

MARCO ANTÔNIO BANDEIRA AZEVEDO

**Determinação de constituintes químicos em polpas kraft
branqueadas e revertidas**

Tese 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
2005**

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

T

A994d
2005

Azevedo, Marco Antônio Bandeira, 1979 -
Determinação de constituintes químicos em polpas
kraft branqueadas e revertidas. / Marco Antônio Bandeira
Azevedo. – Viçosa: UFV, 2005.
xix, 128f : il. ; 29cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Célia Regina Álvares Maltha.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Referência bibliográfica: f. 117-122

1. Celulose kraft – Branqueamento. 2. Polpa de ma-
deira – Branqueamento. 3. Polpa alcalina por sulfato.
4. Madeira de eucalipto - Qualidade. I. Universidade
Federal de Viçosa. II. Título.

CDO adpt CDD 634.986117

MARCO ANTÔNIO BANDEIRA AZEVEDO

**Determinação de constituintes químicos em polpas kraft
branqueadas e revertidas**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Agroquímica para obtenção do título de “*Magister Scientiae*”.

APROVADO: 16 de Junho de 2005

Prof. Luiz Cláudio de Almeida Barbosa
(Conselheiro)

Prof^a. Ana Márcia M. Ladeira Carvalho

Prof^a. Dorila Piló-Veloso

Prof. Antônio Jacinto Demuner

Prof^a. Célia Regina Álvares Maltha
(Orientadora)

A Deus.
A minha mãe, Regina Azevedo.
Ao meu pai, Elizio Azevedo.
A meus irmãos.
Aos meus familiares.
Aos meus amigos.
Ao amigo Thiago Veiga

AGRADECIMENTOS

À professora Célia Regina A. Maltha, pelos ensinamentos ministrados durante o curso de mestrado, pela orientação, pela amizade e pelo incentivo para realização deste estudo.

Aos professores Luiz Cláudio de Almeida Barbosa e Jorge Luiz Colodette, pelas contribuições e sugestões dadas no decorrer deste trabalho e pelos ensinamentos ministrados durante o curso de mestrado.

Aos professores Antônio Jacinto Demuner e Ana Márcia M. Ladeira Carvalho pela amizade, confiança, simpatia, simplicidade e respeito.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pela oportunidade oferecida para realização do curso.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Tecnologia (CNPq) pela bolsa concedida.

Aos técnicos Antônio Conjunto, José Luiz Pereira, Eduardo Rezende, e Macio pela cooperação, amizade e momentos de alegria.

Aos colegas e aos funcionários do Laboratório de Celulose e Papel, pela amizade e atenção, pelo incentivo.

Aos professores do DEQ-UFPA pela confiança e por terem me ajudado a descobrir a pesquisa em química.

Aos novos amigos, Juliana Passos, Simone Duarte, Vanessa Silva, Ulisses Pereira, Oldair, Arlindo, Paulo, Manoel, Cleide, Conceição, Aparecida e demais colegas pela partilha nos momentos de alegria durante o curso.

As amigas à Renata Lindemann e Mariluze Cruz pela amizade e atenção, pelo incentivo e pela partilha nos momentos difíceis.

À secretária da pós-graduação Marisa, pela atenção e amizade em todo o processo.

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

BIOGRAFIA

MARCO ANTÔNIO BANDEIRA AZEVEDO, filho de Elizio Chagas Azevedo e Regina Lucia Bandeira Azevedo, nasceu 23 de novembro de 1979, em Belém-PA.

Em 1998, ingressou no Curso de Bacharel em Química da Universidade Federal do Pará, graduando-se em maio de 2002.

Em março de 2003, ingressou no curso de pós-Graduação em Agroquímica, como pesquisador da área de concentração em Química de Produtos Naturais, na Universidade Federal de Viçosa – MG.

Em junho de 2005 concluiu os requisitos para obtenção do título de “Magister Scientiae” com defesa de dissertação.

CONTEÚDO

LISTA DE QUADROS E TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS	xix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Aspectos gerais de reversão de alvura	4
2.1.1. Alvura e Brancura	4
2.1.2. Determinação de Alvura	5
2.2. Reversão de Alvura	7
2.3. Fatores externos que afetam a reversão de alvura.....	8
2.3.1. Luz	8
2.3.2. Calor	9
2.3.3. Ar e Umidade.....	9
2.4. Fatores internos que afetam a reversão de alvura	10
2.4.1. Lignina e Lignina Residual.....	10
2.4.2. Celulose	12
2.4.3. Hemicelulose	13
2.4.4. Extrativos e Resinas.....	14
2.4.5. Carboidratos Oxidados	15
2.4.6. Efeitos dos Metais.....	16
2.5. Fatores que afetam a estabilidade de alvura.....	17

