2002; VICINI et al., 2004; AIMIN et al., 2005; PRINCI et al., 2006). A oxidação da polpa celulósica com NaIO₄/NaClO₂ introduz grupos carboxílicos nas posições C₂ e C₃, como mostrados na Figura 3 (FRAS et al., 2005).

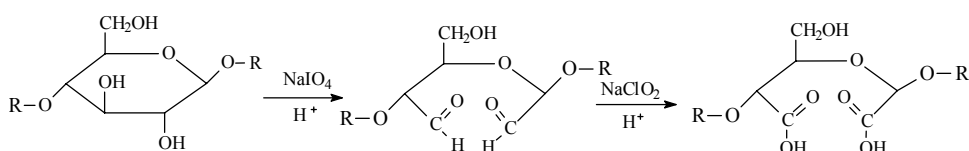


Figura 3 - Oxidação da celulose com NaIO₄ e NaClO₂.

Nas titulações potenciométricas das amostras de polpa celulósica kraft branqueada, o volume do titulante adicionado e o pH da solução foram registrados após cada adição. A

solução titulante foi adicionada lentamente (0,1mL por adição), de maneira que as curvas de titulação foram plotadas com 51 pontos, com exceção das polpas BP e NC, em que foram necessários 31 e 151 pontos, respectivamente.

O ponto final da titulação, ou seja o volume de equivalência, foi determinado através do ponto de inflexão das curvas de titulação, bem definido para todas as amostras. A posição do máximo da curva da primeira derivada corresponde ao ponto de inflexão da curva de titulação original (LINDBERG e KOWALSKI, 1988). O ponto final também pode ser localizado a partir da derivada segunda. Na Figura 4 são apresentadas a curva de titulação potenciométrica e as curvas da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivadas, bem como o volume de equivalência calculado a partir da segunda derivada para a amostra SO. As curvas de titulação potenciométrica e as curvas da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivadas de todas as amostras analisadas mostraram comportamento similar à amostra SO, e estão apresentadas em anexo .

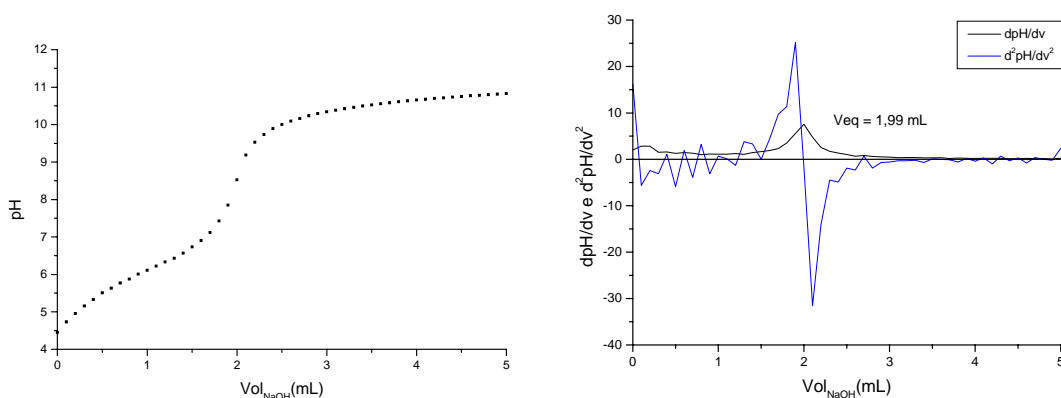


Figura 4 - Curva de titulação potenciométrica e curvas da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada da amostra SO.

O método TAPPI foi utilizado para fins de comparação, ou seja, para confirmar a tendência dos resultados obtidos pelo método da titulação potenciométrica direta.

Uma excelente correlação ($r = 0,9956$) foi observada entre os métodos usados para determinação de grupos carboxílicos; contudo, os resultados encontrados para o método de titulação potenciométrica foram, em média, 22% maiores que os detectados no método TAPPI (Figuras 5 e 6). A titulação potenciométrica mostrou-se mais apropriada para determinação de grupos carboxílicos, devido ao menor tempo de análise, menor gastos de reagente e menor erro sistemático, uma vez que não são utilizados indicadores químicos como no método TAPPI. Deve-se lembrar que o método TAPPI trata-se de uma determinação indireta, o que aumenta ainda mais as fontes de erro.

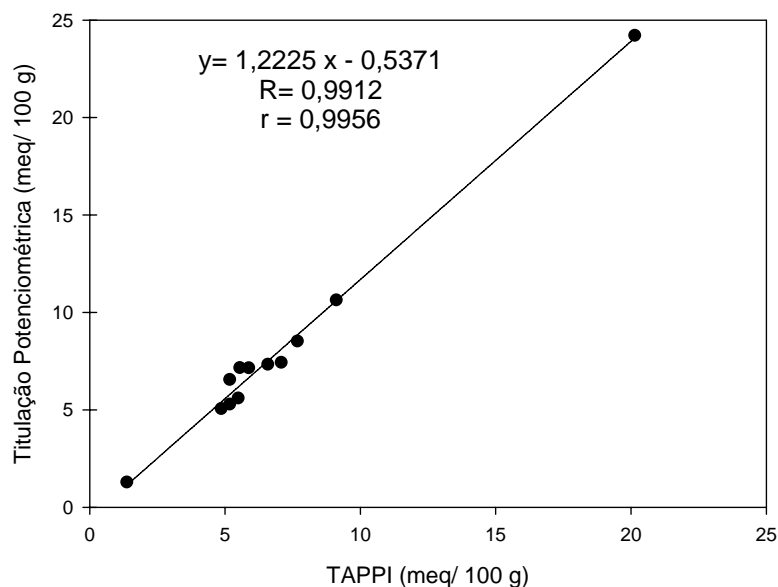


Figura 5 - Correlação entre os resultados obtidos na determinação de grupos carboxílicos (meq/100g de polpa) utilizando o método TAPPI e titulação potenciométrica direta.

Para polpa de celulose kraft branqueada, variações de 4,0 meq/100 g de polpa (FRAS et al., 2005) até 8,7 meq/100 g de polpa (DUONG et al., 2004) no conteúdo de grupos carboxílicos já foram descritas na literatura. Neste trabalho, as polpas de celulose kraft branqueada (CE, RI, BS, SO, SU, VO) apresentaram valores médios de $5,83 \pm 0,80$ meq de grupos carboxílicos por 100 g de polpa pelo método TAPPI; e $6,57 \pm 0,92$ meq de grupos carboxílicos por 100 g de polpa pelo método da titulação potenciométrica (Figura 6). A exceção foi a polpa BP, uma polpa solúvel, oriunda de branqueamento específico para remoção de hemiceluloses que, praticamente, não contém hemicelulose. Dentre as polpas analisadas, esta foi a que apresentou o menor valor de grupos carboxílicos (1,37 meq e 1,29 meq de grupos carboxílicos por 100 g de polpa pelo método TAPPI e titulação potenciométrica respectivamente). Isso sugere que a maior parte dos grupos carboxílicos era proveniente das hemiceluloses. Esta hipótese foi comprovada pela determinação quantitativa de grupos carboxílicos dos ácidos hexenurônicos e ácido 4-O-metil- α D-glicourônicos, presentes nas xilanas.

Nas polpas NI e MO, oxidadas com NaIO_4 e 0,5% de ozônio respectivamente, foram encontrado teores de grupos carboxílicos muito próximo ao da polpa original (SO). Nesse caso, a utilização de NaIO_4 , um reagente específico que leva à formação de grupos aldeídicos, não levou à ocorrência de reações laterais significantes. Por outro lado a oxidação com ozônio a 0,5% foi branda, não alcançando uma oxidação significativa.

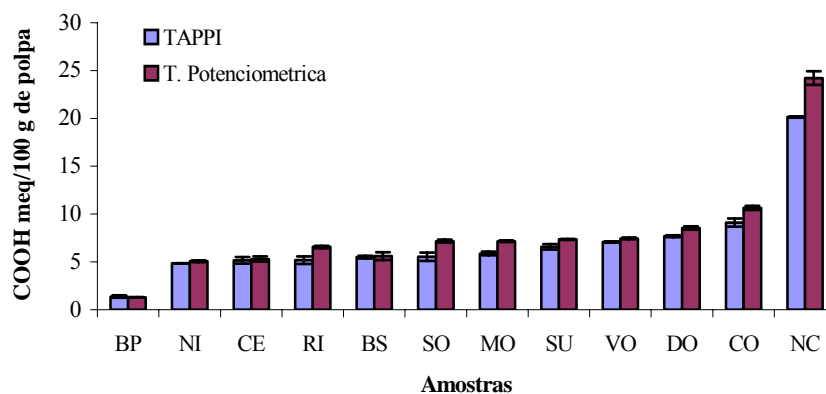


Figura 6 - Concentração em meq/100 g de polpa de grupos carboxílicos das 12 amostras utilizando-se os métodos TAPPI e titulação potenciométrica direta.

As polpas DO e CO apresentaram teores de grupos carboxílicos maiores que os da polpa original (SO), pois são polpas oxidadas com ozônio, nas quais esperar-se-ia um aumento no número de grupos carboxílicos na celulose.

Sabe-se que a oxidação com NaIO_4 seguida por NaClO_2 leva ao aumento do número de grupos carboxílicos na celulose (FRAS et al., 2005). Os resultados obtidos com a polpa NC confirmaram este fato, uma vez que esta apresentou 20,14 meq e 24,22 meq de grupos carboxílicos por 100 g de polpa pelo método TAPPI e titulação potenciométrica, respectivamente (Figura 6).

3.2 Origem dos grupos carboxílicos

Os grupos carboxílicos encontrados nas amostras estudadas foram separados em três grupos: ácidos 4-O-metil- α -D-glicourônicos, ácidos hexenurônicos e outros grupos carboxílicos (Figura 7). Os ácidos 4-O-metil- α -D-glicourônicos são encontrados na madeira nativa, ligados à cadeia de xilanas. Os ácidos hexenurônicos são resultantes da conversão parcial do ácidos 4-O-metil- α -D-glicourônicos, durante a polpação kraft (LAINE et al., 1996; BUCHERT et al., 2001). Os outros grupos carboxílicos são oriundos de grupos terminais redutores que foram oxidados a ácidos carboxílicos durante a polpação kraft e nas etapas de branqueamento, e também de grupos carboxílicos introduzidos nos polissacarídeos.

De maneira geral, a quantidade de grupos carboxílicos relativos aos ácidos hexenurônicos representa a menor porção do conteúdo de grupos carboxílicos totais em todas as amostras. Este é um resultado positivo, pois os ácidos hexenurônicos são indesejáveis na

polpa celulósica, uma vez que está relacionado com a reversão de alvura, comprometendo a qualidade do produto final.

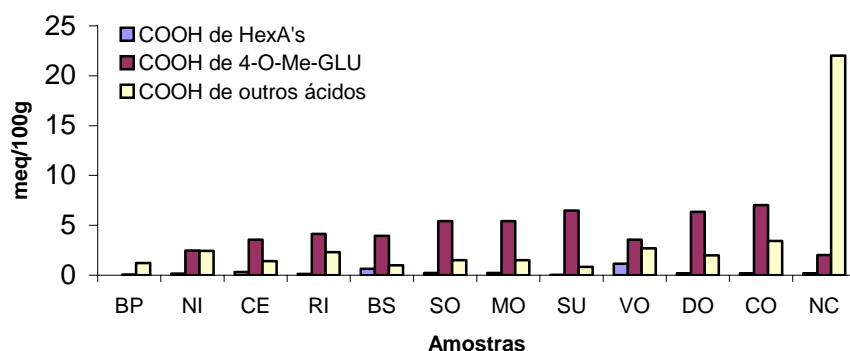


Figura 7 - Concentração em meq/100 g de polpa de grupos carboxílicos totais: ácido hexenurônico (HexA's), ácido 4-O-metil- α D-glicourônico (MeGLcA) e outros ácidos.

Os ácidos 4-O-metil- α D-glicourônicos representaram a maior percentagem dos grupos carboxílicos encontrados, exceto para as polpas BP e NC. A polpa BP quase não contém hemicelulose; portanto, praticamente todo conteúdo de grupos ácidos (94,8%) é relativo aos outros grupos carbonílicos. Já a polpa NC foi exaustivamente oxidada com $\text{NaIO}_4/\text{NaClO}_2$, o que justifica a grande maioria dos ácidos (90,9%) ser relativa aos outros grupos carbonílicos.

As polpas oxidadas com ozônio (polpas MO, DO e CO) apresentaram pequena diminuição no conteúdo dos ácidos hexenurônicos e aumento no conteúdo de ácidos 4-O-metil- α -D-glicourônico, que, na verdade, corresponde à oxidação do carbono C6 (CH_2OH) da unidade da glicose a ácido carboxílico, formando o ácido glicourônico, sendo este contabilizado na determinação dos ácidos urônicos e somado ao total dos ácidos 4-O-metil- α D-glicourônicos. Os outros grupos carboxílicos aumentaram 0,06%, 31,5%, 126,8% para as amostras MO, DO e CO, respectivamente, em relação à polpa de origem (SO).

A polpa NI apresentou queda de 30,5% no conteúdo total de ácidos hexenurônicos e 54,6% no conteúdo de ácidos 4-O-metil- α D-glicourônicos.

4. Conclusões

Observa-se, pelos resultados, que o método de titulação potenciométrica desenvolvido mostrou-se uma excelente ferramenta para quantificação do conteúdo de grupos carboxílicos em polpa celulósica kraft branqueada, além de ser mais viável para determinação de grupos carboxílicos em relação ao método TAPPI, considerando-se a facilidade de execução, tempo de análise, custo de reagentes e precisão dos resultados.

5. Referências

- AIMIN, T.; HONGWEI, Z.; GANG, C.; GUOHUI, X.; WENZHI, L. Influence of ultrasound treatment on accessibility and regioselective oxidation reactivity of cellulose. *Ult. Sonoch.* 12, p 467, 2005.
- BUCHERT, J.; TENKANEM, M.; TAMMINEN, T. Characterization of carboxylic acids during kraft and super batch pulping. *TAPPI J.* 84, p 1, 2001.
- DAVIDSON, G. F. The acidic properties of cotton cellulose and derived oxycelluloses. Part II. The absorption of methylene blue. *J. Textile Inst.* 39, p 65, 1948.
- DUONG, T. D.; HOANG, M.; NGUYEN, K. L. Extension of donnan theory to predict calcium ion exchange on phenolic hydroxyl sites of unbleached kraft fibers. *J. Colloid Interface Sci.* 276, p 6, 2004.
- FIDÊNCIO, P. H.; REIS, E. L. Sistema de baixo custo para aquisição de dados do potenciômetro Orion-901 com um microcomputador PC-386. *Anais do 9º Encontro Regional da SBQ/MG*, Juiz de Fora, MG. 53, 1995.
- FIDÊNCIO, P. H.; REIS, E. L.; REIS, C.; BELLATO, C. R. E MILAGRES, B. G. Avaliação potenciométrica de misturas de ácidos fracos utilizando-se técnica de calibração multivariada. *Anais do 11º Encontro Regional da SBQ/MG*, Lavras, MG. 59, 1997.
- FRAS, L.; JOHANSSON, L.; STENIUS, P.; LAINE, J.; STANA-KLEINSCHEK, K.; RIBITSCH, V. Analysis of the oxidation of cellulose fibres by titration and XPS. *Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Aspects.* 260, p 101, 2005.
- FRAS, L.; STANA-KLEINSCHEK, K.; RIBITSCH, V.; SFILIGOJ-SMOLE, M.; KREZE, T. Quantitative Determination of carboxyl groups in cellulose polymers utilizing their ion exchange capacity and using a complexometric titration. *Mat Res Innovat.* 8, p 145, 2004.
- FRAS, L.; STANA-KLEINSCHEK, K.; RIBITSCH, V., SFILIGOJ-SMOLE, M., KREZE, T. Quantitative determination of carboxyl groups in cellulose by complexometric titration. *Lenzing Ber.* 81, p 80, 2002.
- KIM, U.; KUGA, S. Thermal decomposition of dialdehyde cellulose and its nitrogen-containing derivatives. *Thermochim. Acta.* 369, p 79, 2001.
- KUMAR, V.; YANG, T. Analysis of carboxyl content in oxidized celluloses by solid-state ¹³C CP:MAS NMR spectroscopy. *Int. J. Pharm.* 184, p 219, 1999.
- LAINE, B. J.; BUCHERT, J.; VIKARI, L.; STENIUS, P. Characterization of Unbleached Kraft Pulps by Enzymatic Treatment, Potentiometric Titration and Polyelectrolyte Adsorption. *Holzforschung.* 50, p 208, 1996.
- LEWIN, M.; EPSTEIN, J. Functional Groups and Degradation of Cotton Oxidized by Hypochlorite. *J. Polym. Sci.* 58, p 1023, 1962.
- LINDBERG, W.; KOWALSKI, B. Evaluation of potentiometric acid-base titration by partial-least-squares calibration. *Anal. Chim. Acta.* 206, p 125, 1988.

- LINDGREN, J. Experimental studies of the acid/base properties and metal ion affinities of wood fibres. Tese (Doctor in Inorganic Chemistry)-Umeå University, 2000.
- NABAR, G. M.; PADMANABHAN, C. V. Estimation of COOH groups in cellulose materials. Proc. Indian Acad. Sci. 31A, p 371, 1950.
- PRINCI, E.; VICINI, S.; PEDEMONTE, E.; GENTILE.; COCCA, M.; MARTUSCELLI, E. Synthesis and mechanical characterisation of cellulose based textiles grafted with acrylic monomers. Eur. Polym. J. 42, p 51, 2006.
- RAPSON, W. H.; SPINNER, I. H. The Bleaching of pulp, Editor SINGH, R.P. Tappi Press, Atlanta, USA. p 357, 1979.
- RÖHRLING, R.; POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; LANGE, T.; BORGARDS, A.; SIXTA, H.; KOSMA, P. A novel method the determination of carbonyl groups in celluloses by fluorescence labeling. 2.Validation and applications .Biomacromolecules. 3, p 969, 2002.
- RÖHRLING, R.; POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; LANGE, T.; EBNER, G.; SIXTA, H.; KOSMA, P. A novel method the determination of carbonyl groups in celluloses by fluorescence labeling. 1.Method development. Biomacromolecules. 3, p 959, 2002
- SAMUELSON, O. Determination of carboxylic groups. In: Whistler, R.L., BeMiller, J.N., Wolfrom, M.L. (Eds.), Methods in Carbohydrate Chemistry, vol. III. Academic Press, New York. p 31, 1963.
- SAMUELSON, O.; WENNEERBLOM, A. Degradation of cellulose by alkali cooking. I. Formation of carboxyl groups. Svensk Papperstidn. 57, p 827, 1954.
- SCOTT, R. W. Colorimetric determination of hexuronic acids in plant materials. Anal. Chem. 51, p 936, 1979.
- SJÖSTRÖM, E. The origin of charge on cellulosic fibers. Nordic. Pulp Paper Res. J. 2, p 90, 1989.
- SKOOG, D, A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Principios de análisis instrumental.Ed. Concepción Fernández Madrid. Madrid. p 639, 2001.
- SOBUE, H.; OKUBO, M. Determination of carboxyl group in cellulosic materials with the dynamic ion-exchange method. TAPPI. 39, p 415, 1956.
- STENIUS, P.; LAINE,J. Studies of cellulose surfaces by titration and ESCA. Appl Surf. Sci. 75, p 213, 1994.
- TAPPI T 237 om-93, Carboxyl content of pulp,2000.
- TAPPI, T 430 om-94, Copper number of pulp, paper, and paperboard, 2000.
- VARMA, A. J.; KULKARNI, M. P. Oxidation of cellulose under controlled conditions. Polym. Degrad. Stabil. 77, p 25, 2002.

VICINI, S.; PRINCI, E.; LUCIANO, G.; FRANCESCHI, E.; PEDEMONTE, E.; OLDAK, D.; KACZMAREK, H.; SIONKOWSKA, A. Thermal analysis and characterisation of cellulose oxidized sodium methaperiodate. *Thermochim. Acta.* 418, p 123, 2004.

VUORINEM, T.; BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEM, M.; FAGERSTRÖM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF e TCF bleaching of Kraft pulps. *International Pulp Bleaching Conference.* p 43, 1996.

YACKEL, E. C.; KENYON, W.O. Oxidation of cellulose by nitrogen dioxide. *J. Amer. Chem. Soc.* 64, p 121, 1942.

IV. Capítulo 3

Otimização das condições da reação de oximação para quantificação de grupos carbonílicos em polpa de celulose kraft branqueada

1. Introdução

A reversão de alvura ou amarelecimento é resultado de inúmeras reações químicas que ocorrem quando a polpa é exposta a fatores externos como luz, calor, umidade, produtos químicos e oxigênio (GULLICHEN et al., 2000). A busca de soluções para este problema tem sido bastante pesquisada; porém, na maioria dos casos, os mecanismos não têm sido inteiramente determinados, o que tem dificultado a implementação de soluções definitivas.

Sabe-se, contudo, que um dos fatores que contribuem para o aumento da reversão de alvura é a presença de grupos carbonílicos na polpa.

Grupos oxidados na celulose, tipo cetona e aldeído, são introduzidos pelo processo de polpação e branqueamento em condições extremas (POTTHAST et al., 2005). O grupo terminal aldeídico e os grupos hidroxilas da cadeia de carboidratos são reativos sob certas condições de branqueamento e formam carboxilas e carbonilas, respectivamente. Os grupos carbonílicos são considerados responsáveis pela reversão de alvura da polpa quando exposta ao calor e à luz.

A oxidação de grupos funcionais na celulose também tem sido descrita como a principal causa de perda de resistência da polpa, parâmetro de grande importância na qualidade de tecidos e outros materiais celulósicos (RÖHRLING et al., 2002).

A determinação quantitativa de grupos carbonilas em celulose tem sido uma tarefa muito difícil, que exige técnicas bastante sensíveis para identificação, pois estes grupos estão presentes em quantidade muito pequena na celulose ($\mu\text{mol/g}$ de celulose). Técnicas de análise instrumental direta como espectroscopia no Infravermelho, Raman, UV-visível e RMN não são apropriadas para detectar com precisão quantidades nessa dimensão; portanto, é necessário realizar a derivatização dos grupos carbonilas para a determinação indireta destes através das técnicas de espectroscopia tradicionais (RÖHRLING et al., 2002).

Para a determinação do conteúdo de grupos carbonílicos de polpa celulósica vários métodos foram desenvolvidos, dentre eles as reações de oximação e cianeto de sódio, que são metodologias utilizadas no estudo de quantificação de grupos carbonilas (LEWIN et al., 1962; NEIMO e SIHTOLA et al., 1963). O método do número de cobre (TAPPI, T 430 om-94;

RAPSON e HAKIM et al., 1957), método do boroidreto de sódio (GREEN et al., 1963), método de determinação de aldeídos com 2,3,5-trifenil-2H-cloritetrazólio (TTC) (OBOLENSKAYA et al., 1991) e o método de fluorescência que emprega a cromatografia de permeabilidade em gel (GPC) acoplada ao detector de fluorescência, são também métodos aplicados à análise quantitativa dos grupos carbonílicos presentes na celulose (RÖHRLING et al., 2002). Este último é um método promissor na investigação de grupos carbonílicos, uma vez que informa sobre a relação quantitativa entre o conteúdo de grupos carbonílicos e a massa molecular do material celulósico. Porém, trata-se de um método oneroso e dispendioso.

Em alguns casos, a reprodutibilidade do método de oximação é limitada, mesmo assim, é um dos mais utilizados para determinação do conteúdo de grupos carbonílicos em materiais celulósicos (KIM et al., 2001; VICINI et al., 2004; PRINCI et al., 2006)

Neste trabalho é apresentado o estudo da otimização das condições da reação de oximação de polpas de celulose, tendo-se o método TAPPI como referência para comparação dos resultados, de modo a estabelecer uma correlação entre as duas metodologias.

A análise das polpas por meio da espectroscopia FT-IR também foi investigada como uma ferramenta qualitativa para caracterização das amostras de polpa de celulose branqueada comercial e oxidadas.

2. Parte experimental

2.1 Materiais

2.1.1 Polpa de celulose

Foi utilizada uma amostra de polpa de celulose kraft branqueada na indústria obtida por meio da seqüência de branqueamento O/OA/D(PO) DP, em que O = oxigenação, A = lavagem ácida, D = dioxidação, PO = peroxidação pressurizada, P = peroxidação. Essa amostra foi denominada polpa SO.

2.1.2 Oxidação da polpa de celulose

Três amostras de polpa celulósica SO (3 x 250 g a.s.) foram oxidadas com ozônio nas seguintes concentrações: 0,5% (polpa MO), 2,5% (polpa DO) e 5% (polpa CO). As condições utilizadas foram: consistência 10%, pH 3,5 e temperatura ambiente. A oxidação foi realizada

em reator/misturador Mark V (Quantum Technologies) acoplado a um compressor de ozônio (Ozone Cart).

Após a oxidação das amostras, estas foram lavadas com água destilada (9 m³ de H₂O/tonelada de polpa a.s.) e o excesso de água removido pela centrifugação das amostras.

Outras três amostras da polpa SO (3 x 15 g a.s.) foram colocadas separadamente em 1,5 L da solução de NaIO₄ 0,01 mol L⁻¹. A mistura foi mantida sob agitação magnética a 20 °C, em ausência de luz por 12 h (polpa DH), 24 h (polpa VH) e 36 h (polpa TH), respectivamente.

Ao final da reação, cada uma das misturas foi filtrada e lavada com água destilada até pH próximo de 7.

2.2 Métodos

2.2.1 Método TAPPI

O conteúdo de grupos carbonílicos foi determinado seguindo-se o procedimento descrito na metodologia da norma TAPPI (T 430 om-93).

2.2.2 Reação de oximação

Foram realizadas reações de oximação utilizando-se as polpas CO, DH, VH e TH.

No caso da polpa CO foram testadas diferentes condições para reação de oximação, variando o pH, quantidade utilizada do reagente cloridrato de hidroxilamina (NH₂OH.HCl) e tempo da reação.

O teor de nitrogênio das amostras oximadas foi determinado por análise elementar (CHN).

2.2.2.1 Reação de oximação, segundo metodologia adaptada de Neimo e Sihtola, 1963.

Preparo das soluções tampão CH₃COOH/ CH₃COONa (pH 4,4 ou 5,0)

A 120 mL de solução de acetato de sódio 0,25 mol L⁻¹ adicionou-se ácido acético glacial até pH igual a 4,4 ou 5,0.

Preparo da solução tampão $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (pH 6,8)

A 100 mL de solução de KH_2PO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ adicionou-se solução de Na_2HPO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ até pH igual a 6,8.

As diferentes condições de reações de oximação estão resumidas na Tabela 1.

Para cada uma das reações, dissolveu-se 0,1 mol de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ em 40 mL de água. No caso do tratamento 4 (polpa CO) utilizou-se 0,4 mol de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$. Em seguida adicionou-se uma solução de NaOH 2 mol L^{-1} até que o pH fosse o mesmo da solução tampão a ser utilizada (pH 4,4, 5,0 ou 6,8). A solução tampão empregada foi adicionada, e o volume completado para 200 mL. Mediu-se o pH da mistura e 2 g a.s. de polpa foram adicionados. A mistura foi mantida sob agitação por 48 h à temperatura ambiente.

No caso do tratamento 5 (polpa CO), foram utilizadas duas horas sob agitação magnética e 20 horas em repouso. Em seguida, a polpa oximada foi filtrada, lavada com água para que fosse retirado o excesso de cloridrato de hidroxilamina, e seca em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h.

As reações de oximação foram realizadas em duplicata.

Tabela 1 - Condições para as reações de oximação

Amostras	Tratamento	$\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ mol/ 2 g	pH	Tempo de reação (h)*
CO	1	0,1	4,4	48 A
CO	2	0,1	5	48 A
CO	3	0,1	6,8	48 A
CO	4	0,4	5	48 A
CO	5	0,1	5	2 A/20 R
DH	-	0,1	5	48
VH	-	0,1	5	48
TH	-	0,1	5	48

*A=agitação magnética, R= repouso

2.2.2.2 Tratamento de íon-troca (Tratamento ácido)

O tratamento ácido foi realizado segundo procedimento descrito por Neimo e Sihtola (1963). As polpas oximadas foram tratadas com solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (polpa 1% de consistência) em banho de água a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, por 30, 60, 90 e 120 min.

Em seguida, a polpa foi filtrada e lavada com água, para remoção do excesso de ácido, e seca em estufa à 105 °C por 12 h.

2.2.3 Espectroscopia FT-IR

Os espectros no infravermelho foram obtidos em espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 1000, na região de 4000 a 500 cm^{-1} , com amostras preparadas em discos de KBr (aproximadamente 1 mg de amostra e 150 mg de KBr).

As amostras foram secas com pentóxido de fósforo (P_2O_5), em dessecador sob vácuo, por 7 dias, para eliminar traços de umidade, pois a absorção da água ocorre na mesma região de absorção dos grupos carbonílicos das amostras estudadas (VICINI et al., 2004).

3. Resultados e discussão

3.1 Oxidação da amostra de polpa

Para otimização das condições da reação de oximação foi necessária a obtenção de polpas com teores de grupos carbonílicos mais elevados para facilitar os estudos e, posteriormente, aplicar as amostras de polpa de celulose comercial. A polpa comercial SO foi oxidada com O_3 e NaIO_4 com o intuito de se obterem polpas com teores mais elevados de grupos carbonílicos.

Não existe oxidante que produza unicamente carbonilas de cetonas, mas o ozônio forma maior quantidade de grupos cetonas em relação a aldeídos ou ácidos carboxílicos. Já a oxidação com o periodato de sódio é uma reação altamente específica, que cliva a ligação $\text{C}_2\text{-C}_3$ que une o anel glicosídico e converte os grupos 2,3-dihidroxil em dois grupos aldeídicos (Figura 1), sem reações laterais significantes (NABAR et al., 1950; VARMA e KULKARNI, 2002; AIMIN et al., 2005; FRAS et al., 2005). Aumentando o tempo da reação, as amostras são degradadas mais extensivamente (VICINI et al., 2004), fato confirmado com a determinação dos grupos carboxílicos realizada neste trabalho.

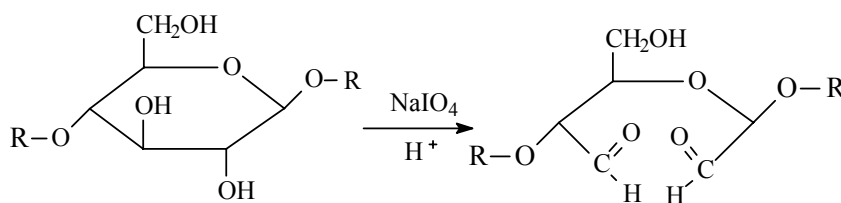


Figura 1 - Oxidação da polpa de celulose com NaIO_4 .

3.2 Método TAPPI x Oximação

Método TAPPI

O método TAPPI, descrito na norma TAPPI T430 om-94, é definido como a massa de cobre oriunda da redução do CuSO_4 por 100 g de celulose anidra.

Pelo número de cobre pode-se avaliar a perda de qualidade na celulose e estimar a quantidade de grupos redutores.

O método TAPPI foi usado como comparação a fim de confirmar a tendência de resultados obtidos pelo método de oximação. Na Figura 2 são mostrados os resultados obtidos na determinação de grupos carbonílicos pelo número de cobre (método TAPPI).

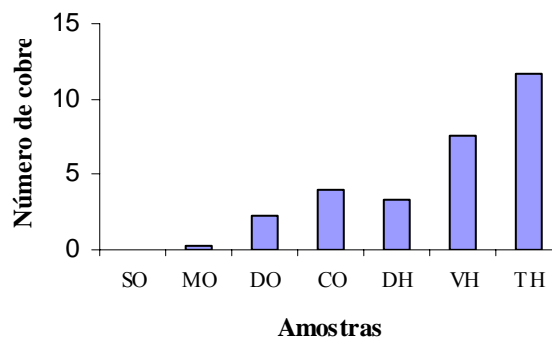


Figura 2 - Número de cobre determinado pelo método TAPPI para as polpas SO, MO, DO, CO, DH, VH e TH.

Sabe-se que a relação estequiométrica não é exata entre o número de cobre e o conteúdo de grupos carbonílicos, pois, dependendo da posição da carbonila cetônica na cadeia de celulose, pode não ocorrer redução do cobre e, assim, o resultado não refletirá o real teor de grupos carbonila. Por outro lado, um aumento no conteúdo de grupos carbonílicos implica aumento no número de cobre (RAPSON e HAKIM et al., 1957). Porém, para efeito de investigação das reações de oximação, o número de cobre foi utilizado como parâmetro para o conteúdo de grupos carbonílicos.

Para avaliação dos resultados, foi feita a conversão do número de cobre para miliequivalente (meq) de grupos carbonílicos por 100 g de polpa (Figura 3).

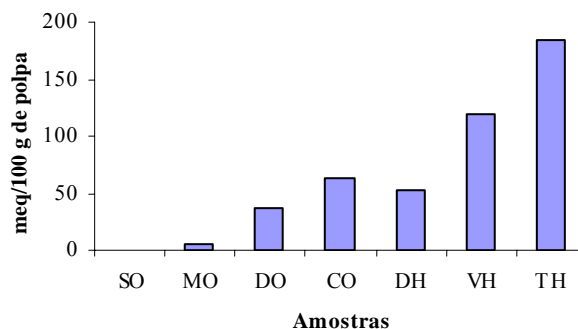


Figura 3 - Concentração em meq/100 g de polpa de grupos carbonílicos pelo método TAPPI para as polpas SO, MO, DO, CO, DH, VH e TH.

Reação de oximação

O método de oximação consiste na reação da celulose oxidada, usualmente denominada oxixelulose, com sal de hidroxilamina (geralmente cloreto).

A formação da oxima é lenta tanto em pH alto quanto baixo, porém alcança uma velocidade máxima em pH fracamente ácido. O perfil do pH contra a velocidade da reação entre a acetona e a hidroxilamina (H_2NOH), por exemplo, mostra que a velocidade de reação mais alta é obtida em pH igual a 4,5 (McMURRY et al., 1996).

Examinando cada estágio do mecanismo (Figura 4) pode-se perceber que é necessário um catalisador ácido para protonar o grupo hidroxila da carbinolamina, transformando-o em um melhor grupo retirador. O pH deve ser controlado, pois em meio fortemente ácido (pH baixo) ocorre protonação do átomo de nitrogênio da hidroxilamina com conseqüente perda do poder nucleofílico da espécie reagente (McMURRY et al., 1996).

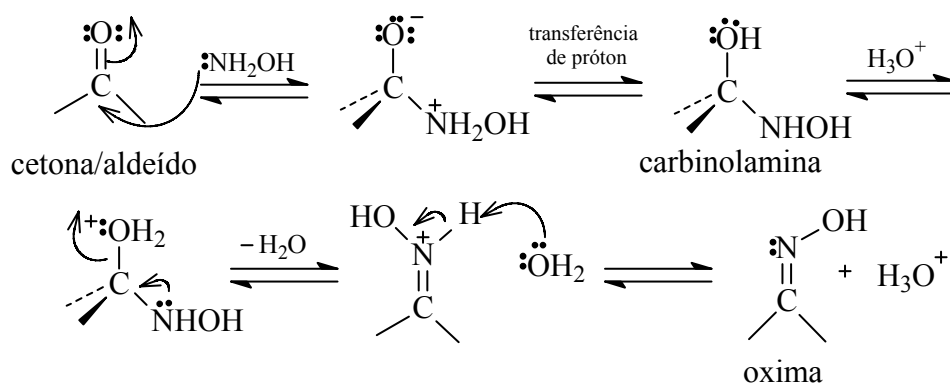


Figura 4 - Mecanismo da reação de grupos carbonílicos (cetona ou aldeído) com cloridrato de hidroxilamina.

Uma limitação desse método, relativa à natureza do material a ser analisado, é a presença de grupos carboxílicos que reagem com o cloridrato de hidroxilamina, levando à formação de sais de hidroxiamônio (Figura 5).

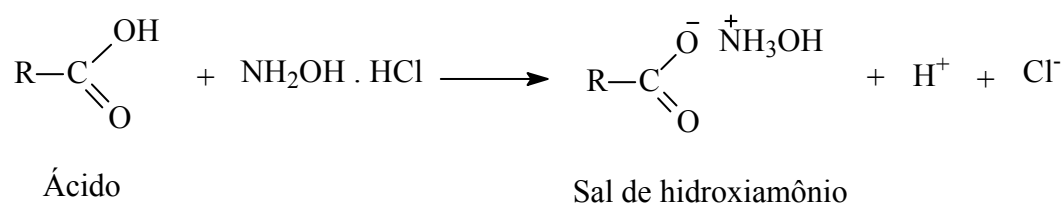


Figura 5 - Equação da reação do cloridrato de hidroxilamina com grupos carboxilas.

Neste trabalho, as análises foram feitas com o intuito de eliminar a interferência dos grupos carboxílicos, de acordo com metodologia descrita por Neimo e Sihtola (1963). Segundo estes autores, esta interferência pode ser eliminada através de um tratamento ácido com HCl 0,1 molL⁻¹ à temperatura constante de 25 °C. Na reação dos grupos carboxílicos com HCl, em 30 min a troca é total. Por outro lado na reação com grupos carbonílicos, após 15 minutos tem-se a decomposição de 10-20 % das oximas. O conteúdo de nitrogênio do produto, em cada caso, foi determinado após quatro tratamentos com tempo variado de reação com HCl, em intervalos de 30 minutos (Tabela 2). O conteúdo de oxima inicial dos grupos carbonílicos presentes na polpa foi obtido através do conteúdo de nitrogênio extrapolado para o tempo t = 0.

A influência do pH na reação de oximação

Foram investigados três valores de pH, descritos na literatura, para reação de oximação de materiais celulósicos: 4,4 (KIM et al., 2001; VICINI et al., 2004; PRINCI et al., 2006), 5 (ROCHAS et al., 1960, NEIMO e SIHTOLA et al., 1963) e 6,8 (NEIMO e SIHTOLA et al., 1963).

As porcentagens de nitrogênio foram convertidas em miliequivalente de carbonilas por 100 g de polpa (C_N) para cada tratamento ácido. Todos os gráficos de extrapolação foram plotados utilizando-se o tempo do tratamento versus 1/C_N, a extrapolação da reta para t=0 corresponde a 1/C₀ que fornece o conteúdo de grupos carbonilas em (meq/100 g)⁻¹ contabilizando somente as oximas.

Na Tabela 2 e nas Figuras 6, 7 e 8, são mostrados os resultados obtidos para reações de oximação da polpa CO em pH 4,4, 5,0 e 6,8 respectivamente.

Tabela 2 - Determinação do conteúdo de grupos carbonílicos em meq/100 g de polpa para polpa CO em pH 4,4, 5 e 6,8

pH	Tempo de tratamento com HCl 0,1 N min	Conteúdo de grupos carbonílicos e carboxílicos meq/100 g	Conteúdo de grupos carbonílicos (C_N) meq/100 g	$\frac{1}{C_N}$ (meq/100 g) ⁻¹	Extrapolação em t=0 $\frac{1}{C_0}$ (meq/100 g) ⁻¹	Conteúdo de grupos carbonílicos C_0 meq/100 g
4,4	0	10,714	-	-	0,315	3,168
	30		7,142	0,139		
	60		11,071	0,090		
	90		8,571	0,116		
	120		7,142	0,139		
5	0	18,928	-	-	0,059	16,891
	30		16,785	0,059		
	60		15,571	0,064		
	90		15,214	0,065		
	120		15,357	0,065		
6,8	0	8,214	-	-	0,195	5,133
	30		6,071	0,164		
	60		5,000	0,200		
	90		9,285	0,107		
	120		7,142	0,139		

De acordo com os resultados obtidos pelo método TAPPI, a amostra CO contém 62,85 meq/100 g de polpa (Figura 3). Esperava-se valor maior para a polpa oximada antes do tratamento ácido por causa da reação da hidroxilamina com os grupos carboxílicos. Porém, valores bem inferiores a estes foram encontrados, sendo iguais a 10,71, 18,92 e 8,21 meq/100 g de polpa para reação em pH 4,4, 5,0 e 6,8 respectivamente (Tabela 2).

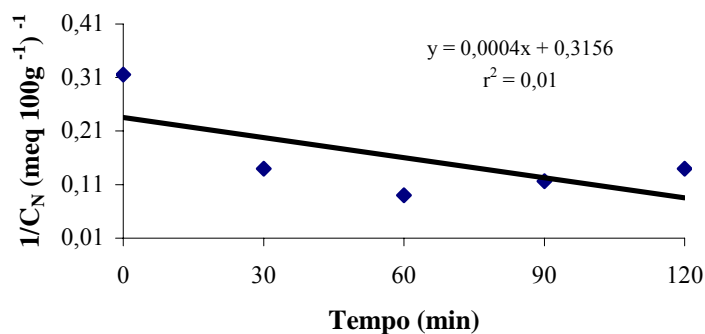


Figura 6 - Determinação do conteúdo de carbonilas pela extrapolação dos valores de nitrogênio da polpa CO após reação de oximação, realizada em pH 4,4, 0,1 mol NH₂OH . HCl/2 g de polpa e 48 h sob agitação.

O conteúdo de grupos carbonílicos encontrados nas polpas após tratamento ácido de 60 min (pH 4,4) e 90 min (pH 6,8) foi de 11,07 meq (0,15% de N) e 9,28 meq (0,13% de N) por 100 g de polpa, respectivamente. Estes valores foram maiores em relação à polpa oximada original que apresentou 10,71 meq (0,15% de N) e 8,21 meq (0,11% de N) por 100 g de polpa para a reação em pH 4,4 e 6,8, respectivamente. Esta discrepância pode ser explicada pela metodologia utilizada para determinação do conteúdo de nitrogênio. O erro experimental da análise elementar (CHN) é da ordem de 0,3%, e as amostras tratadas com ácido clorídrico durante 60 e 90 minutos deveriam apresentar menor porcentagem de nitrogênio em relação à polpa oximada, e, na verdade, exibiram maior porcentagem de nitrogênio. Porém, as porcentagens de nitrogênio determinadas encontram-se dentro do limite do erro experimental das medidas.

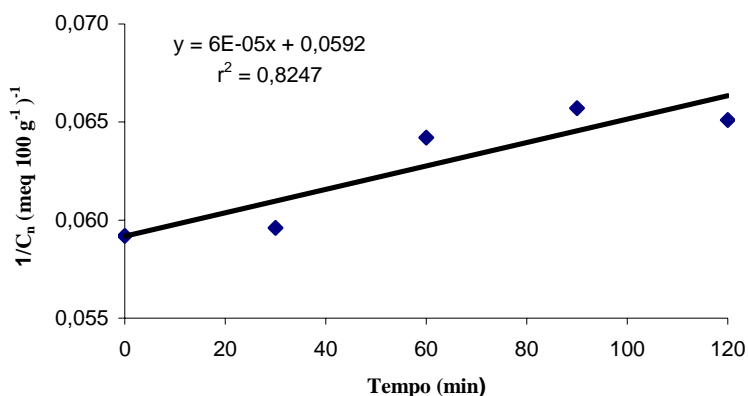


Figura 7 - Determinação do conteúdo de carbonilas pela extrapolação dos valores de nitrogênio da polpa CO após reação de oximação realizada em pH 5,0, 0,1 mol NH₂OH . HCl/2 g de polpa e 48 h sob agitação.

Para os tratamentos ácidos das polpas oximadas em pH 4,4 (Figura 6) e em pH 6,8 (Figura 8), a razão 1/C_N diminuiu com o tempo do tratamento ácido. Já para amostras oximadas em pH 5 (Figura 7), a razão 1/C_N aumentou com o tempo, sendo este o comportamento previsto, uma vez que à medida que aumenta o tempo do tratamento ácido, aumenta a hidrólise dos grupos carboxílicos (tratamento íon-troca) diminuindo C_N e, conseqüentemente, aumentando 1/C_N. Não se encontrou uma explicação química justificável para o comportamento ideal do tratamento ácido somente em pH 5,0, uma vez que o pH em que foi realizada a oximação não exerce nenhuma influência no tratamento ácido.

De acordo com estes resultados, em nenhuma das condições de variação de pH a reação ocorreu quantitativamente, porém em pH 5,0 houve maior formação do produto (oxima). Assim, em todos outros estudos acerca das reações de oximação utilizou-se pH 5,0.

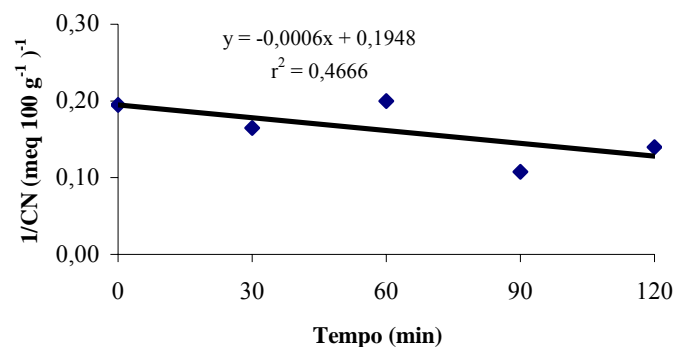


Figura 8 - Determinação do conteúdo de carbonilas pela extrapolação dos valores de nitrogênio da polpa CO após reação de oximação realizada em pH 6,8, 0,1 mol NH₂OH . HCl/2 g de polpa e 48 h sob agitação.

A influência do tempo na reação de oximação

Foi avaliado o rendimento da reação de oximação em função do tempo, que variou de 48 h sob agitação (VICINI et al., 2004; PRINCI et al., 2006) e 2 h sob agitação/20 h em repouso (NEIMO e SIHTOLA et al., 1963). Na Tabela 3 e nas Figuras 7 e 9 são mostrados os resultados obtidos para reações de oximação da polpa CO com tempo de 48 h sob agitação e 2 h sob agitação seguida de 20 h em repouso.

Tabela 3 - Determinação do conteúdo de grupos carbonílicos em meq/100 g de polpa para polpa CO nos tempos de 48 h sob agitação e 2 h sob agitação seguindo de 20 h em repouso

Tempo de reação*	Tempo de tratamento com HCl 0,1 N min	Conteúdo de grupos carbonílicos e carboxílicos meq/100 g	Conteúdo de grupos carbonílicos (C _N) meq/100 g	$\frac{1}{C_N}$ (meq/100 g) ⁻¹	Extrapolação em t=0 $\frac{1}{C_0}$ (meq/100 g) ⁻¹	Conteúdo de grupos carbonílicos C ₀ meq/100 g
48h A	0	18,928	-	-		
	30		16,785	0,059		
	60		15,571	0,064	0,059	16,891
	90		15,214	0,065		
	120		15,357	0,065		
2h A / 20 R	0	5,928				
	30		8,785	0,113		
	60		11,642	0,085	0,111	8,9526
	90		7,714	0,129		
	120		12,714	0,078		

*A=agitação magnética, R=repouso

Considerando o conteúdo de grupos carbonílicos presentes na amostra CO pelo método TAPPI (Figura 3), somente 9,4% das carbonilas reagiram com a hidroxilamina para dar as oximas após 2 h sob agitação seguida por 20 h em repouso; enquanto 30% das carbonilas reagiram no tempo de 48 h de agitação (Tabela 3).

Os resultados encontrados para todos os tratamentos ácidos na reação realizada em 2 h, sob agitação seguida de 20 h em repouso, foram maiores em relação aos obtidos com a polpa oximada original e, ainda, a amostra com extrapolação no tempo zero apresentou valor maior no conteúdo de grupos carbonílicos em relação à polpa oximada antes do tratamento ácido (Tabela 3). Porém, para todos estes resultados, as porcentagens de nitrogênio determinadas encontravam-se dentro do erro experimental da medida. Além disso, o comportamento da amostra oximada em 2 h sob agitação seguida de 20 h em repouso, para o tratamento ácido, não foi o previsto, uma vez que a razão $1/C_N$ diminuiu com o tempo do tratamento ácido.

Na busca de melhoria das condições de reação de oximação, manteve-se o pH 5 e o tempo de 48 h de agitação, por serem as condições que apresentam melhores resultados.

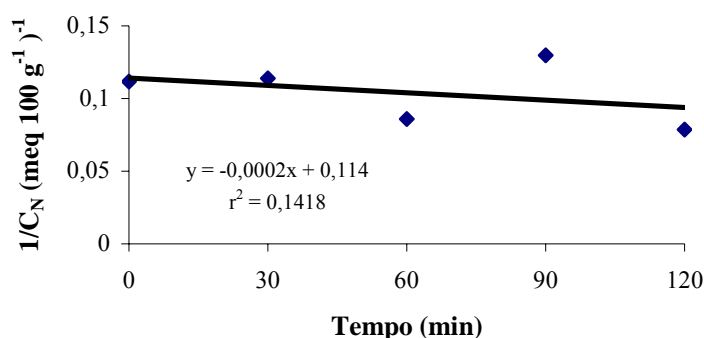


Figura 9 - Determinação do conteúdo de carbonilas pela extrapolação dos valores de nitrogênio da polpa CO após reação de oximação realizada em pH 5, 0,1 mol $NH_2OH \cdot HCl$ /2 g de polpa e 2 h sob agitação/20 h em repouso.

A influência da concentração hidroxilamina utilizada na reação de oximação

Nesta etapa do trabalho, investigou-se se a quantidade de hidroxilamina teria influência no rendimento da reação. Foram testadas a relação 0,1 e 0,4 mol de $NH_2OH \cdot HCl$ por 2 g de polpa. Na Tabela 4 e nas Figuras 7 e 10 são mostrados os resultados obtidos para reações de oximação da polpa CO utilizando 0,1 e 0,4 mol $NH_2OH.HCl$ por 2 g de polpa respectivamente.

Tabela 4 - Determinação do conteúdo de grupos carbonílicos, expresso em meq/100 g de polpa, para polpa CO na relação de 0,1 e 0,4 mol NH₂OH . HCl por 2 g de polpa

Mol de NH ₂ OH . HCl/2 g de polpa	Tempo de tratamento com HCl 0,1 N min	Conteúdo de grupos carbonílicos e carboxílicos meq/100 g	Conteúdo de grupos carbonílicos (C _N) meq/100 g	$\frac{1}{C_N}$ (meq/100 g) ⁻¹	Extrapolação em t=0 $\frac{1}{C_0}$ (meq/100 g) ⁻¹	Conteúdo de grupos carbonílicos C ₀ meq/100 g
0,1	0	18,928	-	-		
	30		16,785	0,059		
	60		15,571	0,064	0,059	16,891
	90		15,214	0,065		
	120		15,357	0,065		
0,4	0	7,000	-	-		
	30		6,000	0,166		
	60		8,571	0,116	0,040	24,449
	90		7,714	0,129		
	120		2,714	0,368		

Os resultados na Tabela 4 indicam que a reação com 0,1 mol NH₂OH . HCl por 2 g de polpa proporcionol maior rendimento.

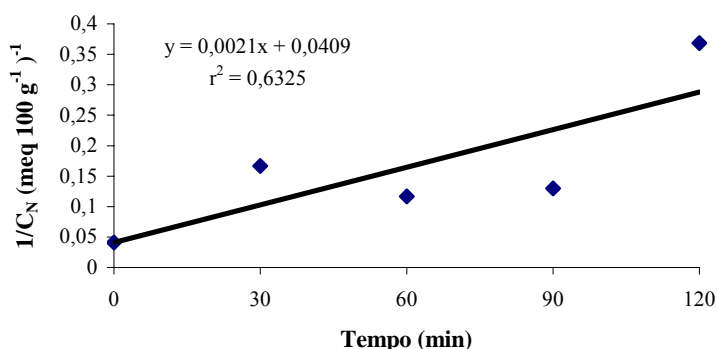


Figura 10 - Determinação do conteúdo de carbonilas pela extrapolação dos valores de nitrogênio da polpa CO após reação de oximação realizada em pH 5, 0,4 mol NH₂OH . HCl/2 g de polpa e 48 h sob agitação.

Assim como na reação de oximação no tempo de 2 h sob agitação seguida por 20 h em repouso (Tabela 3), na reação utilizando 0,4 mol NH₂OH . HCl por 2 g de polpa (Tabela 4 e Figura 10), o conteúdo de grupos carbonílicos para a amostra extrapolada no tempo zero foi maior em relação ao da polpa oximada antes do tratamento ácido. Tal discrepância pode ser justificada pelo erro experimental da medida de nitrogênio (CHN), uma vez que para todos os valores de C_N a porcentagem de nitrogênio foi menor que 0,3% ou, ainda, pode ser justificada pelo fato de o tratamento ácido não seguir a tendência descrita por Neimo e Sihtola (1963).

A influência do tipo de oxidação sobre a reação de oximação

Nesta etapa do trabalho foram avaliadas as reações de oximação em relação ao tipo de amostra, considerando-se os diferentes graus de oxidação da amostra e os grupos carbonílicos formados. Realizaram-se reações de oximação utilizando as polpas DH, VH, TH, oxidadas com NaIO₄, e com maior teor de grupos aldeídos. As condições das reações de oximação para estas amostras foram pH 5,0, 48 h e 0,1 mol NH₂OH . HCl / 2 g de polpa, por serem as mais adequadas dentro dos limites de erro para a reação de oximação.

Na Tabela 5 e nas Figuras 11, 12, 13 são apresentados os resultados obtidos para reações de oximação das polpas DH, VH, TH.

Tabela 5 - Determinação do conteúdo de grupos carbonílicos em meq/100 g de polpa para as amostras DH, VH, TH em pH 5, 48 h de reação e 0,1 mol NH₂OH . HCl/2 g de polpa

Amostra	Tempo de tratamento com HCl 0,1 N min	Conteúdo de grupos carbonílicos e carboxílicos meq/100 g	Conteúdo de grupos carbonílicos (C _N) meq/100 g	$\frac{1}{C_N}$ (meq/100 g) ⁻¹	Extrapolação em t=0 $\frac{1}{C_0}$ (meq/100 g) ⁻¹	Conteúdo de grupos carbonílicos C ₀ meq/100 g
DH	0	36,071	-	-	0,036	27,322
	30		19,500	0,051		
	60		17,857	0,056		
	90		15,928	0,062		
	120		13,928	0,071		
VH	0	47,714	-	-	0,017	57,142
	30		44,214	0,022		
	60		36,642	0,027		
	90		32,642	0,030		
	120		31,714	0,031		
TH	0	51,785	-	-	0,023	42,553
	30		38,785	0,025		
	60		37,857	0,026		
	90		37,142	0,027		
	120		34,500	0,028		

Observa-se, pelos resultados do método TAPPI, que a amostra de polpa oxidada com ozônio (polpa CO) apresentou 62,85 meq/100 g de polpa, resultado bastante próximo ao da polpa DH que mostrou 52,31 meq/100 g de polpa (Figura 6). Porém, no método de oximação as polpas oximadas exibiram valores bem diferentes, sendo 18,92 meq/100 g de polpa (30% de rendimento) para polpa CO (Tabela 4) e 36,07 meq/100 g de polpa (69% de rendimento)

para polpa DH (Tabela 5). Esta diferença no rendimento da reação pode estar associada ao tipo de carbonilas, pois a polpa DH possui praticamente carbonilas de aldeídos que são mais reativas que as carbonilas de cetonas, presentes em maior quantidade na polpa CO.

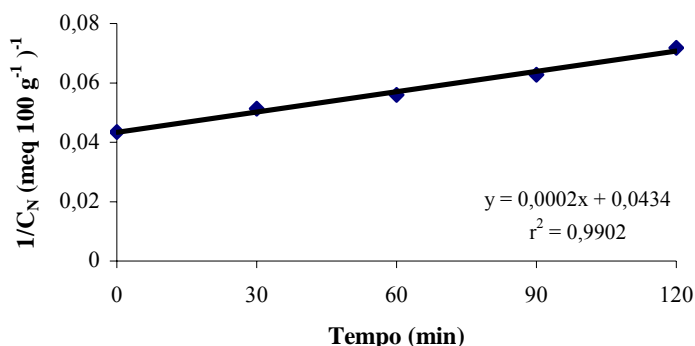


Figura 11 - Determinação do conteúdo de carbonilas pela extrapolação dos valores de nitrogênio, para as amostras DH.

Pelo método TAPPI foram obtidos 52,31, 118,51 e 184,43 meq/100 g de polpa para as amostras de polpa DH, VH, TH respectivamente (Figura 6). De acordo com esses resultados, observa-se que o aumento de 12 horas na reação de oxidação com o NaIO₄ levou a um acréscimo de 66,06 ± 0,19 meq de grupos carbonílicos por 100 g de polpa.

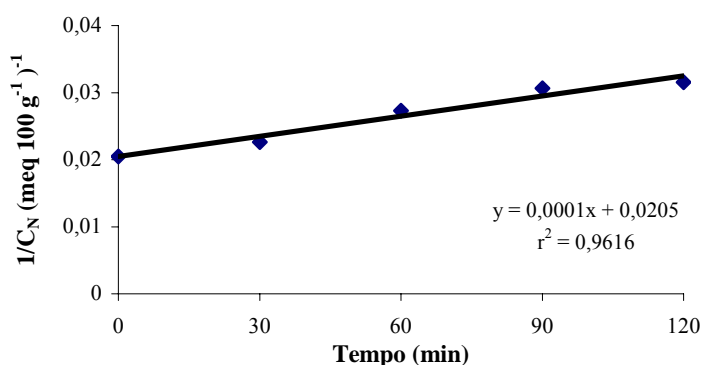


Figura 12 - Determinação do conteúdo de carbonilas pela extrapolação dos valores de nitrogênio, para as amostras VH.

Pelo método da oximação, foram obtidos, para amostras oximadas DH, VH, TH 36,07, 47,71 e 51,78 meq/100 g de polpa, respectivamente (Tabela 5). Observa-se que à medida que se eleva o grau de oxidação da amostra, aumenta também o conteúdo de grupos carbonílicos; porém, este aumento não foi proporcional à oxidação das amostras. O rendimento da reação

de oxidação com NaIO_4 por 12 h (polpa DH) foi de 69%, superior àquele encontrado para a oxidação por 24 h (polpa VH, 40%) e 36 h (polpa TH, 28%). Analisando esses dados, nota-se que à medida que aumenta o tempo de oxidação o rendimento diminui. Uma explicação para este fato pode estar relacionada com a oxidação da superfície e interior da fibra de celulose. Assim, com 12 h de oxidação com NaIO_4 , boa parte ou toda a superfície da fibra já havia sido oxidada e um maior tempo de oxidação iniciaria a oxidação no interior das fibras de celulose. Isso explicaria o fato do rendimento da reação de oxidação diminuir com o aumento da oxidação, pois regiões menos acessíveis da polpa celulósica estariam disponíveis nestas polpas mais oxidadas.

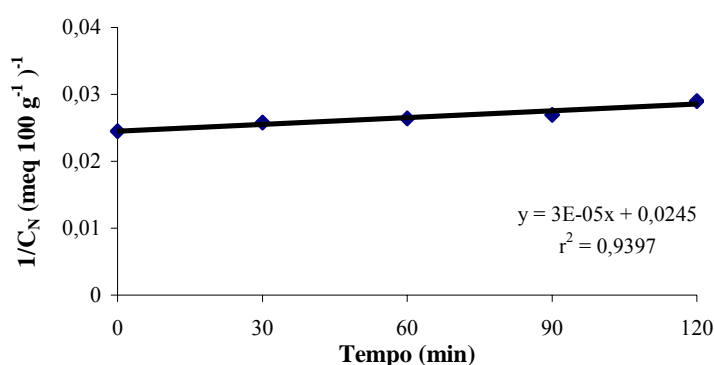


Figura 13 - Determinação do conteúdo de carbonilas pela extrapolação dos valores de nitrogênio, para as amostras TH.

Para todas estas amostras houve correlação alta e positiva entre a razão $1/C_N$ e o tempo do tratamento ácido (Figuras 11, 12, 13). Porém, para a polpa VH, o conteúdo de grupos carbonílicos para a amostra extrapolada em $t = 0$ (57,14 meq/100 g) foi maior em relação ao conteúdo da polpa oximada antes do tratamento ácido (47,71 meq/100 g). Todos os valores de C_N encontraram-se fora do erro experimental (CHN). Essa discrepância só poderia ser explicada pelo tratamento ácido. Assim, a hidrólise das oximas e dos sais de hidroxiamônio não teria o comportamento descrito por Neimo e Sihtola (1963), portanto, não poderia extrapolar os valores para zero.

3.3 Espectroscopia FT-IR

A espectroscopia FT-IR é uma técnica que tem sido utilizada para caracterização de celulose. Análises de polpa de celulose tratada com hidróxido de sódio e dióxido de carbono, realizadas por YOUN OH et al., 2005, permitiram caracterizar as principais modificações através de observações dos espectros no infravermelho. SCHWANNINGER et al., 2004 utilizaram a técnica de FT-IR para estudar os efeitos da temperatura, tamanho de partícula e tratamento mecânico na madeira e celulose. Outros estudos sobre caracterização de celulose oxidada empregando FT-IR também já foram descritos (VICINI et al., 2004; AIMIN et al., 2005; ŁOJEWSKA et al., 2005; PRINCI et al., 2006).

As bandas de absorção em $4000-2995\text{ cm}^{-1}$ (estiramento de ligação OH), 2900 cm^{-1} (estiramento de ligação CH), 1430 cm^{-1} (deformação no plano de HCH e OCH), 1375 cm^{-1} (deformação angular de CH), 900 cm^{-1} (vibrações de deformação e estiramento de COC, CCO e CCH nos C-5 e C-6) são especialmente importantes para a caracterização das regiões amorfas e cristalinas da celulose, pois praticamente todas as modificações na estrutura da celulose são expressas no valor de absorbância de cada pico (YOUN OH et al., 2005). Essas bandas estão presentes em todos os espectros das polpas analisadas. Porém, nenhuma menção pode ser feita a respeito de mudanças nas regiões amorfas e cristalinas da celulose depois de oxidada, uma vez que as amostras não foram pesadas para a obtenção dos espectros no infravermelho.

A ligação de hidrogênio intramolecular entre o grupo OH em C2 e o oxigênio (heteroátomo), entre o grupo OH em C3 e o grupo hidroximetileno (CH_2OH), e também a ligação de hidrogênio intermolecular entre o grupo hidroximetileno (CH_2OH) com o oxigênio do grupo OH em C3 da outra molécula geralmente é observada em $3455-3410$, $3375-3340$ e $3310-3230\text{ cm}^{-1}$, respectivamente (SCHWANNINGER et al., 2004; YOUN OH et al., 2005). Em todos os espectros, a absorbância máxima foi próxima de 3415 cm^{-1} , mostrando a ligação de hidrogênio intramolecular entre o grupo OH em C2 e o oxigênio (heteroátomo). O estiramento de ligação CH em todos os espectros foi próximo de 2900 cm^{-1} .

Os espectros no infravermelho das amostras oxidadas com ozônio estão reproduzidos na Figura 14. Os espectros no infravermelho para as amostras oxidadas (polpas MO, DO e CO) foram semelhantes aos da polpa de origem (polpa SO), à exceção dos picos em 1718 cm^{-1} e 1734 cm^{-1} , característicos de estiramento de ligação C=O, cujo aumento da intensidade foi proporcional à oxidação das amostras.

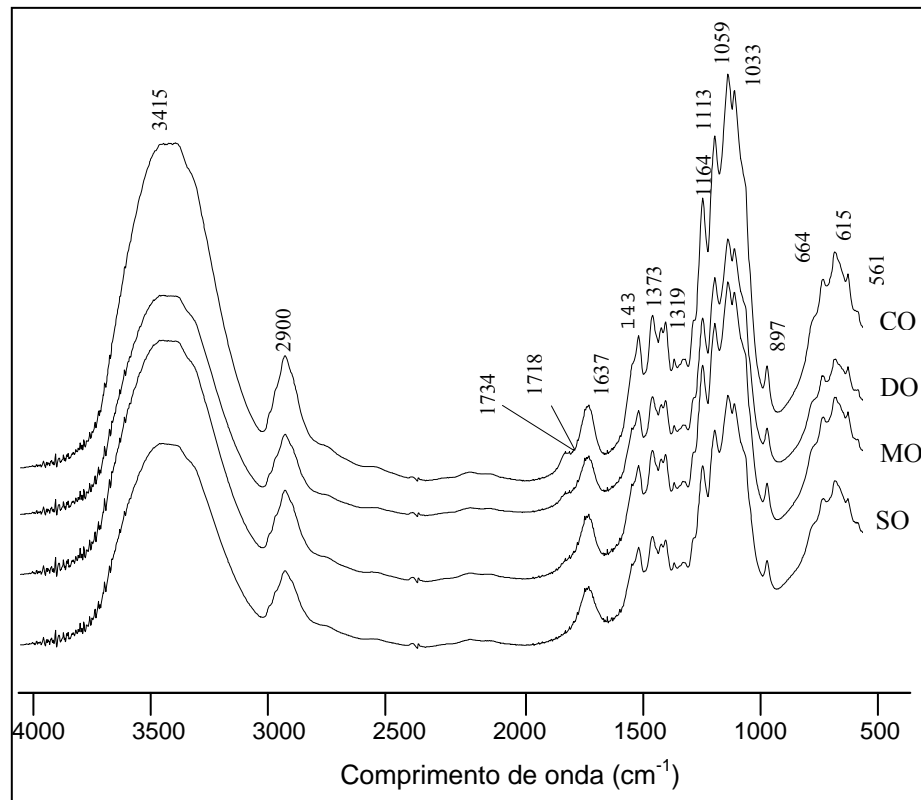


Figura 14 - Espectros no infravermelho das amostras oxidadas com ozônio nas seguintes concentrações: 5% (polpa CO), 2,5% (polpa DO), 0,5% (polpa MO) e polpa não oxidada (polpa SO).

A análise pela espectroscopia FT-IR, para amostras de polpa de celulose oxidadas ou não, requer cuidados especiais e um tratamento prévio de secagem devido à grande facilidade de absorção de água (VICINI et al., 2004).

Para amostras oxidadas com NaIO_4 a identificação do grupo aldeído torna-se ainda mais difícil, pois a celulose pode estar parcialmente ou completamente na forma hidratada, como hemiacetal ou hemialdeído, e então a absorção característica da carbonila do aldeído não é identificada (VICINI et al., 2004). O alargamento do pico da água (1640 cm^{-1}) também pode interferir nas faixas de absorção da carbonila, tornando a interpretação do espectro bastante difícil e às vezes impossível (ŁOJEWSKA et al., 2005). Os espectros no infravermelho das amostras oxidadas com NaIO_4 estão apresentados na Figura 15. Observa-se que a absorção da $\text{C}=\text{O}$ foi bastante discreta para as amostras oxidadas TH, VH e DH, o que pode estar relacionado ao alargamento do pico de água residual que não foi completamente removida durante a secagem com P_2O_5 .

VICINI et al., 2004 e PRINCI et al., 2006 obtiveram espectro no infravermelho de polpas celulósicas oxidadas com NaIO_4 tendo a banda de absorção da carbonila bem definida.

Nesse caso, a oxidação da polpa foi feita de modo mais exaustivo em relação às condições de oxidação empregadas nesse trabalho, ou seja, grupos carbonílicos foram formados em maior quantidade e, além disso, as amostras foram secas por tratamento térmico.

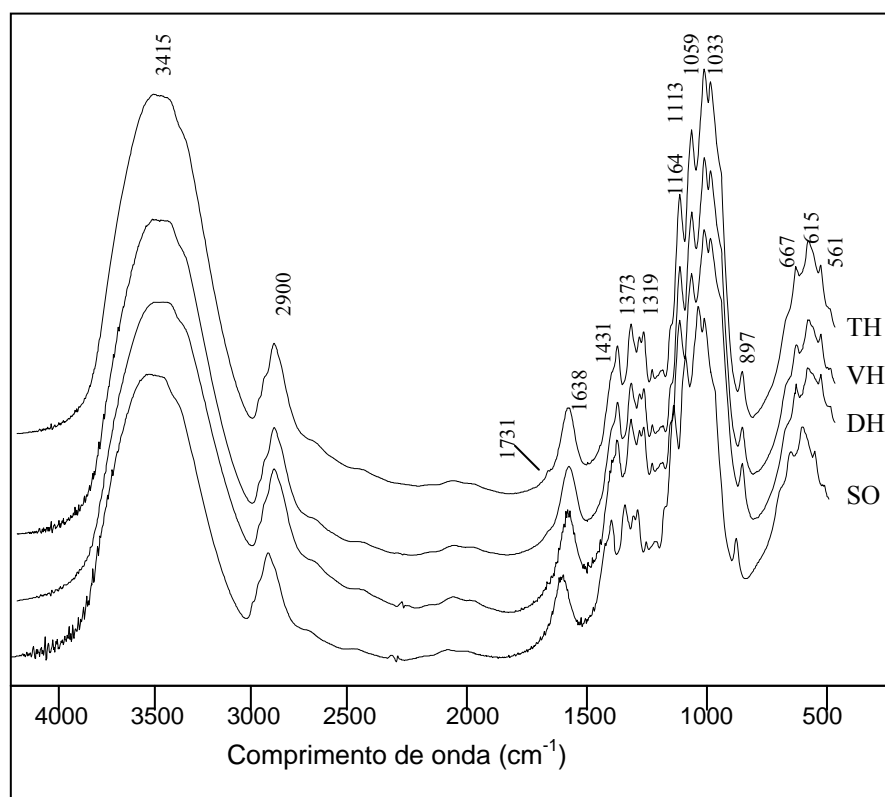


Figura 15 - Espectro no infravermelho das amostras oxidadas com NaIO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ nos seguintes tempos de reação: 36 h (TH), 24 h (VH), 12 h (DH) e amostra de polpa não oxidada (SO).

Embora a polpa de celulose branqueada comercial (SO) contenha pequena quantidade de grupos carbonílicos, estes não apareceram no espectro de infravermelho; portanto, a espectroscopia no infravermelho não se mostrou uma ferramenta qualitativa útil na determinação de grupos carbonílicos em amostras de celulose branqueada comercial, ou seja, que contenham baixos teores desses grupos. Além disso, a identificação do grupo carbonílico no espectro no infravermelho de amostras oxidadas com NaIO_4 foi mais difícil em comparação às amostras oxidadas com O_3 , devido à natureza da carbonila associada à presença de água residual.

4. Conclusões

O maior rendimento da reação de oximação (69 %) foi alcançado com a polpa oxidada com NaIO_4 por 12 h. As condições para reação de oximação testadas, variando-se o pH, a quantidade utilizada do reagente cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) e o tempo da reação, cujas reações alcançaram os resultados mais adequados, foram em pH 5, 48 h de reação sob agitação e 0,1 mol $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ /2 g de polpa.

As amostras oxidadas com NaIO_4 foram mais reativas que a amostra de polpa com ozônio, devido à natureza das carbonilas formadas.

O método de oximação, aliado à análise elementar (CHN), não se mostrou uma ferramenta viável na quantificação de carbonila em polpa de celulose kraft branqueada comercial, uma vez que o método não funcionou bem nem para polpas altamente oxidadas contendo um elevado teor de grupos carbonílicos.

A espectroscopia no infravermelho não se mostrou também uma ferramenta qualitativa útil na determinação de grupos carbonílicos em amostras de celulose branqueada comercial. A identificação do grupo carbonílico no espectro no infravermelho de amostras oxidadas com NaIO_4 foi mais difícil em comparação às amostras oxidadas com O_3 .

5- Referências

- AIMIN, T.; HONGWEI, Z.; GANG, C.; GUOHUI, X.; WENZHI, L. Influence of ultrasound treatment on accessibility and regioselective oxidation reactivity of cellulose. *Ult. Sonoch.* 12, p 467, 2005.
- FRAS, L.; JOHANSSON, L.; STENIUS, P.; LAINE, J.; STANA-KLEINSCHEK, K.; RIBITSCH, V. Analysis of the oxidation of cellulose fibres by titration and XPS. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 260, p 101, 2005.
- GREEN, J. W. Determination of carbonylic groups. In: Whistler, R.L., BeMiller, J.N., Wolfrom, M.L. (Eds.), *Methods in Carbohydrate Chemistry*, vol. III. Academic Press, New York. p 49 1963.
- FORSSKÄHL. Papermaking science and technology. In: GULLICHEN, J.; PAULAPURO, H (Eds). *Book 3: Forest products chemistry*. Helsinki : Fapet Oy. p 350. 2000.
- KIM, U.; KUGA, S. Thermal decomposition of dialdehyde cellulose and its nitrogen-containing derivatives. *Thermochimica Acta.* 369, p 79-85, 2001.
- LEWIN, M.; EPSTEIN, J. Functional Groups and Degradation of Cotton Oxidized by Hypochlorite. *J. Polym. Sci.* 58, p 1023, 1962.
- ŁOJEWSKA, J.; MIŚKOWIEC, P.; ŁOJEWSKI, T.; PRONIEWICZ, L. M. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. *Polym. Degrad. Stab.* 88, p 512, 2005.
- McMURRY, *Química Orgânica*. v 2, 4ed, 100, 1996.
- MITIKKA-EKLUND, M.; HALTTUNEN, M.; MELANDER, M.; RUUTTUNEN, K.; VUORINEN, T. *Fibre Engineering*. 10 th International Symposium on wood and Pulping Chemistry, Yokohama, Japan. p 432, 1999.
- NABAR, G. M.; PADMANABHAN, C. V. Estimation of COOH groups in cellulose materials. *Proc. Indian Acad. Sci.* 31A. p 371, 1950.
- NEIMO, L.; SIHTOLA, H. Investigations on Carbonyl Groups of Cellulose. *Papper och Trä Specialnummer.* 4, p 243, 1963.
- OBOLENSKAYA, A. V.; ELNISTSKAYA, Z. P.; LEIONOVITCH, A. A. Laboratory manipulations in wood and cellulose chemistry. *Ecology*, Moscow. p 211, 1991.
- POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; KOSMA, P.; SAARIAHO, A. M.; VUORINEN, T. On the nature of carbonyl groups in cellulosic pulps. *Cellulose.* 12, p 43, 2005.
- PRINCI, E.; VICINI, S.; PEDEMONTE, E.; GENTILE, COCCA, M.; MARTUSCELLI, E. Synthesis and mechanical characterisation of cellulose based textiles grafted with acrylic monomers. *Eur. Polym. J.* 42, p 51, 2006.
- RAPSON, W. H.; HAKIM, K. A. Carbonyl Groups in Cellulose and Colour Reversion. *Pulp Paper Magazine Canada.* p 151, 1957.

ROCHAS, P.; GAVET, L.; BUSSIÈRE, P. Contribution a l'étude des methods de dosage des groups carboxyles et carbonyles des celluloses oxydées par l'acide periodique. Bull. Inst. Textile France. 57, p 19, 1960.

RÖHRLING, R.; POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; LANGE, T.; BORGARDS, A.; SIXTA, H.; KOSMA, P. A novel method the determination of carbonyl groups in celluloses by fluorescence labeling. 2. Validation and Applications. Biomacromolecules. 3, p 969, 2002.

RÖHRLING, R.; POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; LANGE, T.; EBNER, G.; SIXTA, H.; KOSMA, P. A novel method the determination of carbonyl groups in celluloses by fluorescence labeling. 1. Method development. Biomacromolecules. 3, p 959, 2002.

SCHWANNINGER, M.; RODRIGUES, J. C.; PEREIRA, H.; HINTERSTOISSER, B. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. Vib. Spectrosc. 36, p 23, 2004.

TAPPI, T 430 om-94, Copper number of pulp, paper, and paperboard, 2000.

VARMA, A. J.; KULKARNI, M. P. Oxidation of cellulose under controlled conditions. Polym. Degrad. Stab. 77, p 25, 2002.

VICINI, S.; PRINCI, E.; LUCIANO, G.; FRANCESCHI, E.; PEDEMONTE, E.; OLDAK, D.; KACZMAREK, H.; SIONKOWSKA, A. Thermal analysis and characterisation of cellulose oxidized sodium methaperiodate. Thermochim Acta. 418, p 123, 2004.

YOUN OH, S.; YOO, D. I.; SHIN, Y.; SEO, G. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. Carbohydr. Res. 340, p 417, 2005.

V. Conclusões Gerais

Na determinação quantitativa de grupos carboxílicos em polpa celulósica Kraft branqueada, o método de titulação potenciométrica desenvolvido mostrou-se uma excelente ferramenta, sendo mais viável em relação ao método TAPPI, considerando-se a facilidade de execução, o tempo de análise, o custo de reagentes e a precisão dos resultados.

Por outro lado, a reação de oximação, aliado a análise elementar (CHN) para a determinação quantitativa de grupos carbonílicos em polpa de celulose não se mostrou um método viável.

As condições para reação de oximação que alcançaram os resultados mais adequados foram em pH 5, 48 h de reação sob agitação e 0,1 mol $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ /2 g de polpa.

Em adição, a espectroscopia no infravermelho não se mostrou uma ferramenta qualitativa útil na determinação de grupos carbonílicos em amostras de celulose branqueada comercial. A identificação do grupo carbonílico no espectro no infravermelho de amostras oxidadas com NaIO_4 foi mais difícil em comparação as amostras oxidadas com O_3 .

VI. Anexo
Curvas de Titulação Potenciométrica

Repetição 1- Amostra de polpa SO

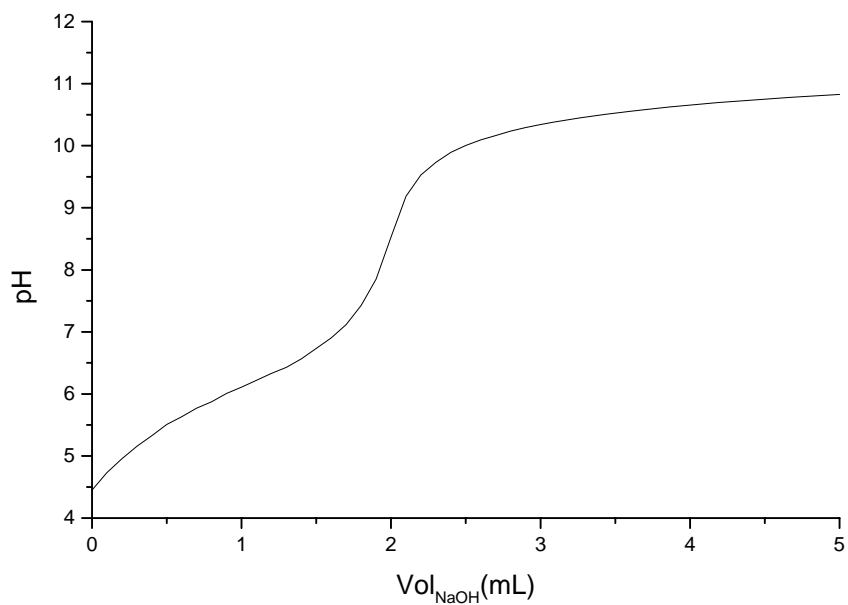


Figura 1A - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa SO.

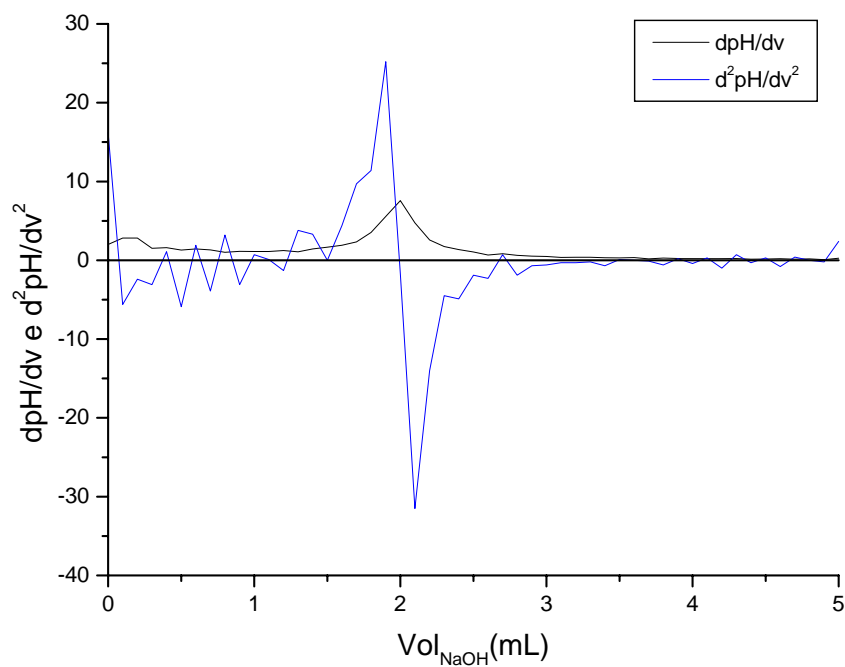


Figura 2A - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda ($\text{d}^2\text{pH/dv}^2$) derivada para amostra de polpa SO.

Repetição 2 - Amostra de polpa SO

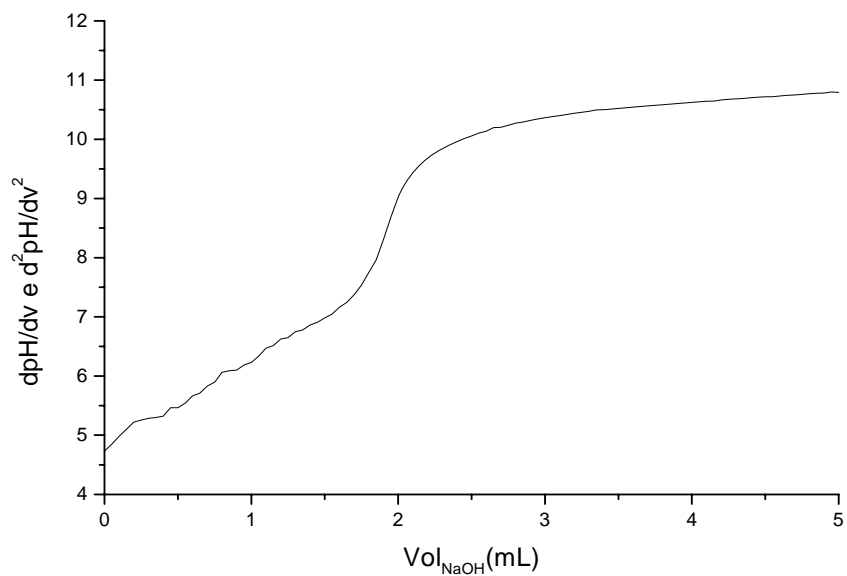


Figura 3A - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa SO.

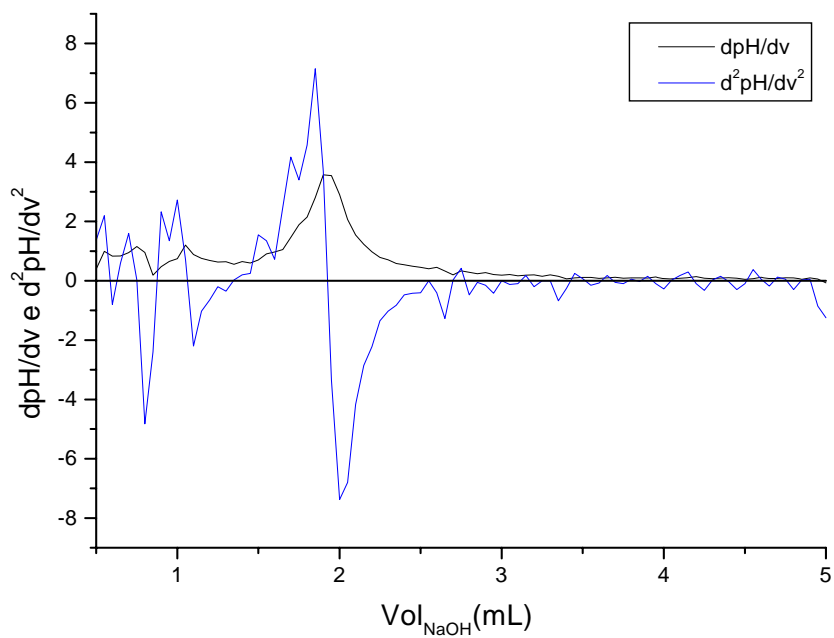


Figura 4A - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda ($\text{d}^2\text{pH/dv}^2$) derivada para amostra de polpa SO.

Repetição 3 - Amostra de polpa SO

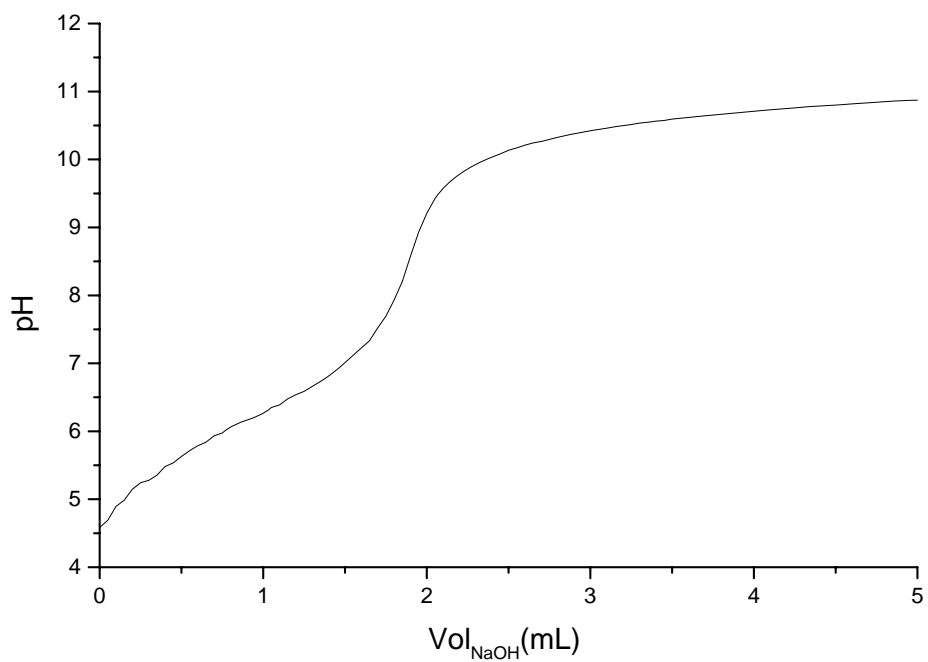


Figura 5A -Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa SO.

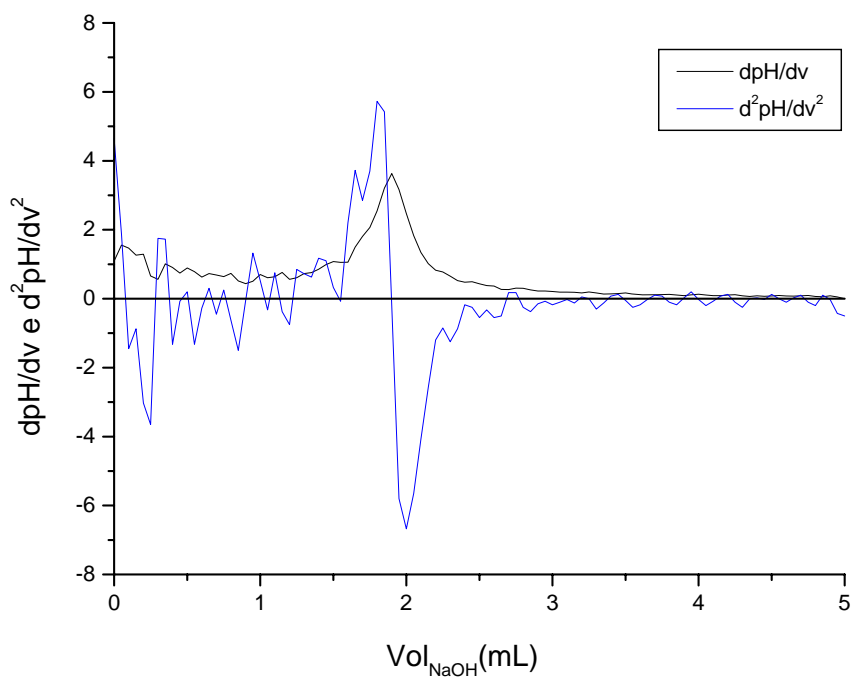


Figura 6A - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d²pH/dv²) derivada para amostra de polpa SO.

Repetição 1 - Amostra de polpa MO

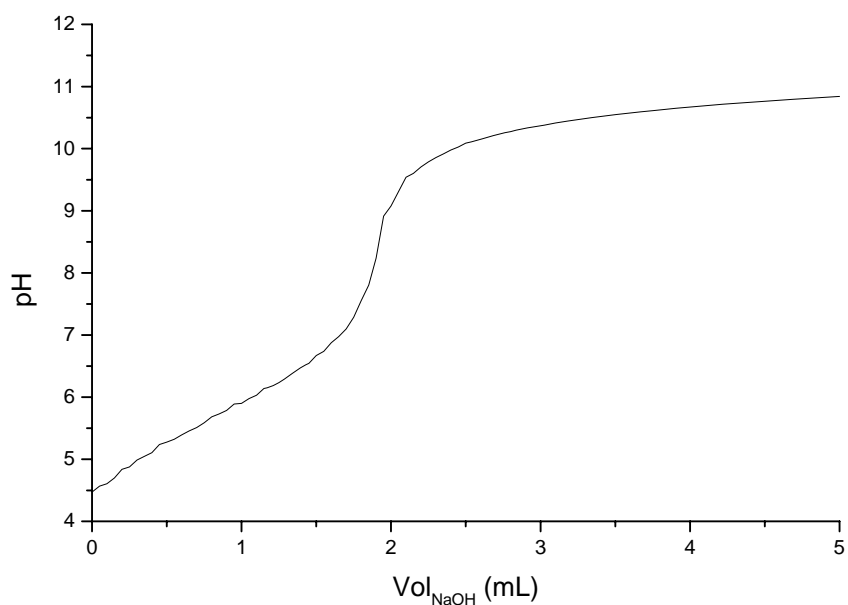


Figura 1B - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa MO.

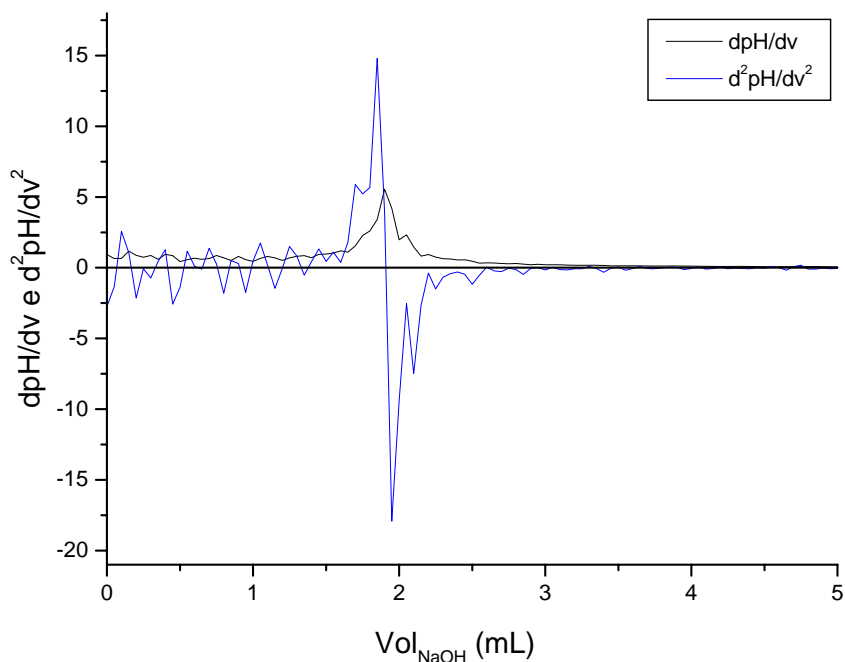


Figura 2B - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa MO.

Repetição 2 - Amostra de polpa MO

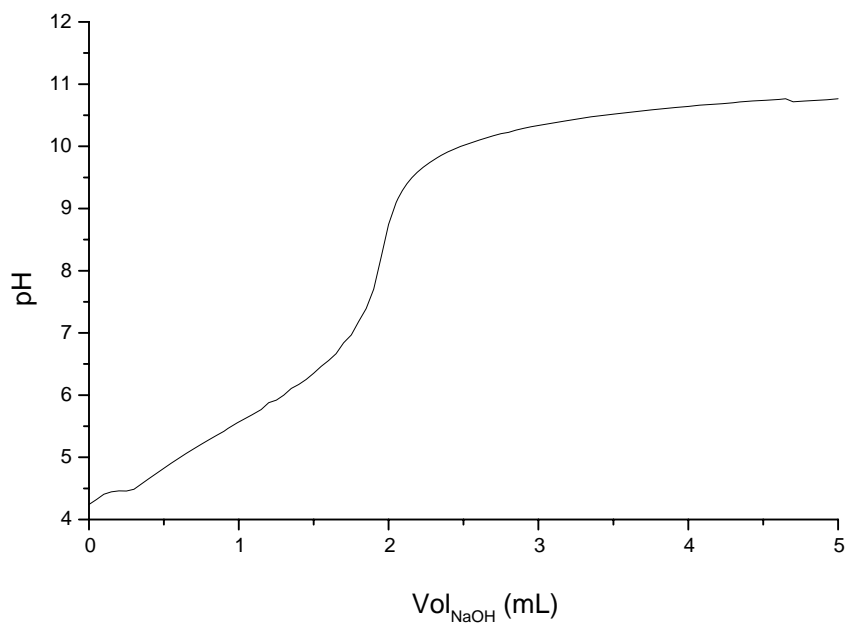


Figura 3B - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa MO.

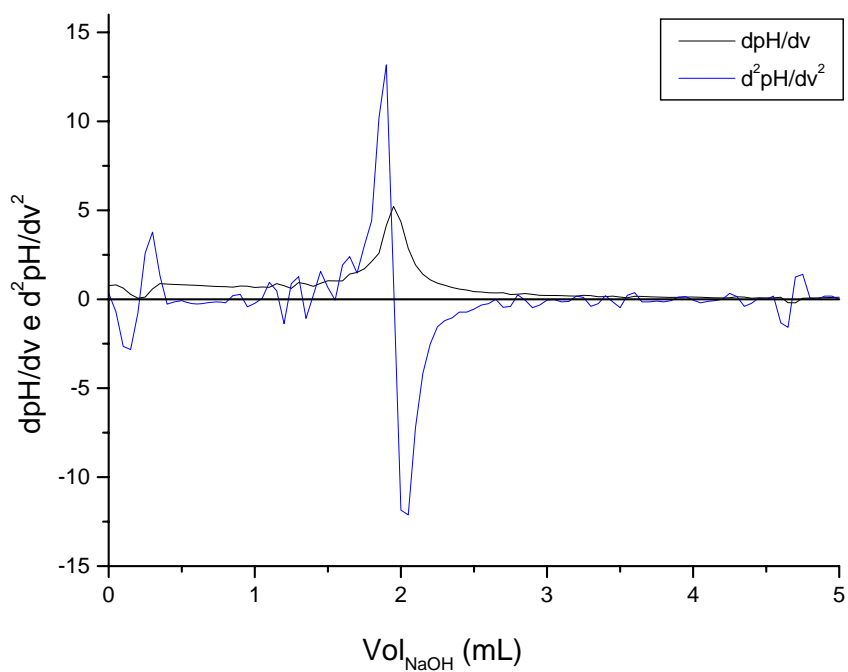


Figura 4B - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa MO.

Repetição 3 - Amostra de polpa MO

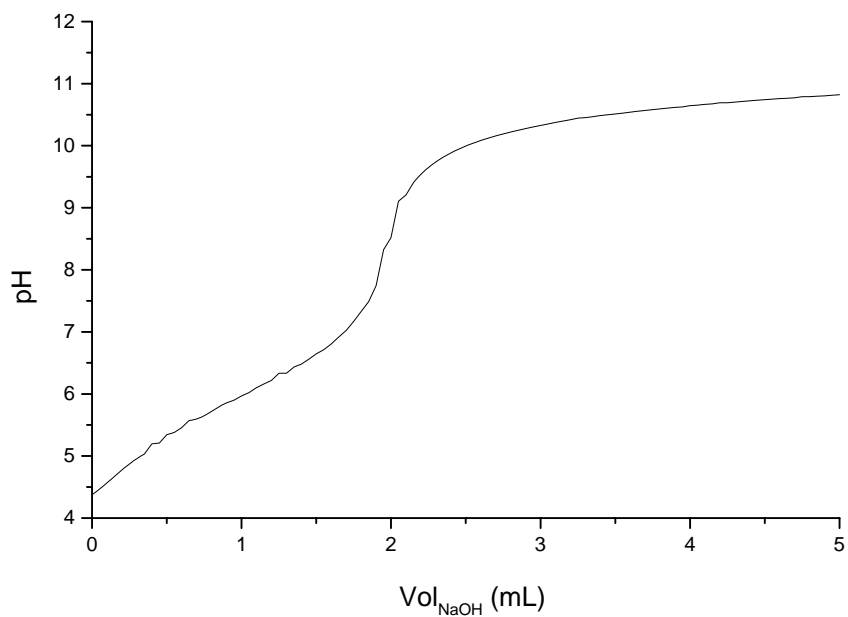


Figura 5B - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa MO.

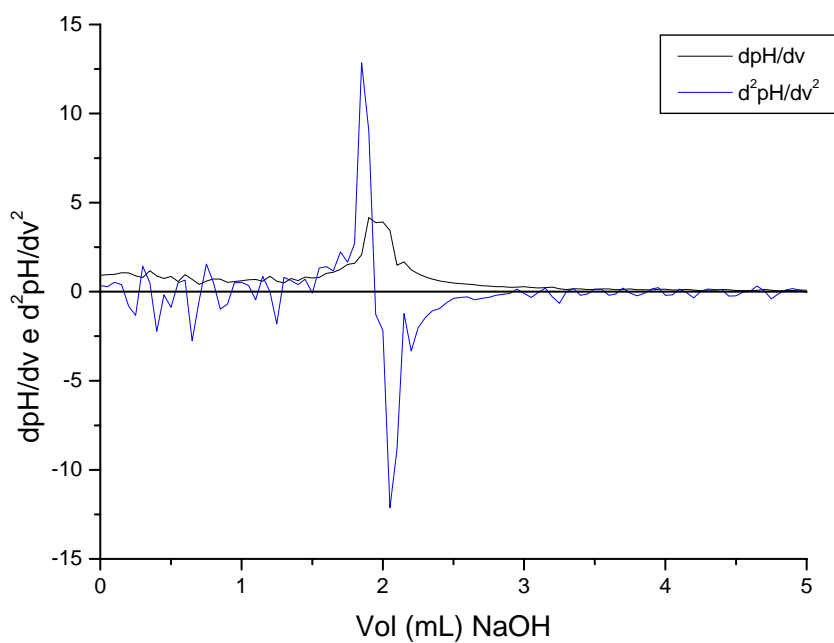


Figura 6B - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa MO.

Repetição 1 - Amostra de polpa DO

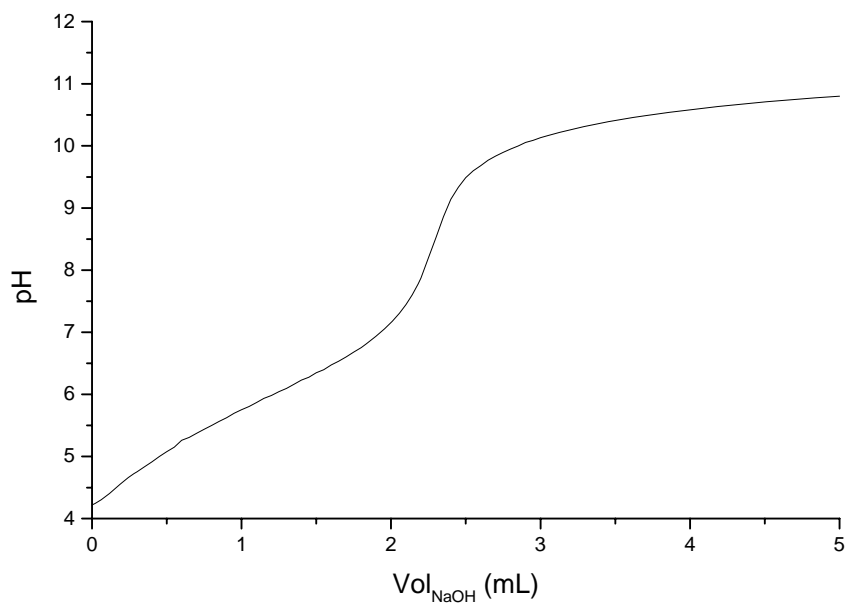


Figura 1C - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa DO.

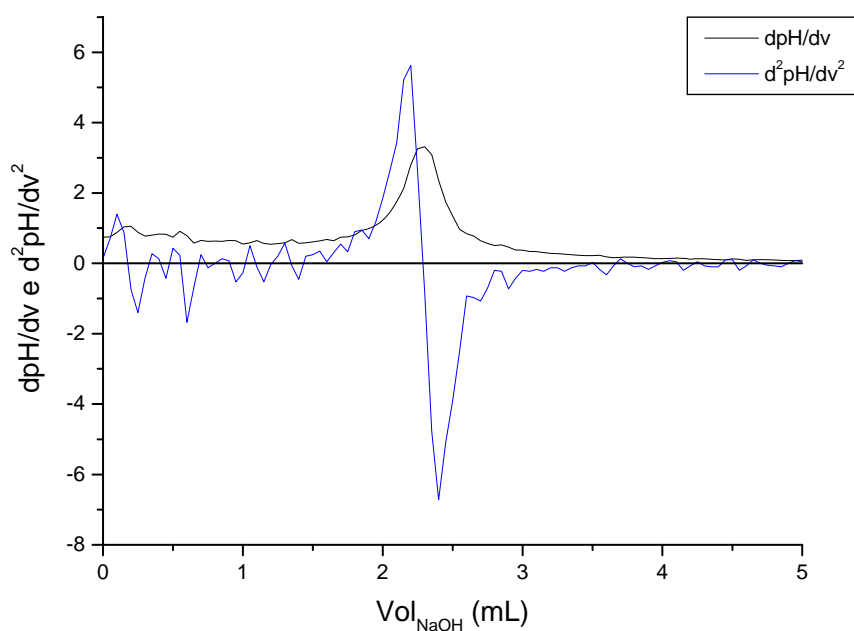


Figura 2C - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa DO.

Repetição 2 - Amostra de polpa DO

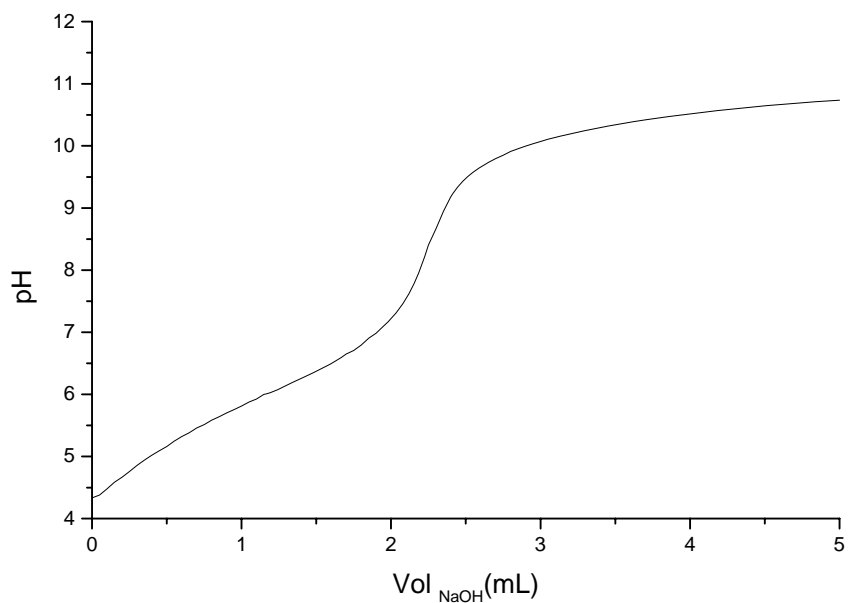


Figura 3C - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa DO.

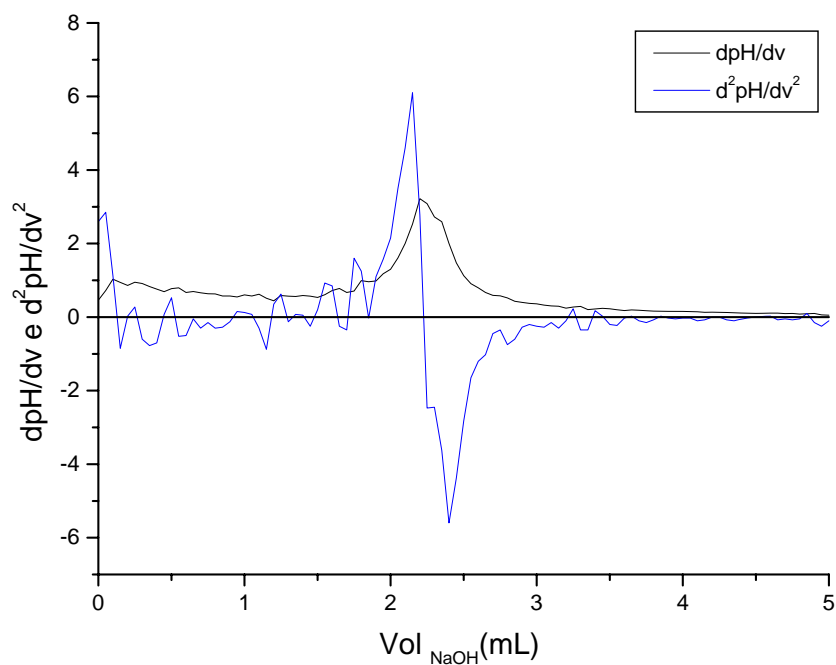


Figura 4C - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa DO.

Repetição 3 - Amostra de polpa DO

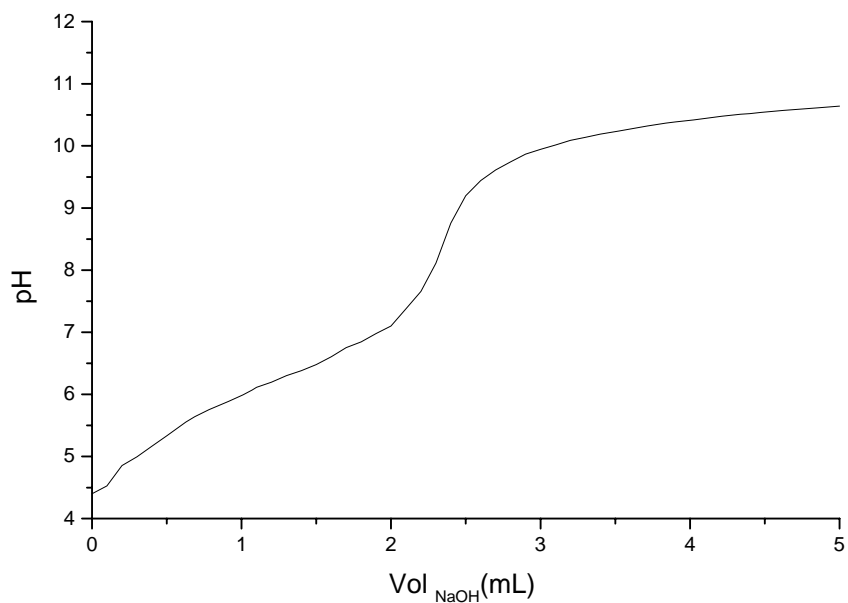


Figura 5C - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa DO.

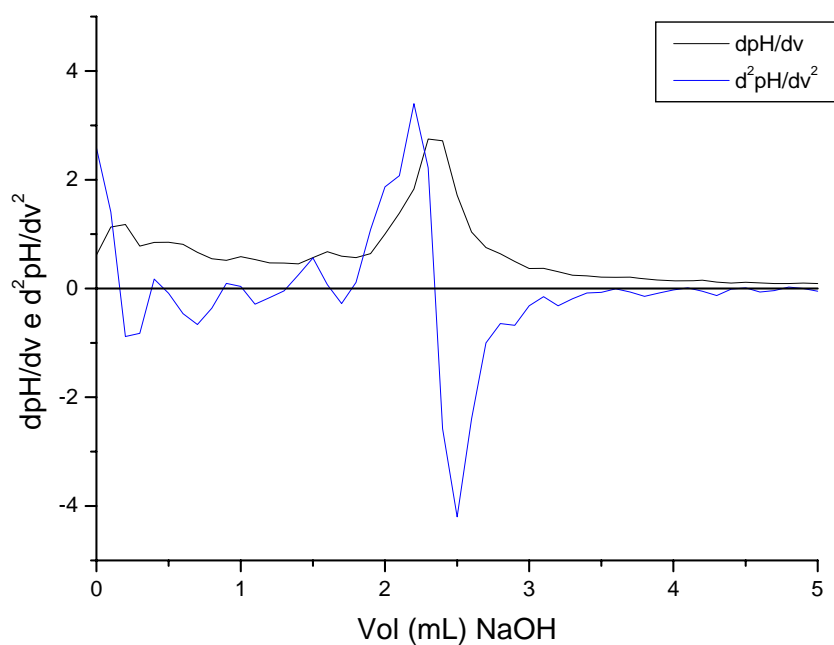


Figura 6C - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa DO.

Repetição 1 - Amostra de polpa CO

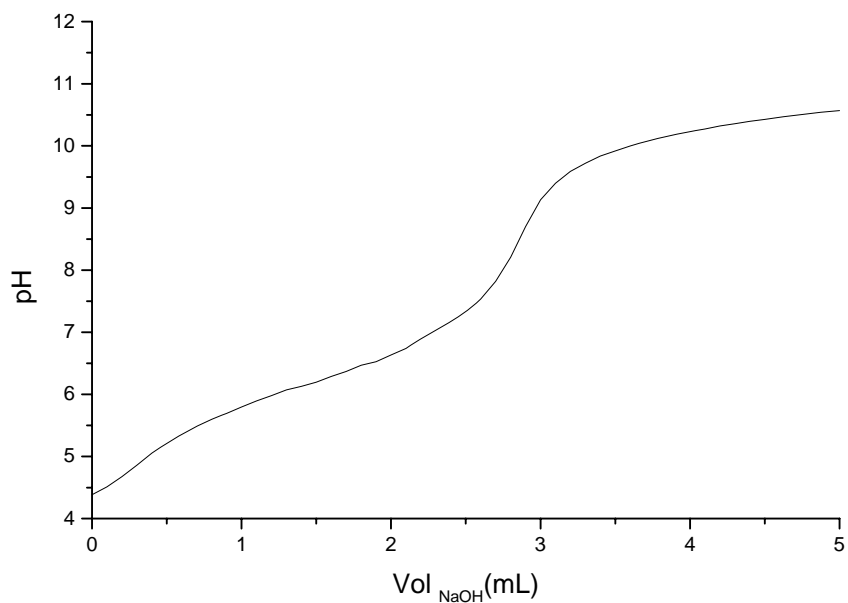


Figura 1D - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa CO.

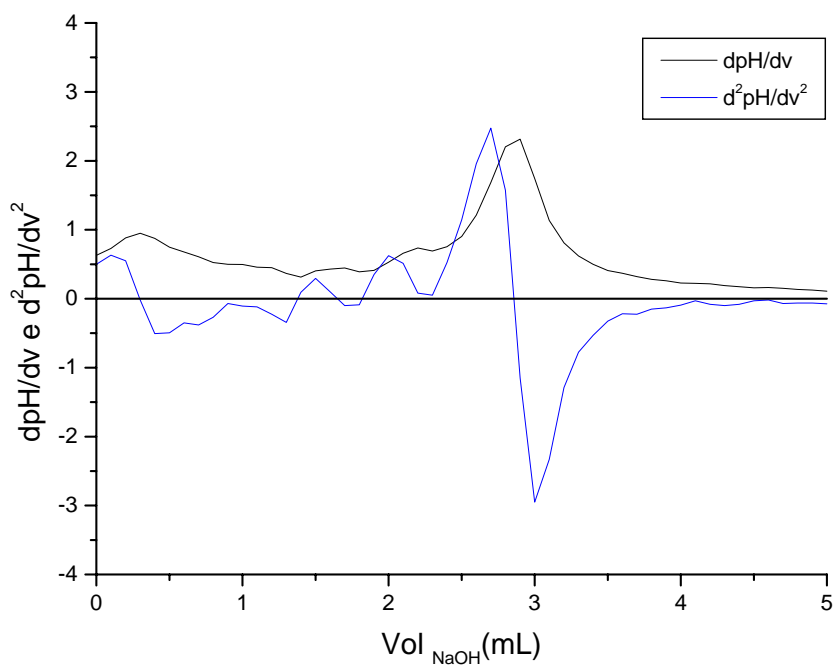


Figura 2D - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa CO.

Repetição 2 - Amostra de polpa CO

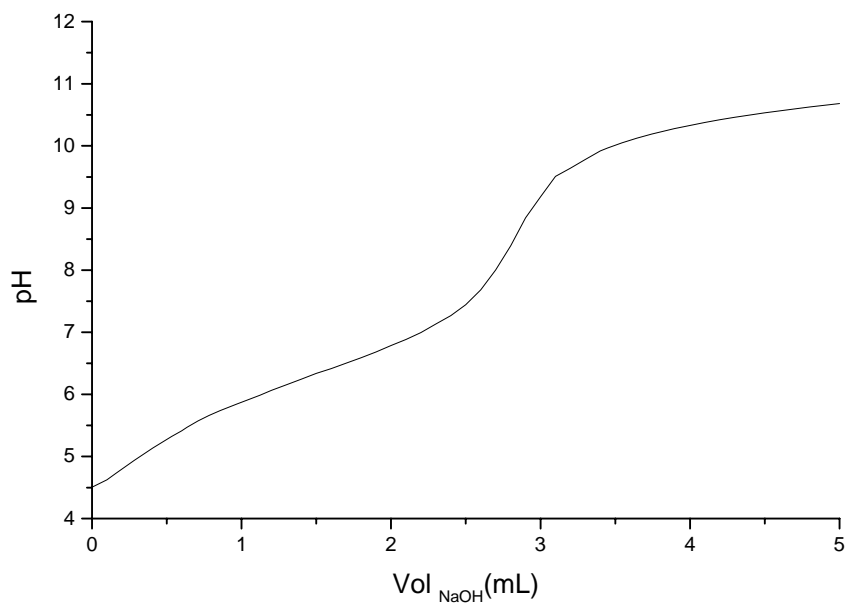


Figura 3D - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa CO.

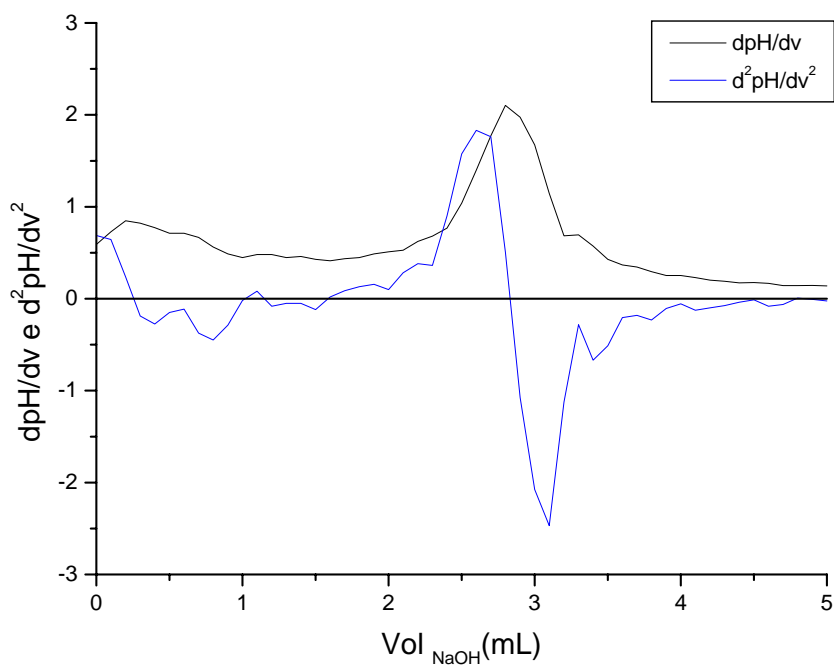


Figura 4D - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa CO.

Repetição 3 - Amostra de polpa CO

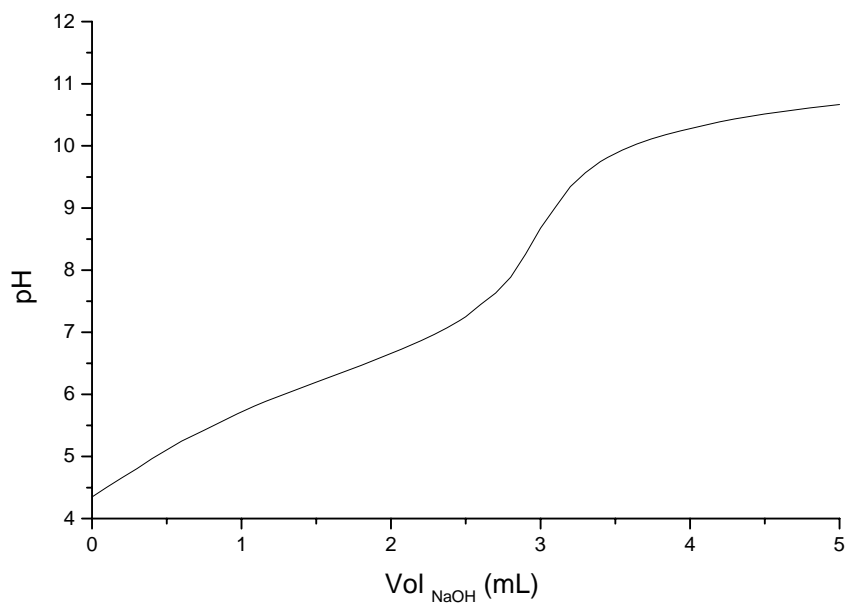


Figura 5D - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa CO.

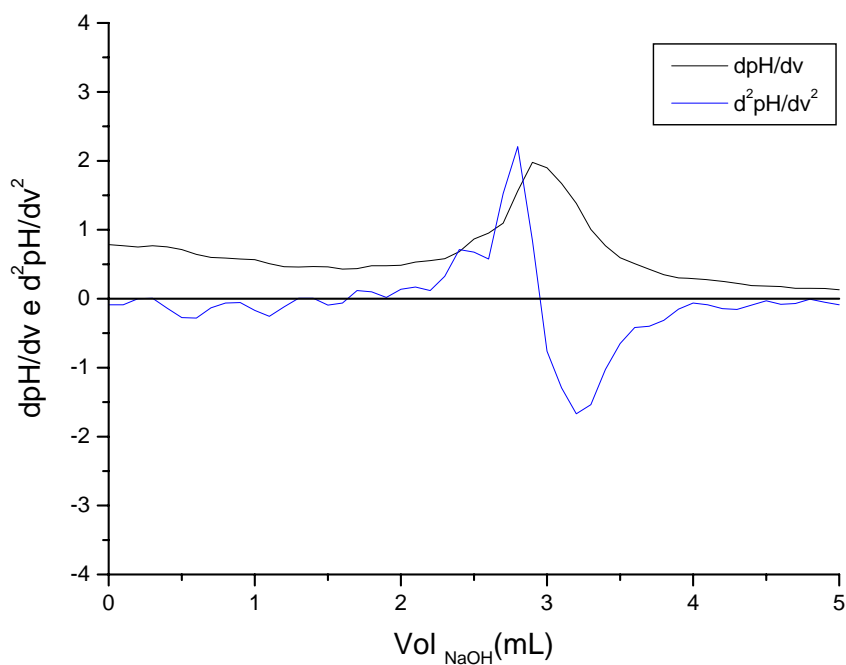


Figura 6D - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa CO.

Repetição 1 - Amostra de polpa NI

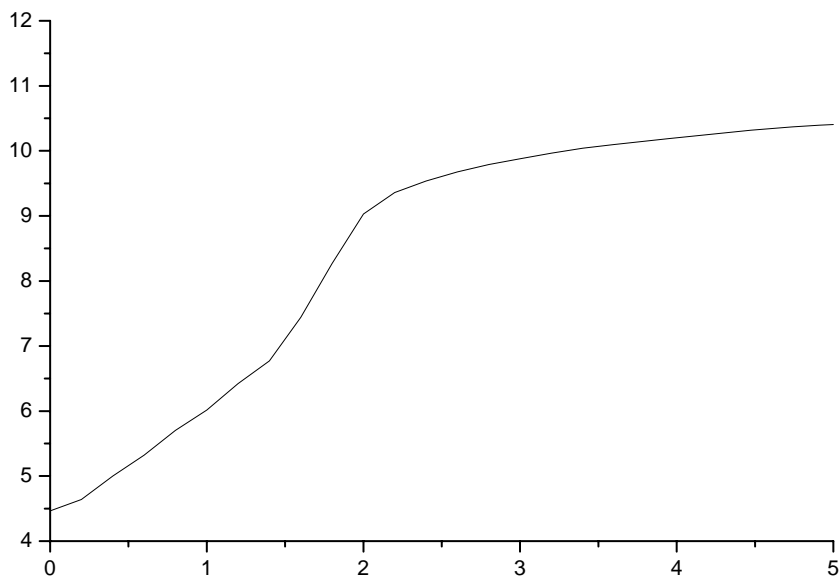


Figura 1E - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa NI.

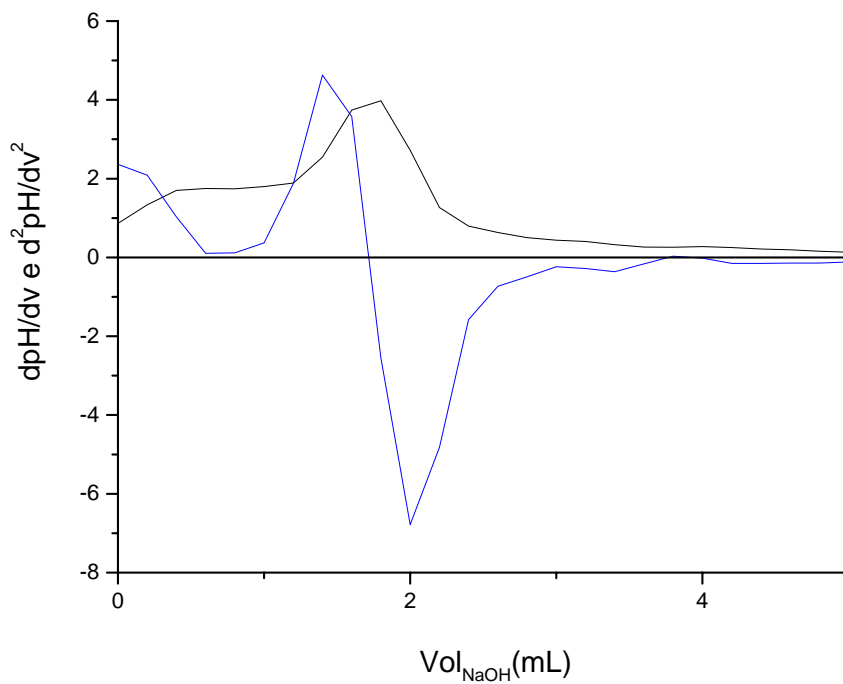


Figura 2E - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda ($\text{d}^2\text{pH/dv}^2$) derivada para amostra de polpa NI.

Repetição 2 - Amostra de polpa NI

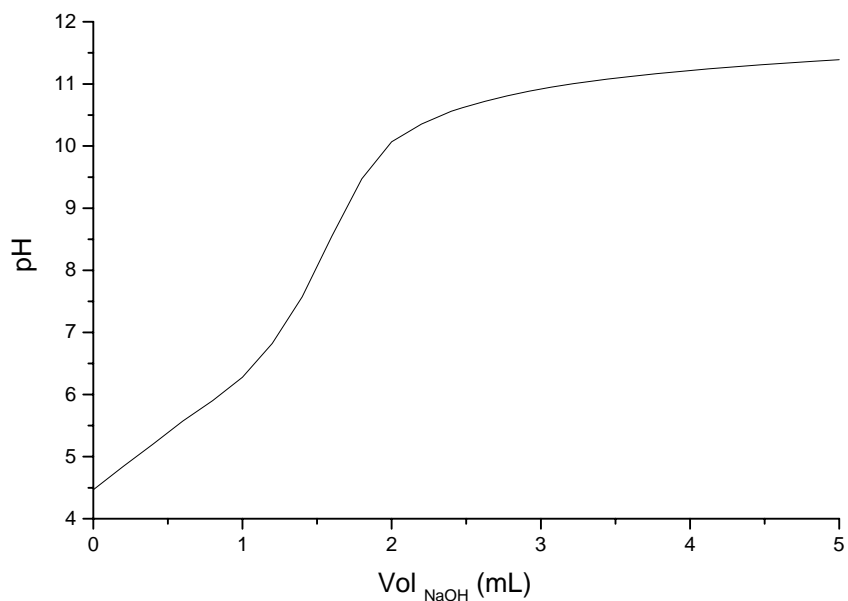


Figura 3E - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa NI.

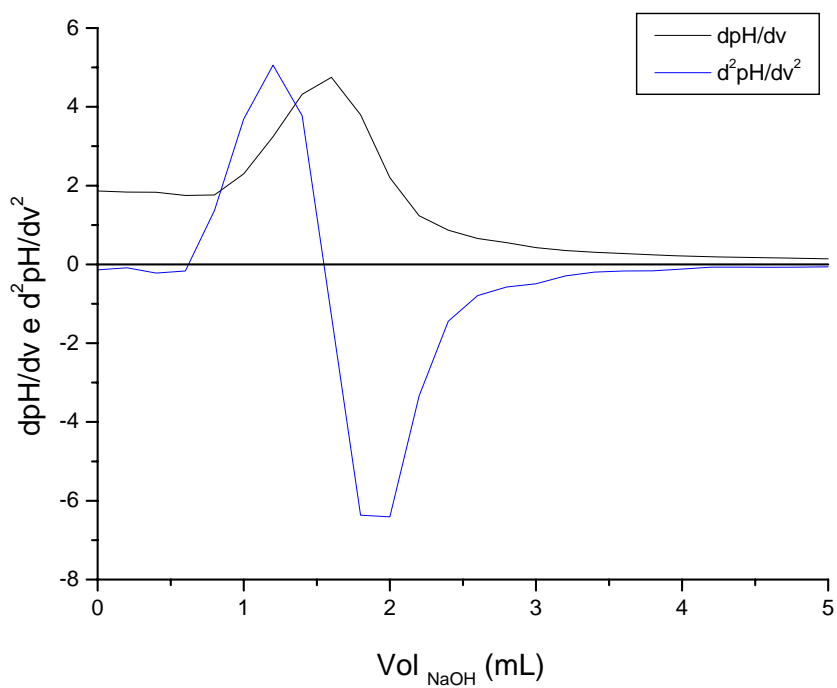


Figura 4E - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa NI.

Repetição 3 - Amostra de polpa NI

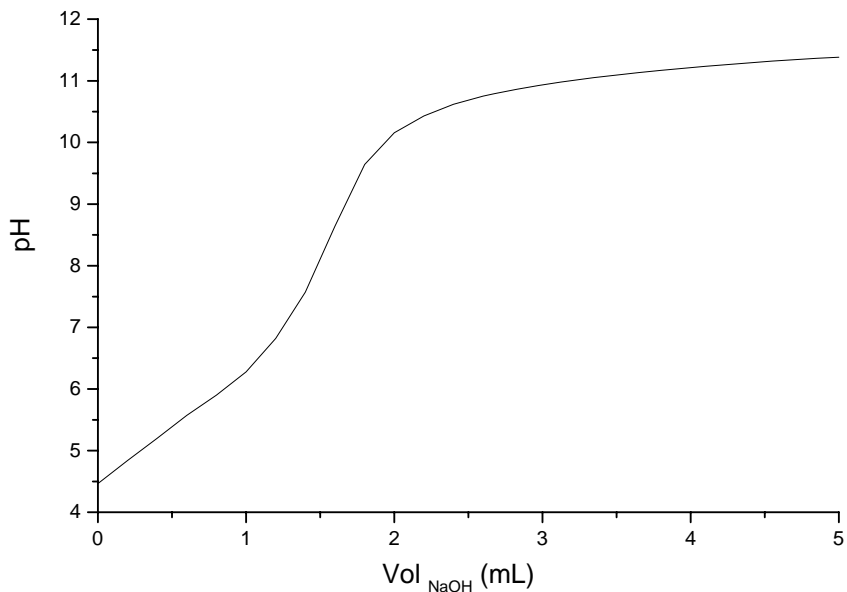


Figura 5E - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa NI.

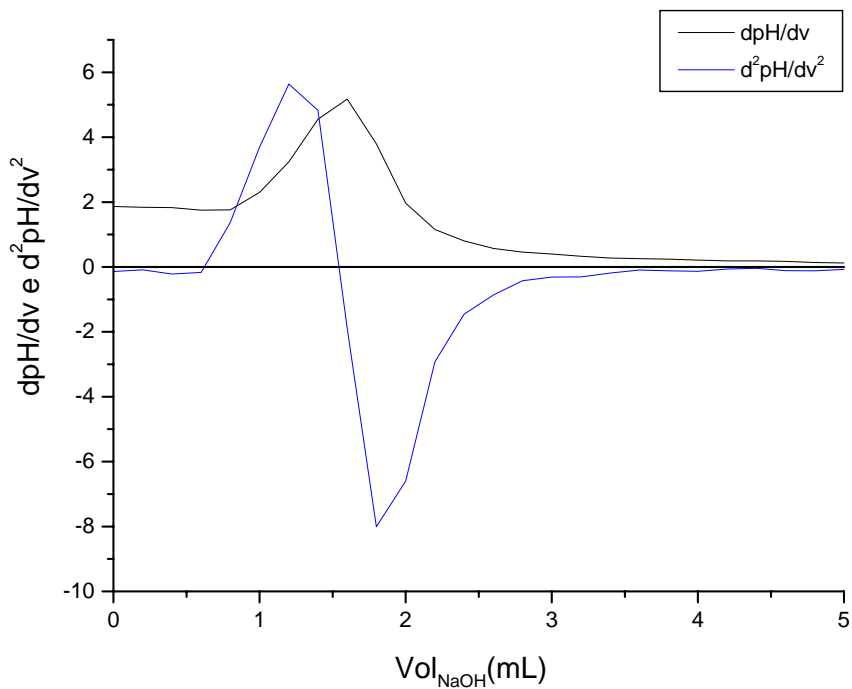


Figura 6E - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d²pH/dv²) derivada para amostra de polpa NI.

Repetição 1 - Amostra de polpa NC

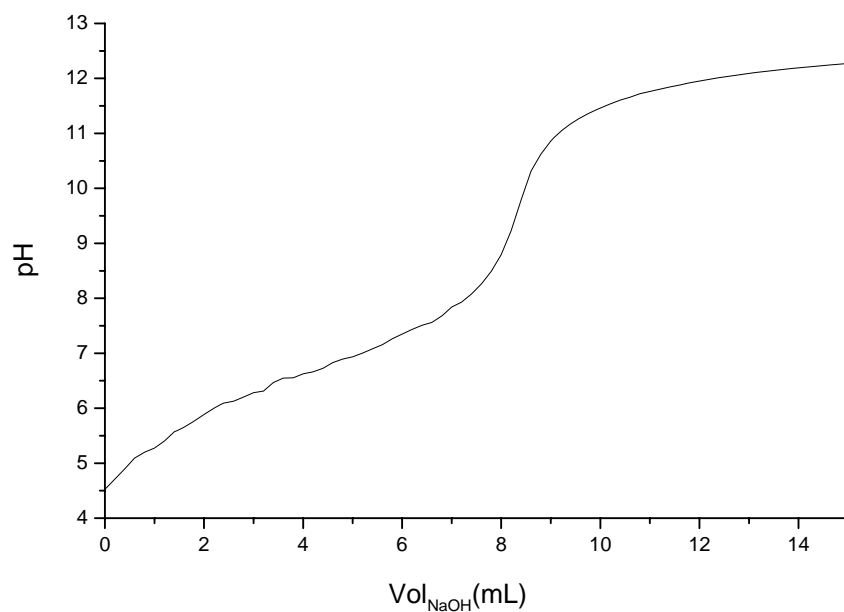


Figura 1F - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa NC.

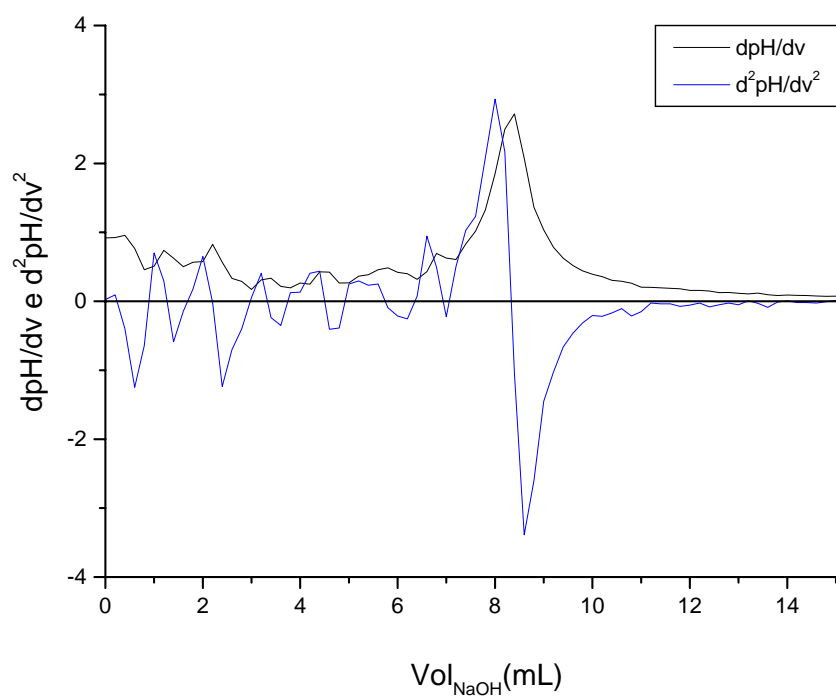


Figura 2F - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa NC.

Repetição 2 - Amostra de polpa NC

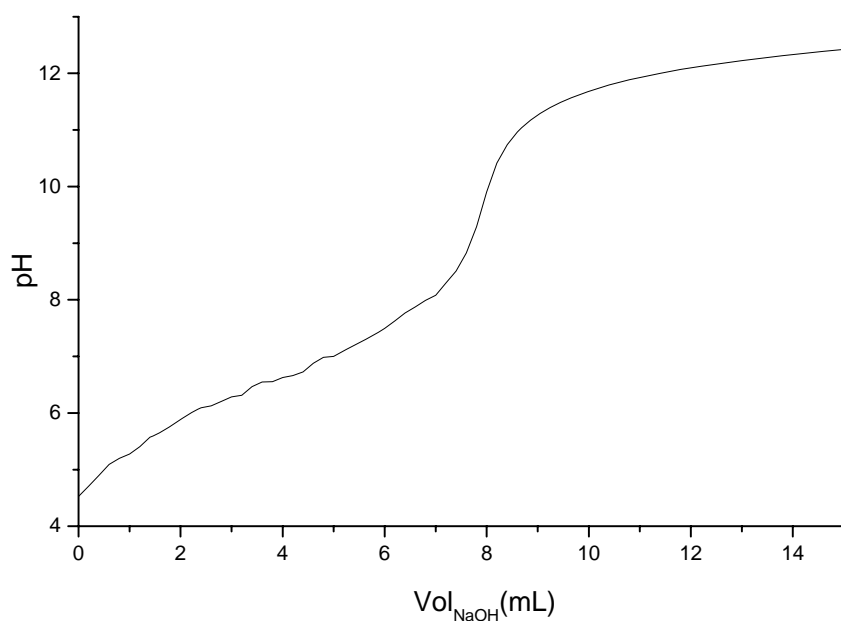


Figura 3F - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa NC.

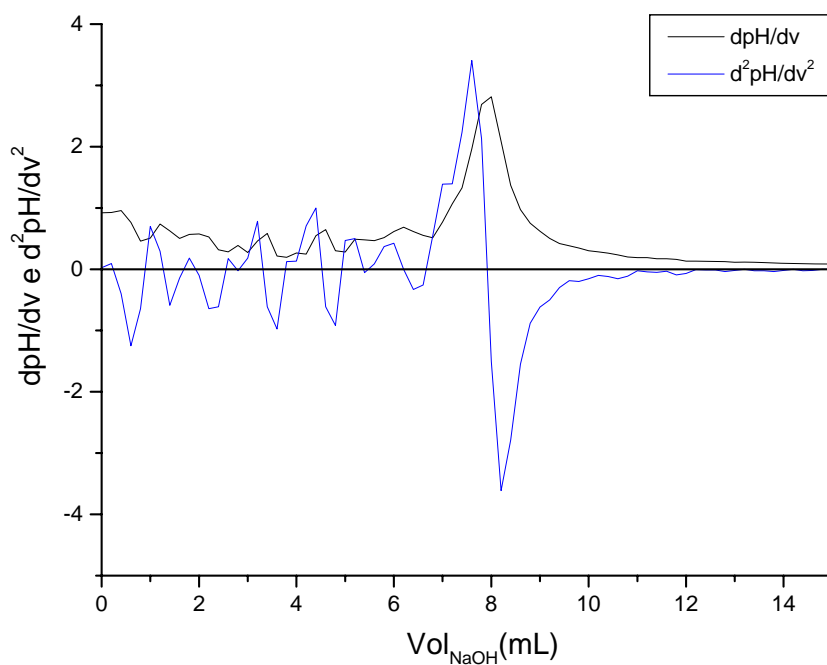


Figura 4F - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa NC.

Repetição 3 - Amostra de polpa NC

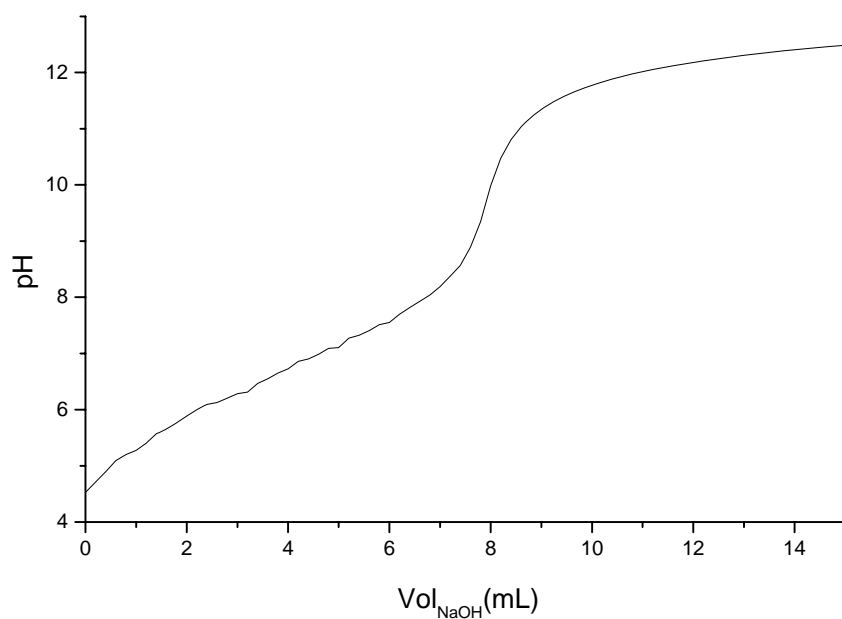


Figura 5F - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa NC.

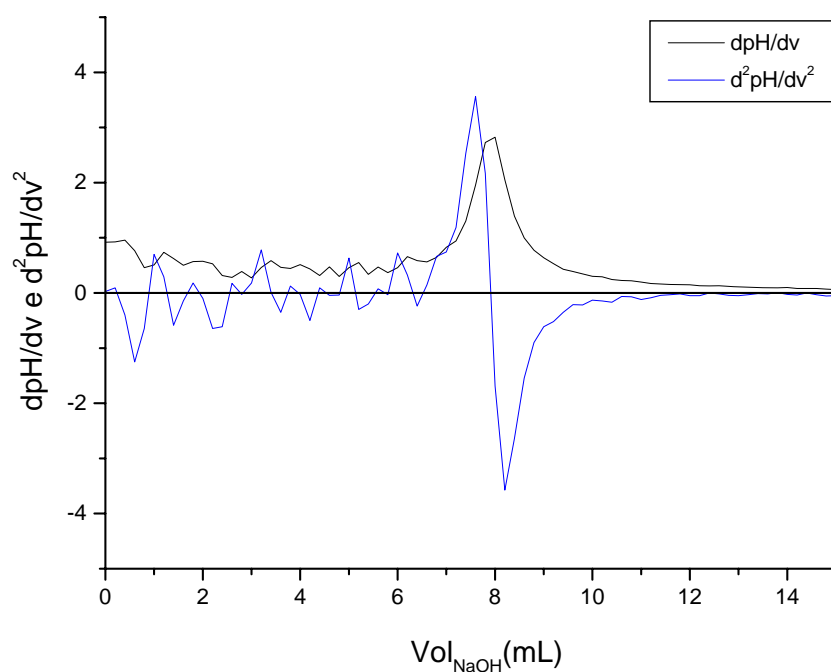


Figura 6F - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa NC.

Repetição 1 - Amostra de polpa BP

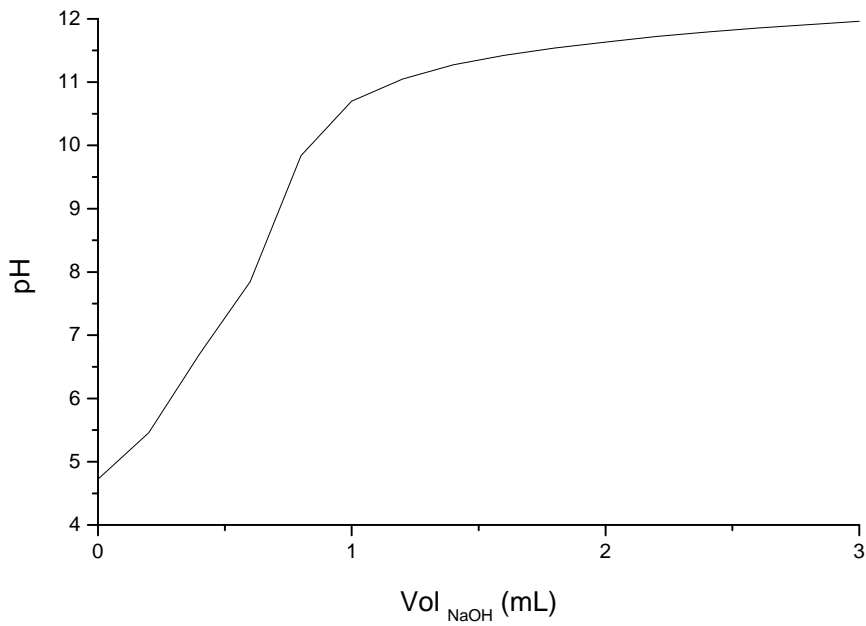


Figura 1G - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa BP.

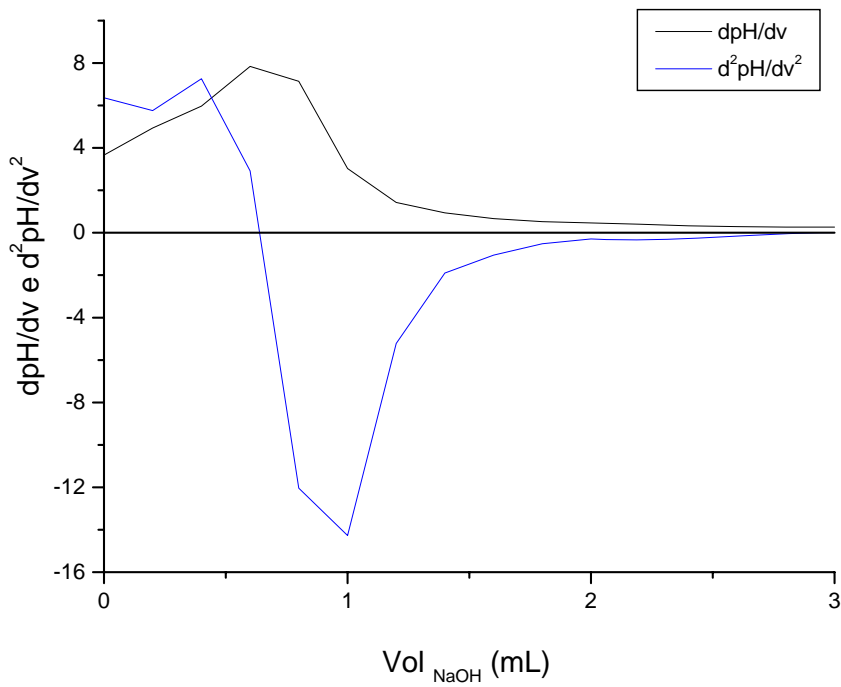


Figura 2G - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa BP.

Repetição 2 - Amostra de polpa BP

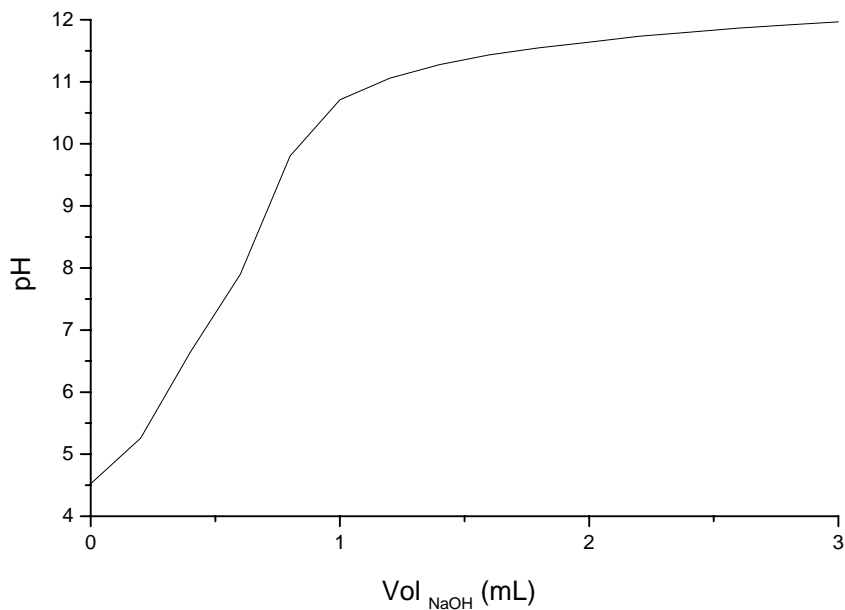


Figura 3G - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa BP.

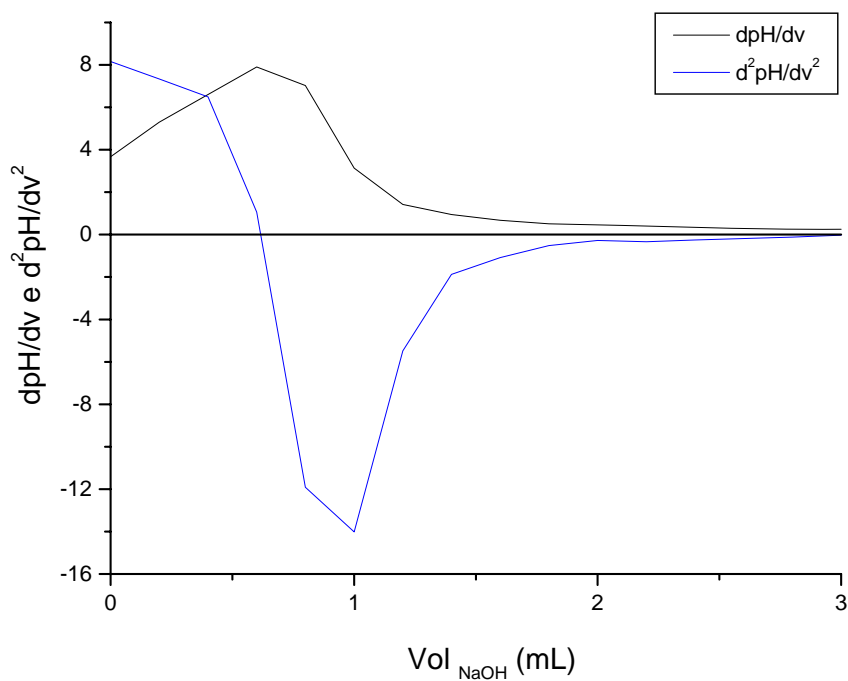


Figura 4G - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa BP.

Repetição 3 - Amostra de polpa BP

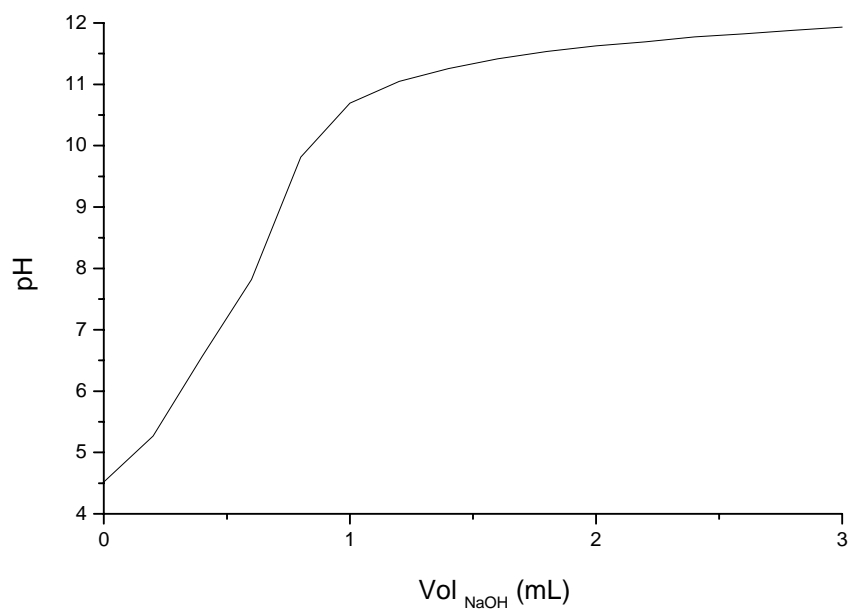


Figura 5G - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa BP.

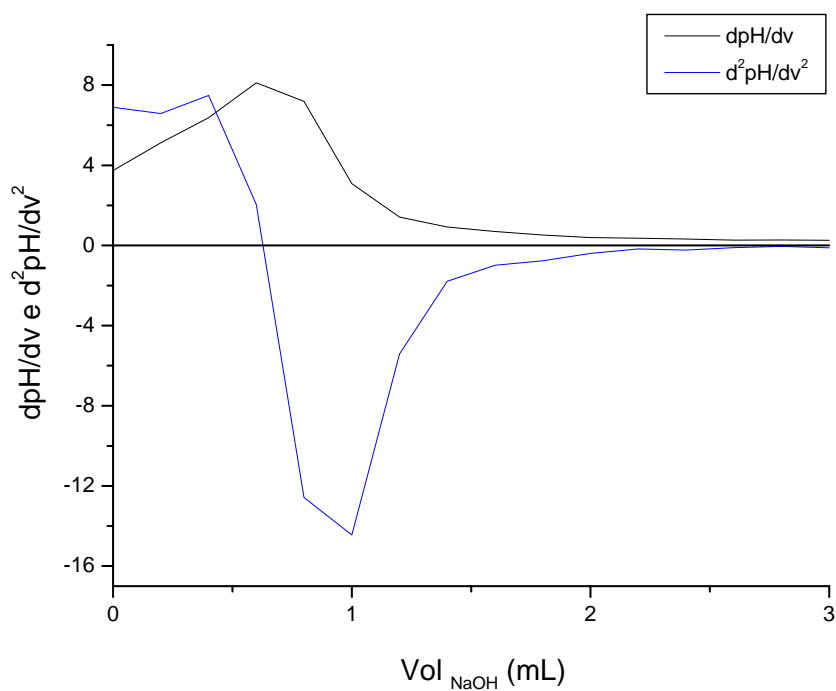


Figura 6G - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa BP.

Repetição 1 - Amostra de polpa CE

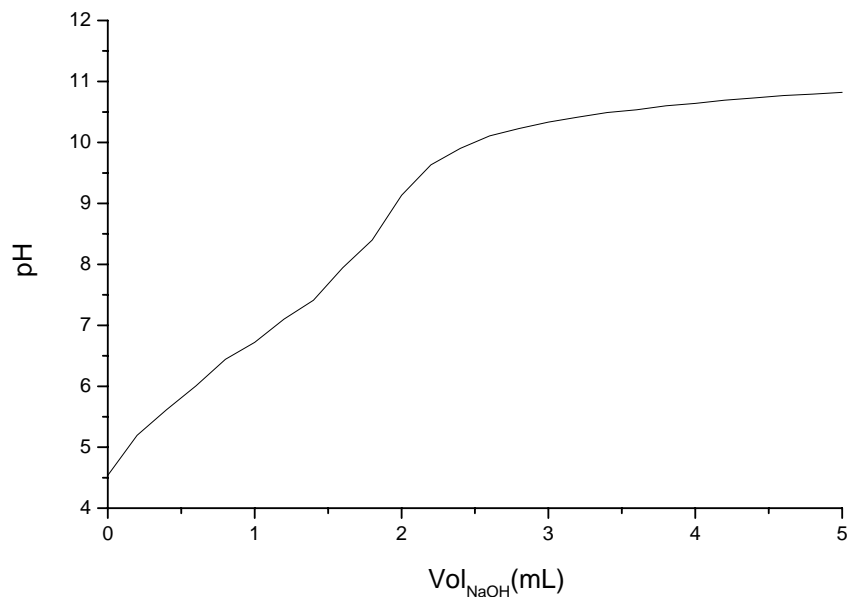


Figura 1H - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa CE.

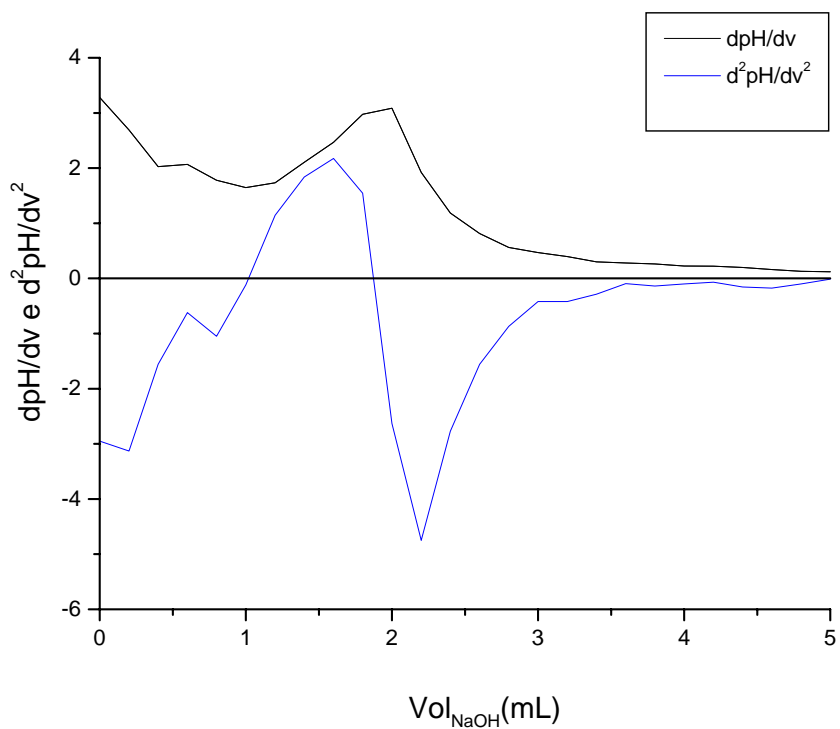


Figura 2H - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa CE.

Repetição 2 - Amostra de polpa CE

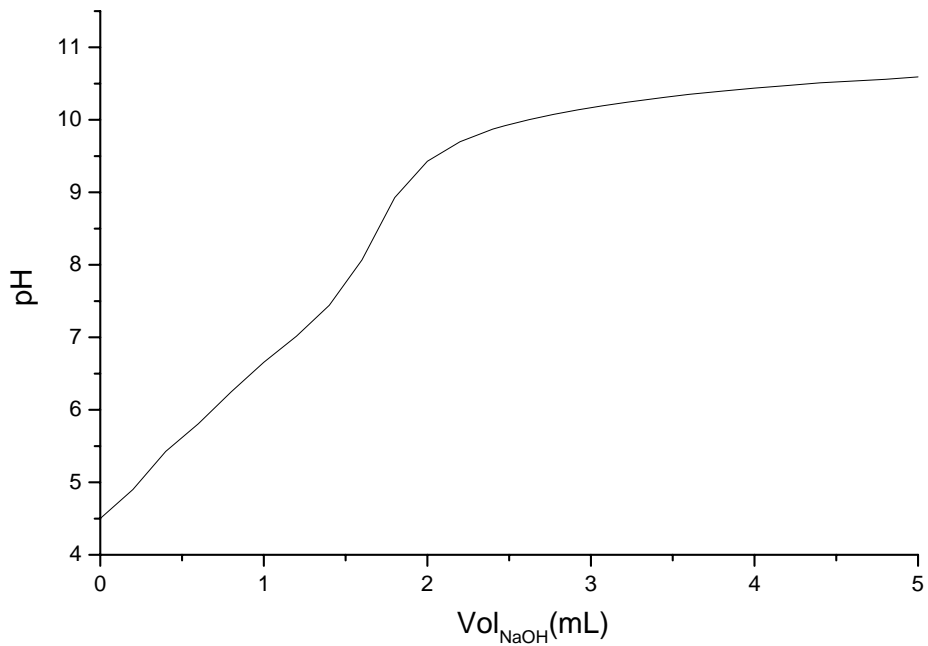


Figura 3H - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa CE.

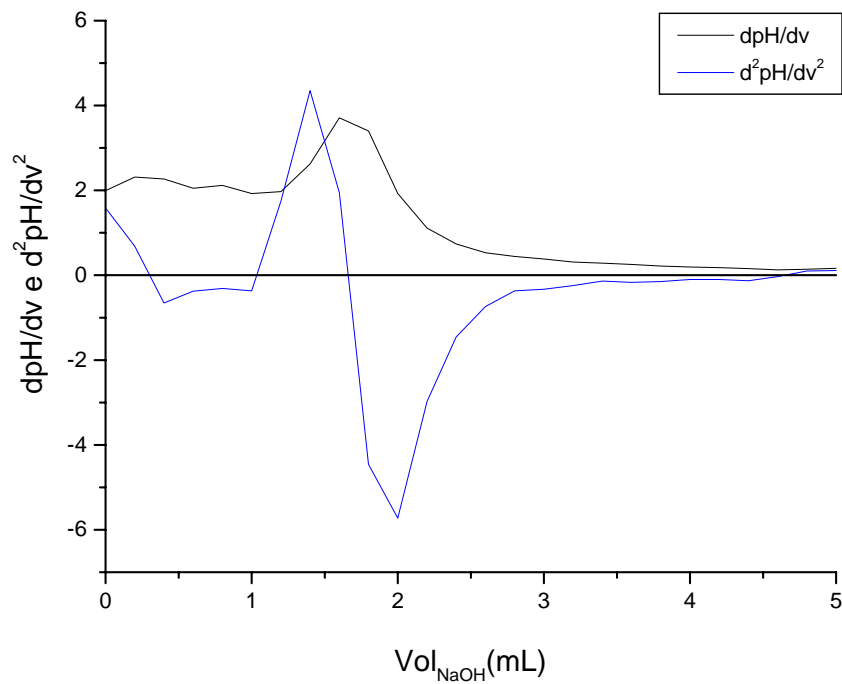


Figura 4H - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa CE.

Repetição 3 - Amostra de polpa CE

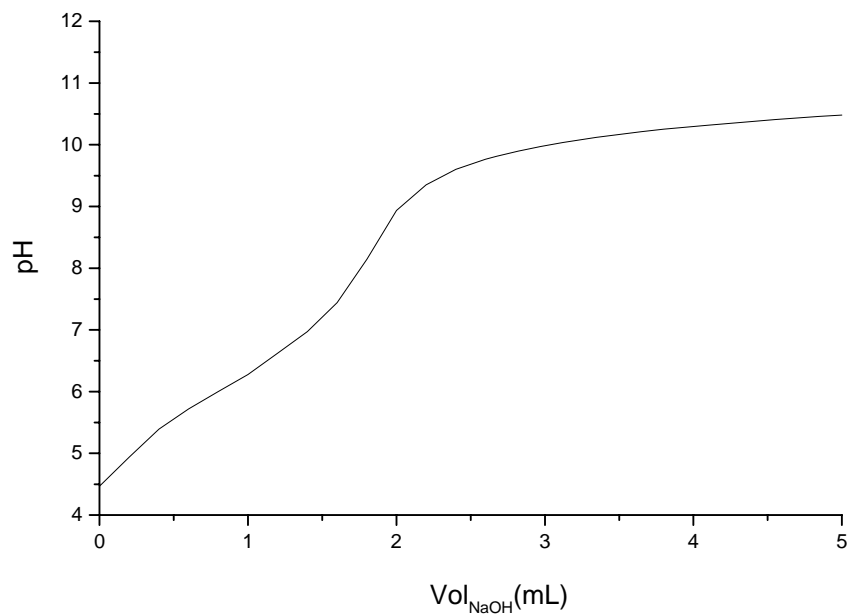


Figura 5H - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa CE.

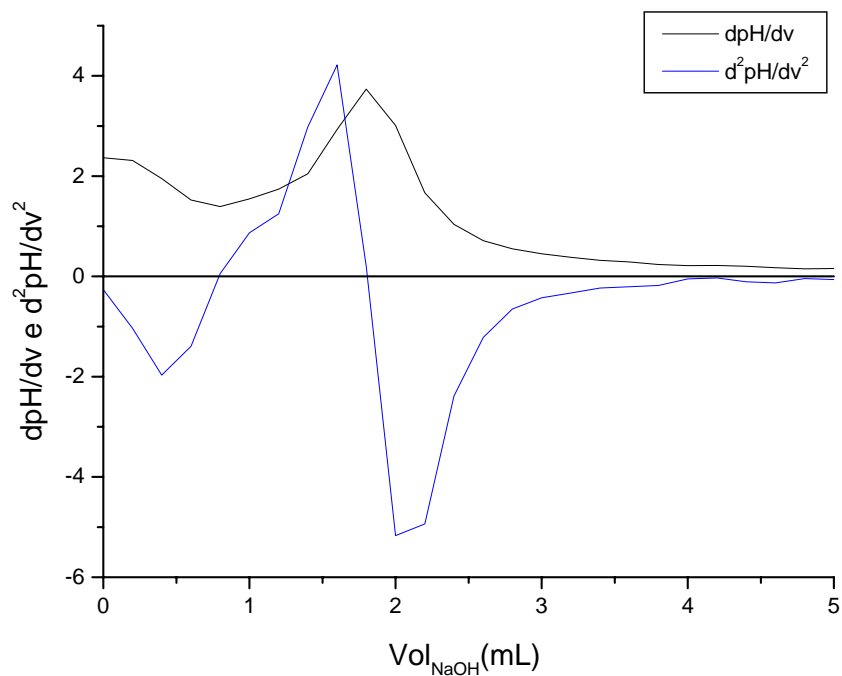


Figura 6H - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa CE.

Repetição 1 - Amostra de polpa RI

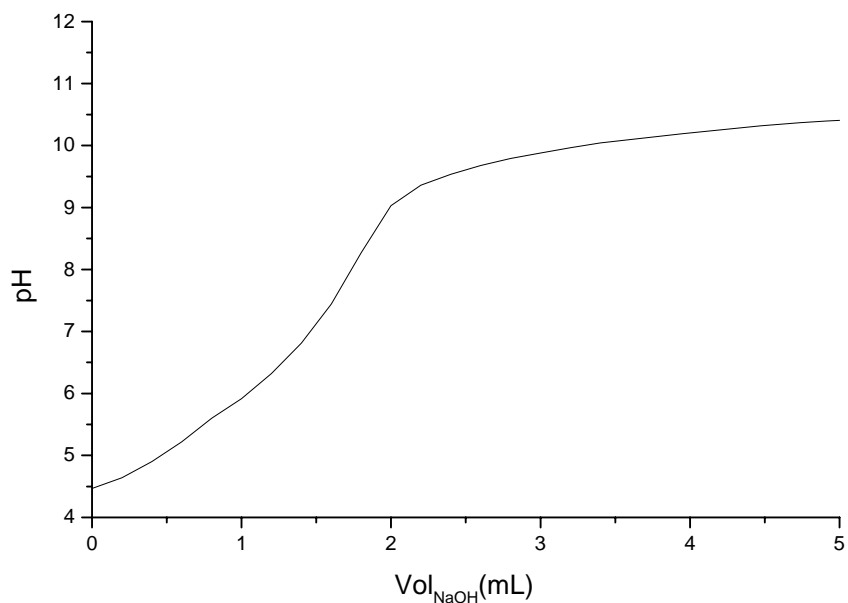


Figura 1I - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa RI.

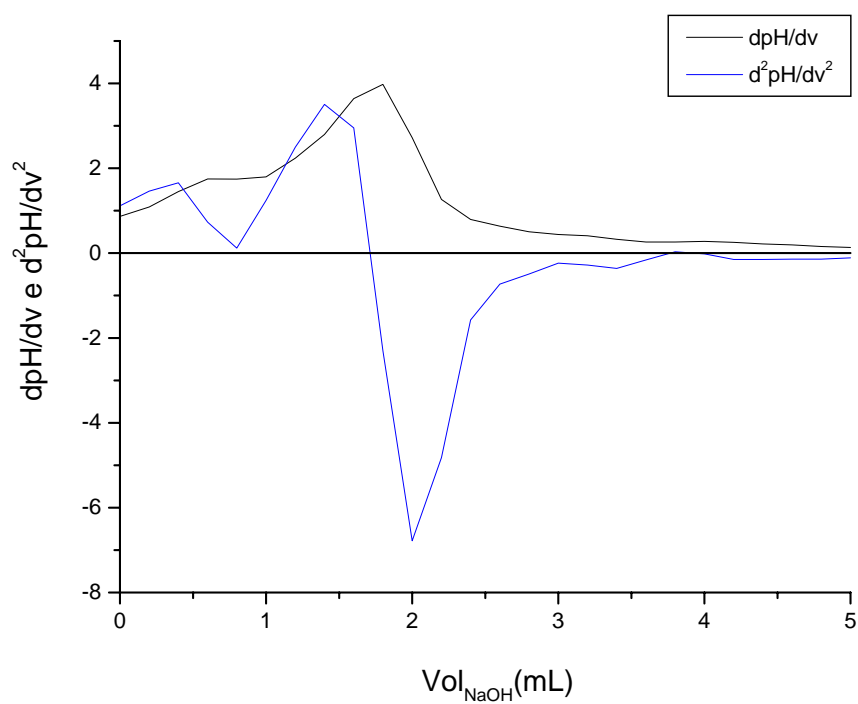


Figura 2I - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa RI.

Repetição 2 - Amostra de polpa RI

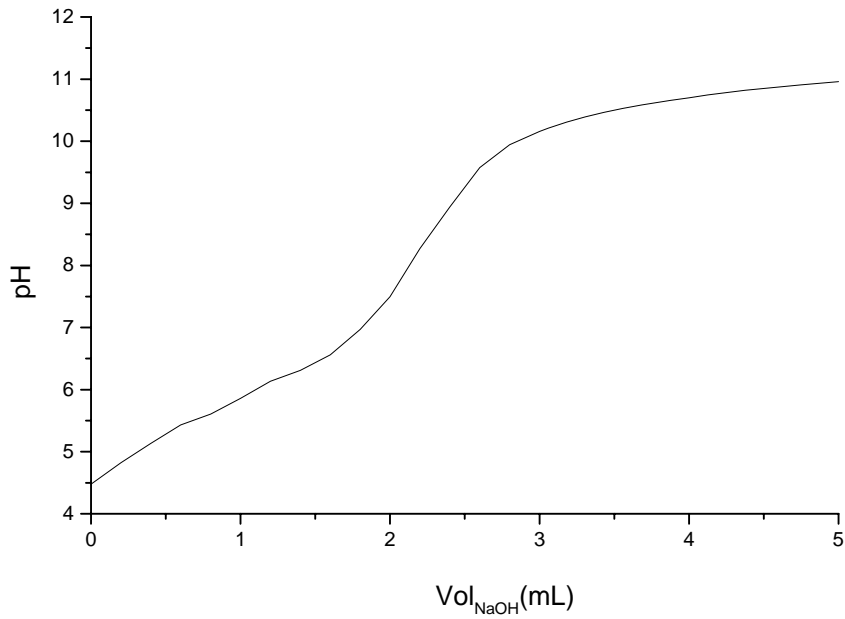


Figura 3I - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa RI.

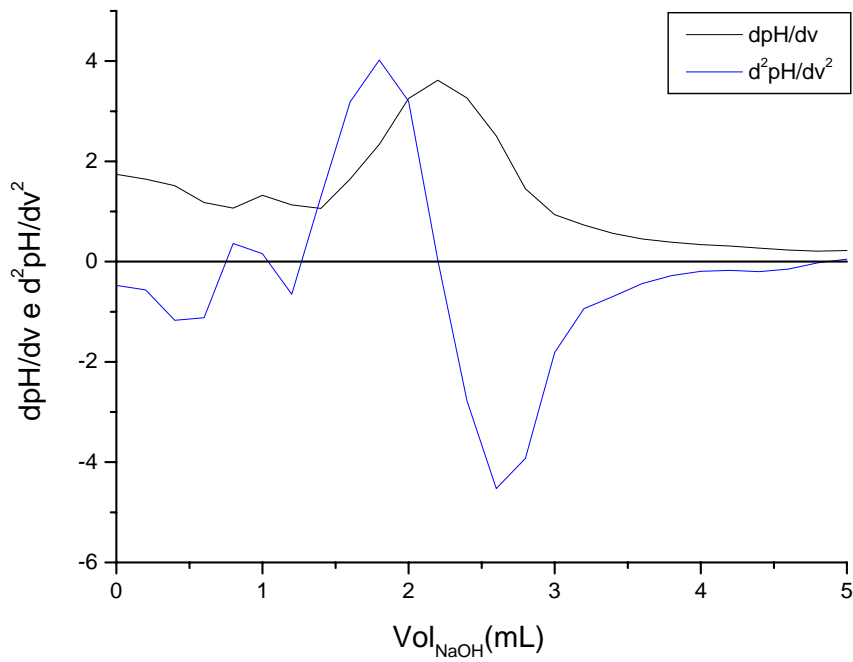


Figura 4I - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa RI.

Repetição 3 - Amostra de polpa RI

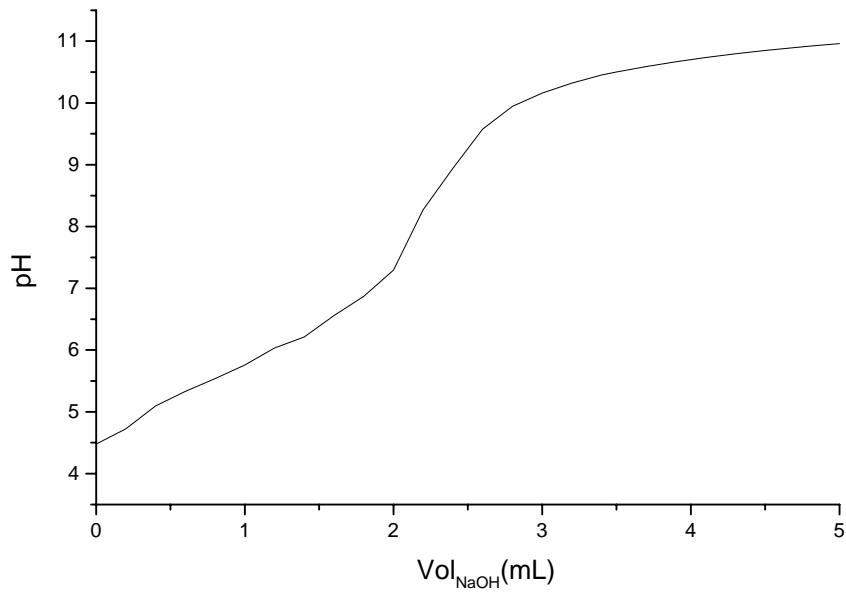


Figura 5I - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa RI.

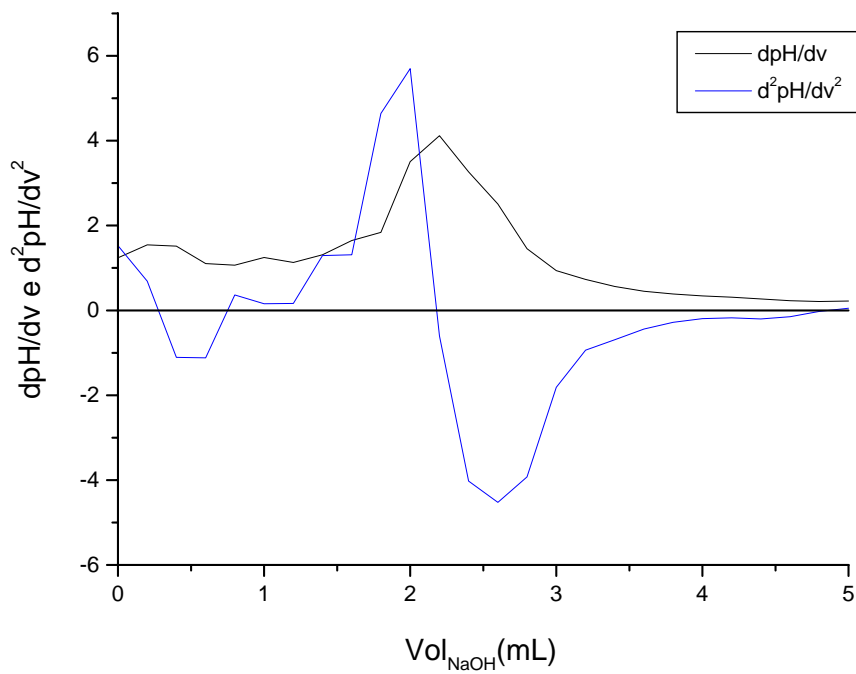


Figura 6I - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa RI.

Repetição 1 - Amostra de polpa BS

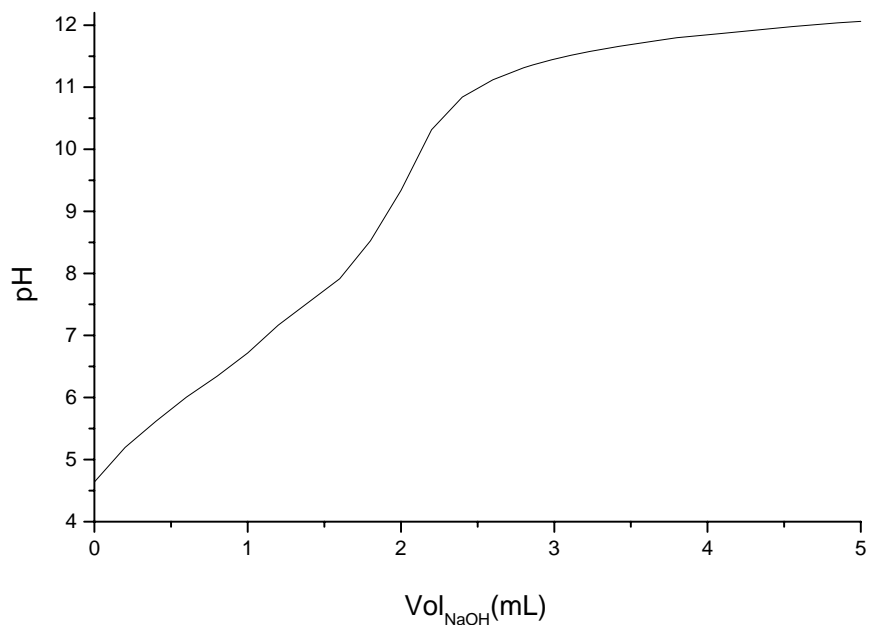


Figura 1J - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa BS.

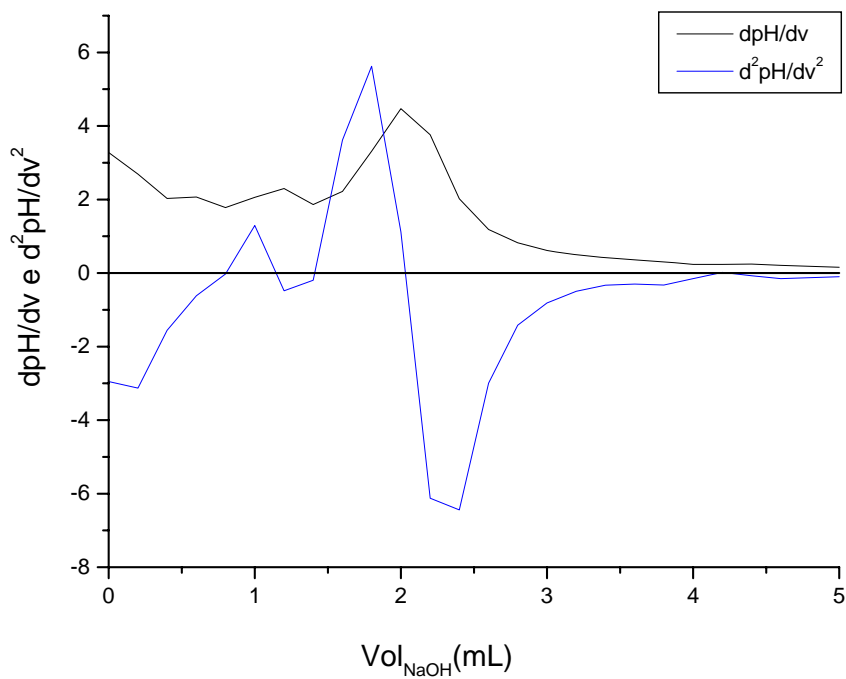


Figura 2J - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa BS.

Repetição 2 - Amostra de polpa BS

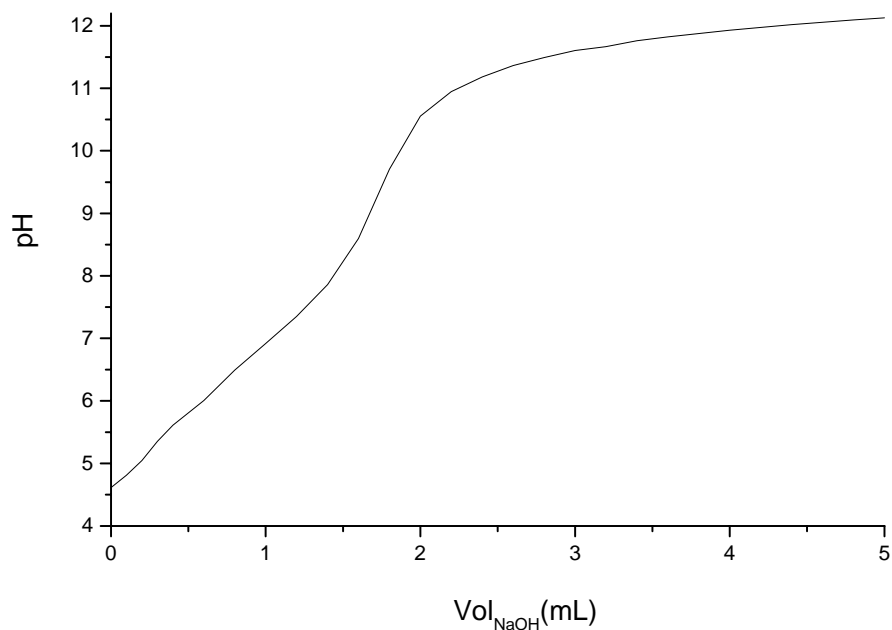


Figura 3J - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa BS.

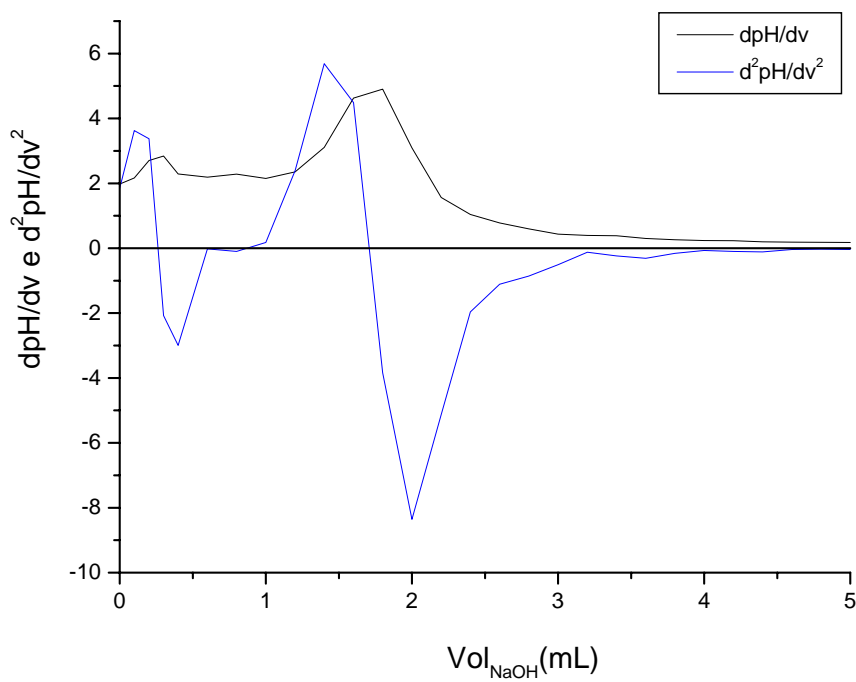


Figura 4J - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa BS.

Repetição 3 - Amostra de polpa BS

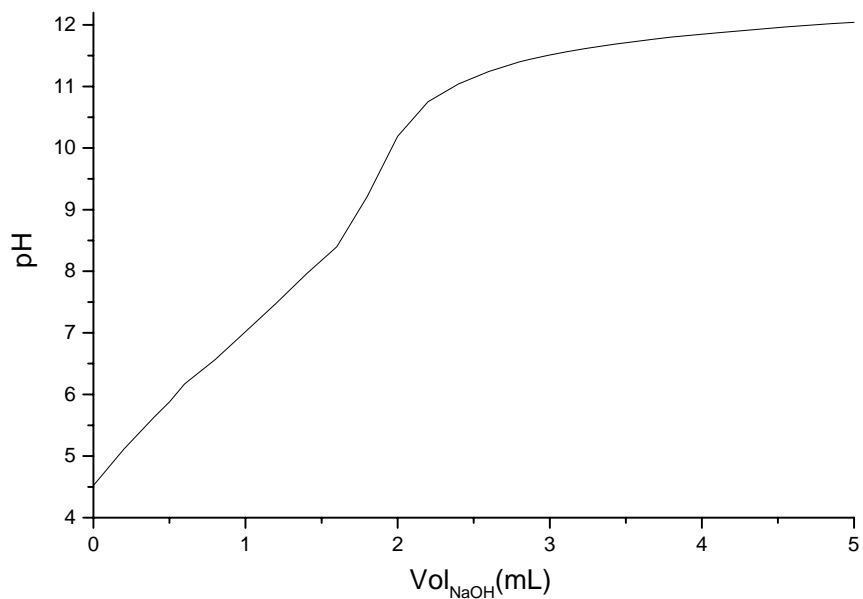


Figura 5J - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa BS.

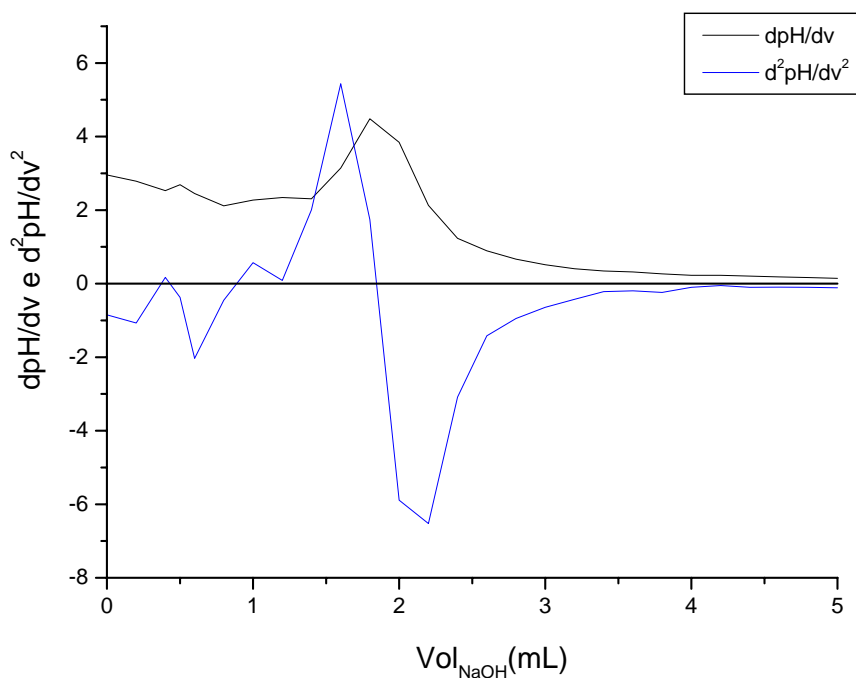


Figura 6J - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa BS.

Repetição 1 - Amostra de polpa SU

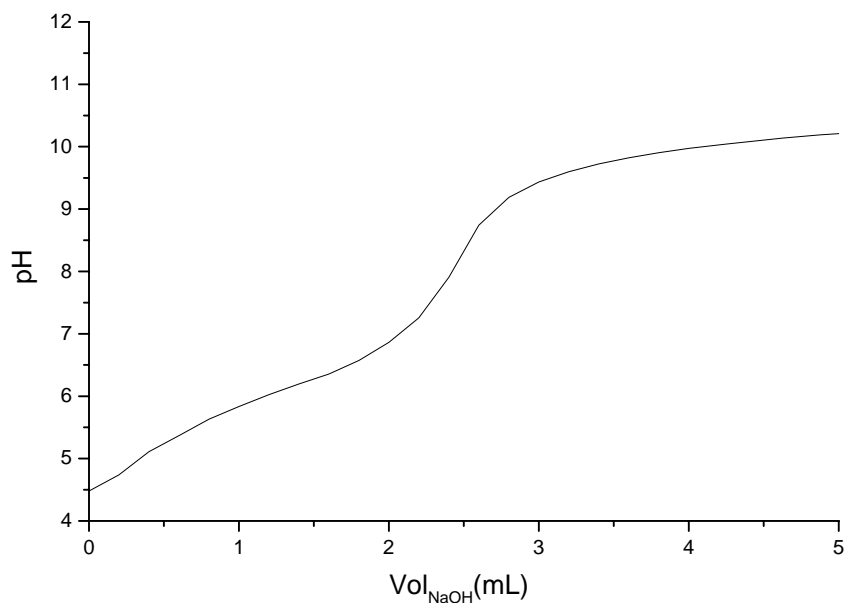


Figura 1L - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa SU.

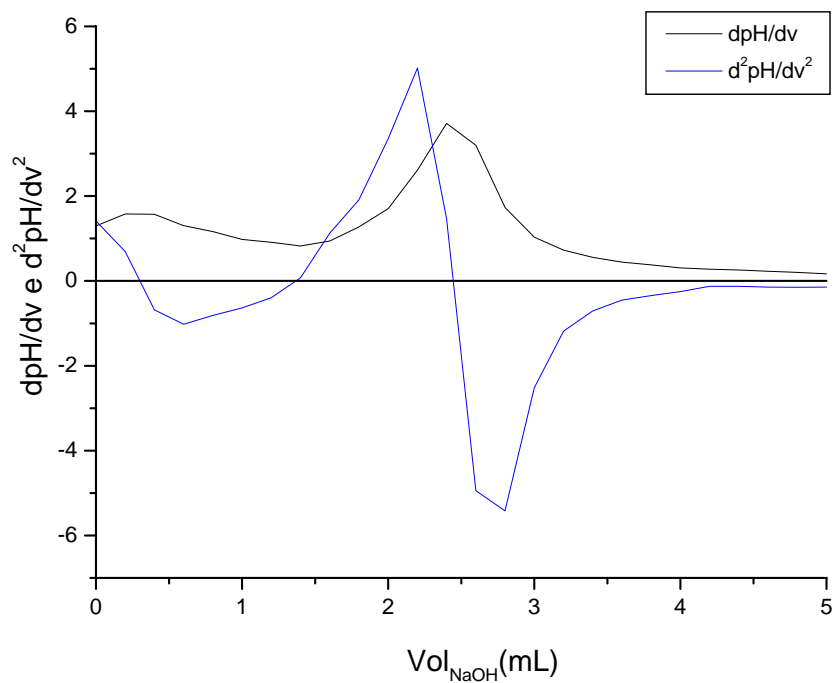


Figura 2L - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa SU.

Repetição 2L - Amostra de polpa SU

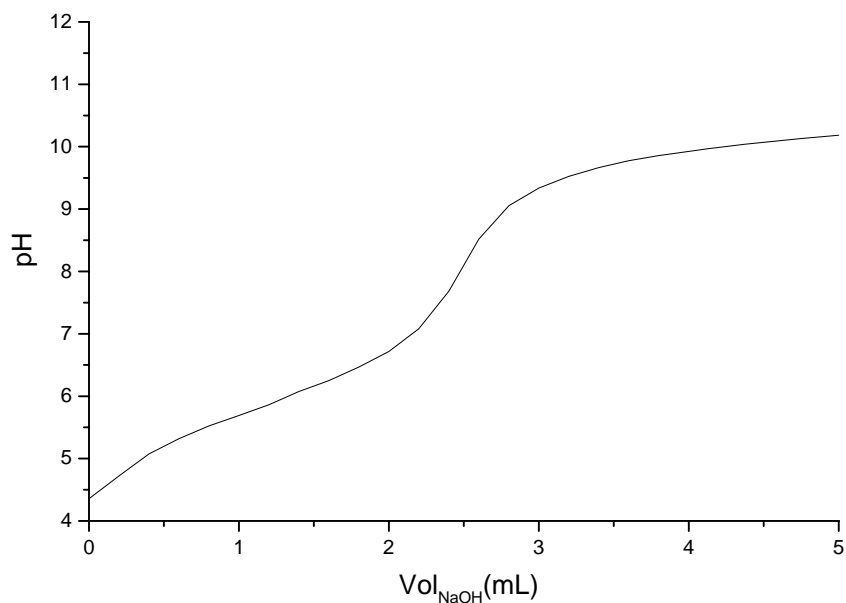


Figura 3L - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa SU.

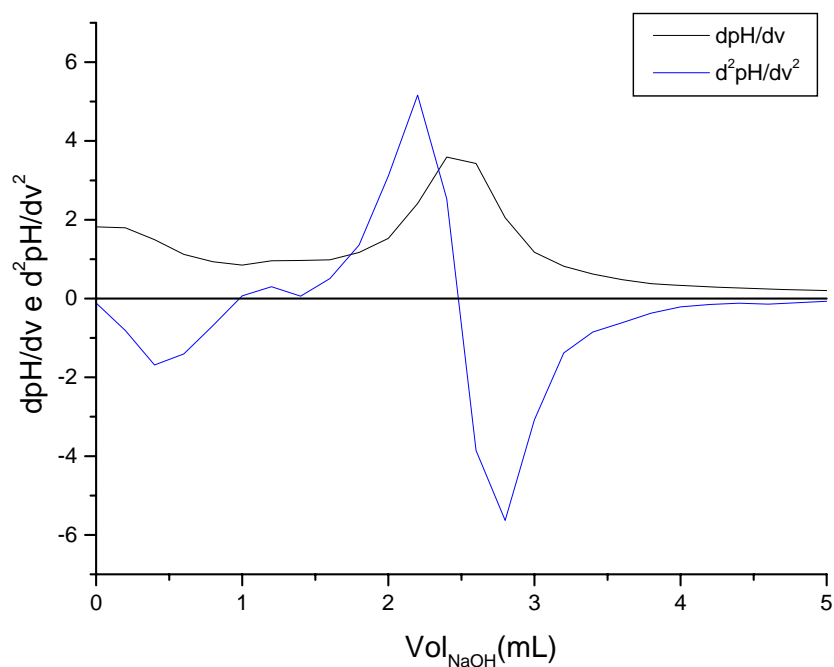


Figura 4L - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa SU.

Repetição 3 - Amostra de polpa SU

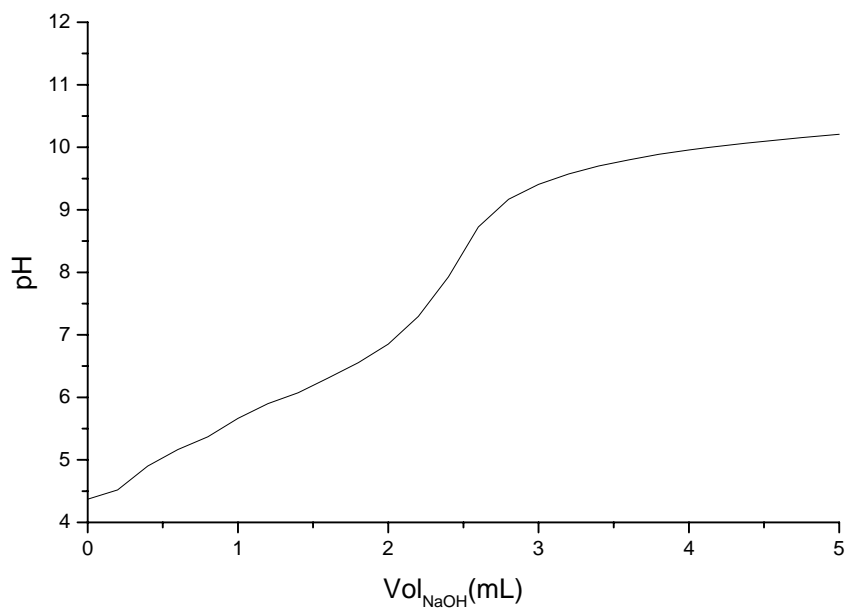


Figura 5L - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa SU.

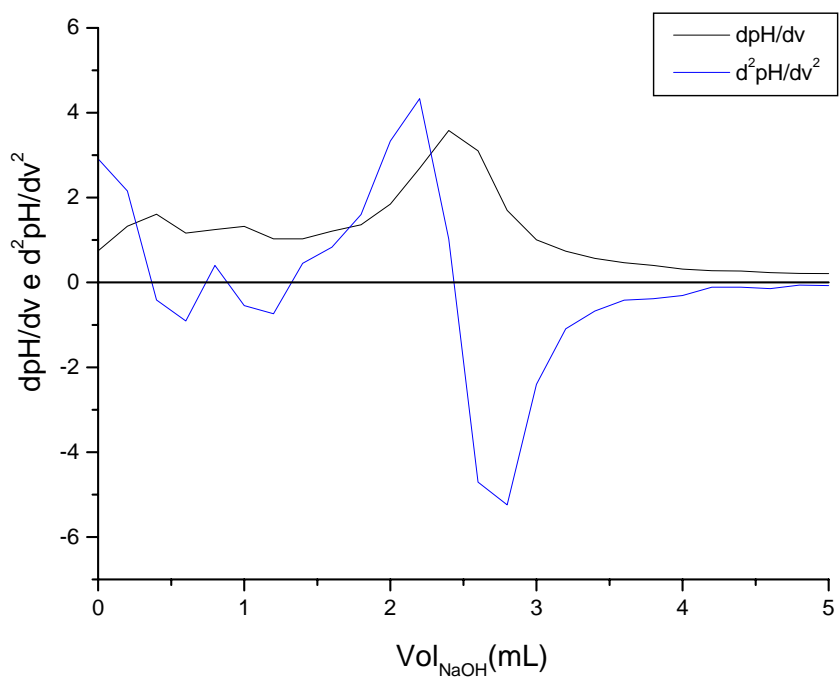


Figura 6L - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa SU.

Repetição 1 - Amostra de polpa VO

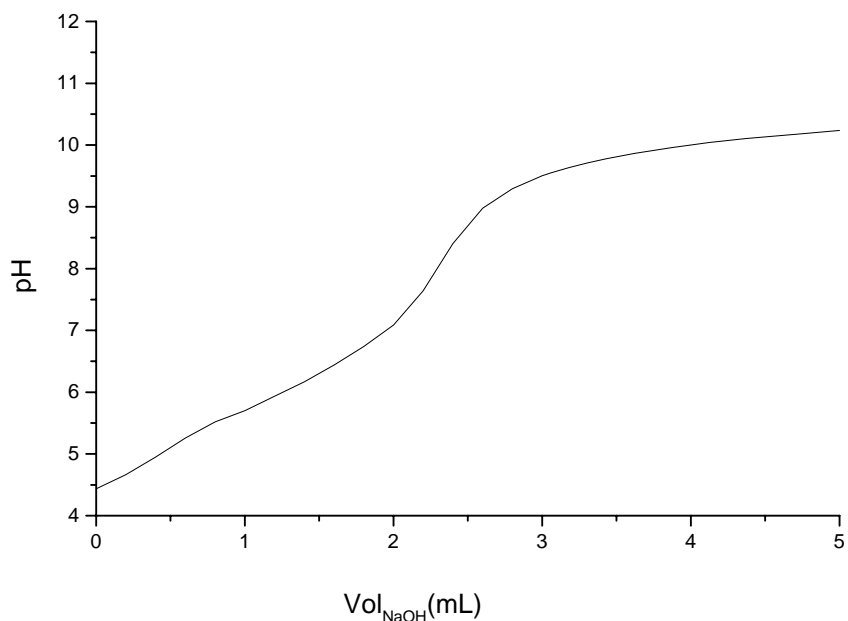


Figura 1M - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa VO.

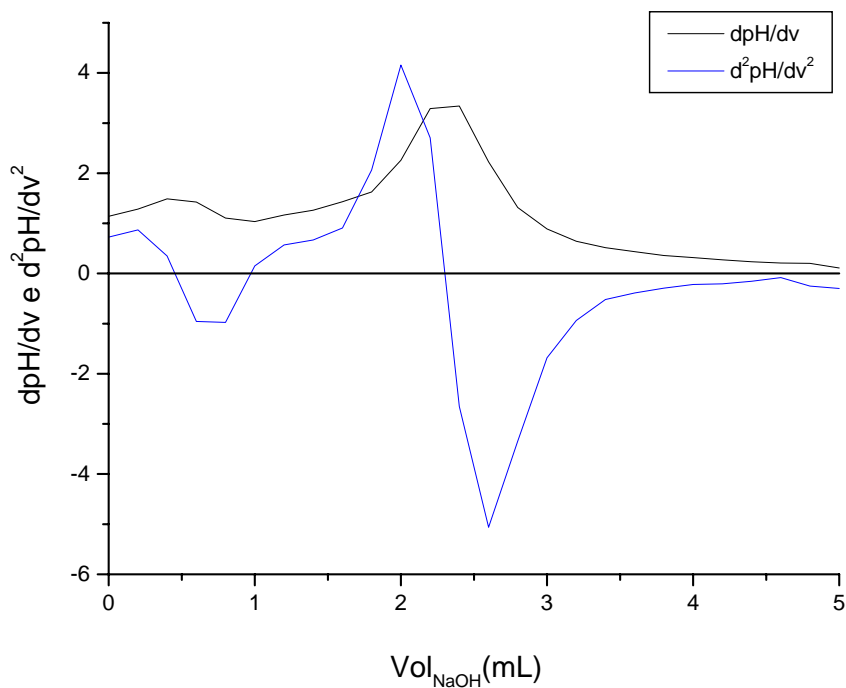


Figura 2M - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa VO.

Repetição 2 - Amostra de polpa VO

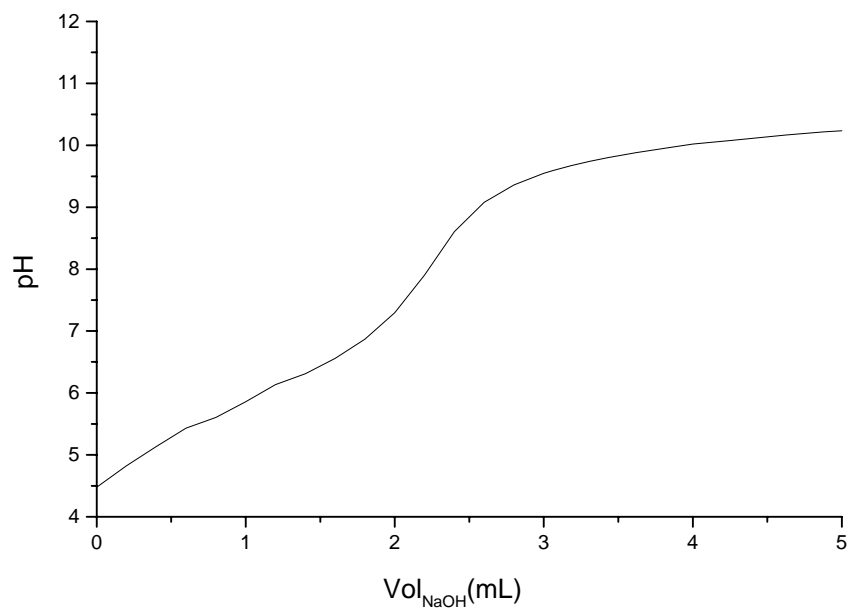


Figura 3M - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa VO.

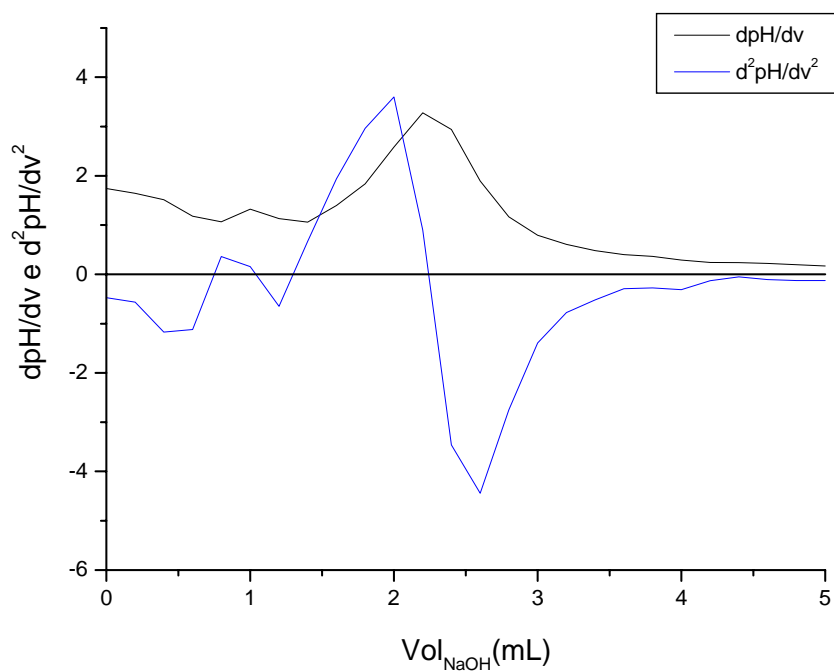


Figura 4M - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa VO.

Repetição 3 - Amostra de polpa VO

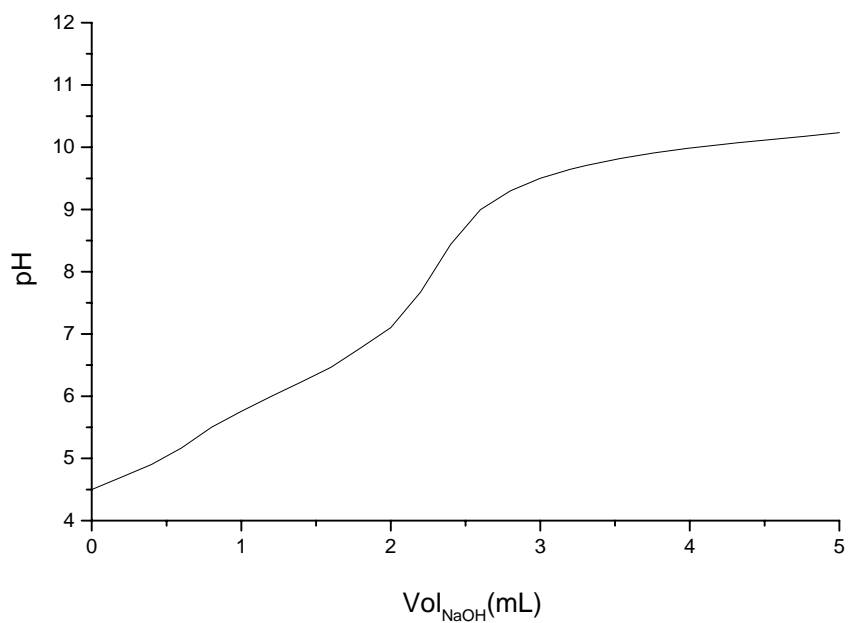


Figura 5M - Curvas de titulação potenciométrica para amostra de polpa VO.

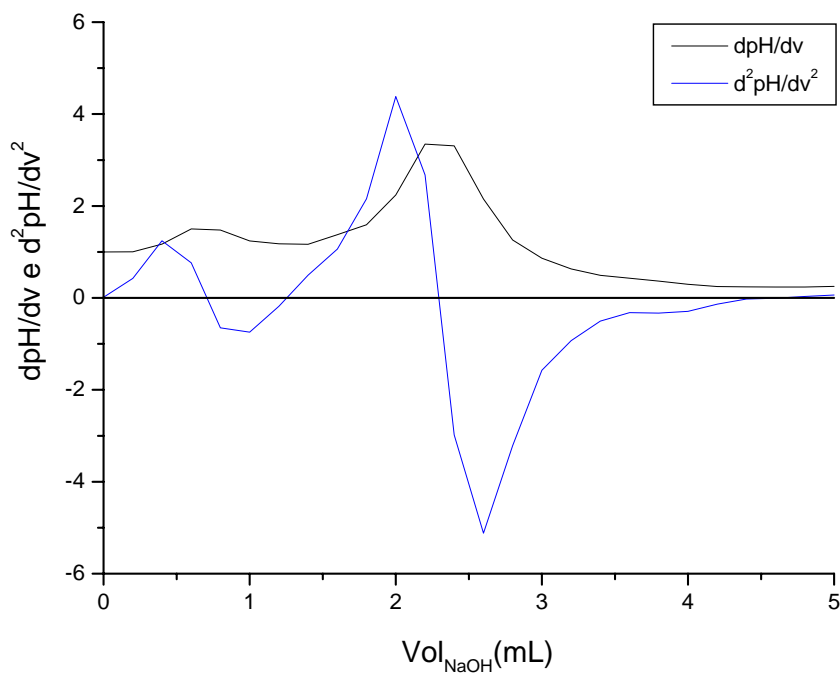


Figura 6M - Curva da primeira (dpH/dv) e segunda (d^2pH/dv^2) derivada para amostra de polpa VO.