2.5.1.	Água do Processo	17
2.5.2.	Polpação Química.....	17
2.5.3.	Efeitos dos Agentes de Branqueamento	19
2.5.3.1.	Deslignificação com Oxigenio	19
2.5.3.2.	Estágio Ácido (A).....	23
2.5.3.3.	Estágio de Dióxido de Cloro (D).....	24
2.5.3.4.	Estágio de Extração Alcalina (E)	26
2.5.3.5.	Estágio com Ozônio (Z)	27
2.5.3.6.	Estágio de Peróxido de Hidrogênio (P).....	28
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1.	Material	30
3.2.	Metodologia	31
3.2.1.	Metodologia de Branqueamento.....	31
3.2.1.1.	Deslignificação com Dióxido de Cloro (D ₀)	31
3.2.1.2.	Extração Oxidativa com Peróxido (EP)	32
3.2.1.3.	Branqueamento com Dióxido de Cloro (D ₁).....	32
3.2.1.4.	Branqueamento com Peróxido de Hidrogênio (P).....	33
3.2.1.5.	Hidrólise Ácida a Quente (A).....	33
3.2.1.6.	Branqueamento com Ozônio (Z).....	34
3.3.	Metodologia de Análise da Polpa	34
3.3.1.	Procedimentos Analíticos	34
3.4.	Preparo do extrato da Polpa Kraft-O ₂	35
3.5.	Preparo do extrato da Polpa Branqueada	36

3.6.	Preparo do extrato da Polpa Branqueada após a reversão de alvura.....	36
3.7.	Análise dos extratos por espectroscopia no infravermelho - IV	36
3.8.	Análise dos extratos por cromatografia gasosa e espectrometria de massas - CG-EM	37
3.8.1.	Análise Qualitativa dos extratos	37
3.8.2.	Análise Quantitativa dos extratos	38
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1.	Estudo da Polpa B	39
4.1.1.	Análise Química	39
4.1.2.	Análise por espectroscopia no infravermelho (IV) da polpa branqueada pela seqüência D(EP)DP	41
4.1.3.	Análise dos extratos da polpa branqueada pela seqüência D(EP)DP por cromatografia gasosa e espectrometria de massas – CG-EM	45
4.1.4.	Análise por espectroscopia no infravermelho (IV) da polpa branqueada pela seqüência AZDP	62
4.1.5.	Análise dos extratos da polpa branqueada pela seqüência AZDP por cromatografia gasosa e espectrometria de massas – CG-EM	66
4.1.6.	Comparação entre as seqüências de branqueamento D(EP)DP e AZDP	77
4.2.	Estudo da Polpa V	79
4.2.1.	Análise Química	79
4.2.2.	Análise por espectroscopia no infravermelho (IV) da polpa branqueada pela seqüência D(EP)DP	80
4.2.3.	Análise dos extratos da polpa branqueada pela seqüência D(EP)DP por cromatografia gasosa e espectrometria de massas - CG-EM.....	85
4.2.4.	Análise por espectroscopia no infravermelho (IV) da polpa branqueada pela seqüência AZDP	97

4.2.5. Análise dos extratos da polpa branqueada pela seqüência AZDP por cromatografia gasosa e espectrometria de massas – CG-EM ..	101
4.2.6. Comparação entre as seqüências de branqueamento D(EP)DP e AZDP	113
5. CONCLUSÃO	115
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS.....	117
GLOSSÁRIO	123
APÊNDICE	124

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 – Fatores que afetam o amarelecimento da polpa de celulose	03
Quadro 2 – Caracterização das polpas	30
Quadro 3 – Procedimentos analíticos e normas contendo as metodologias utilizadas	35
Quadro 4 – Extratos da polpa B obtidos pela seqüência D(EP)DP	40
Quadro 5 – Extratos da polpa B obtidos pela seqüência AZDP	40
Tabela 1 – Constituintes químicos (mg de composto/kg de polpa seca) nos extratos obtidos da polpa Pré-O ₂ , branqueada (BB), branqueada revertida a seco (BBS) e branqueada revertida úmida (BBU)	47
Tabela 2 – Constituintes químicos (mg de composto/kg de polpa seca) nos extratos obtidos da polpa Pré-O ₂ , Branqueada (BZ), Branqueada revertida a seco (BZS) e branqueada revertida úmida (BZU)	67
Quadro 6 – Extratos da polpa V obtido pela seqüência D(EP)DP.....	80
Quadro 7 – Extratos da polpa V obtido pela seqüência AZDP	80
Tabela 3 – Constituintes químicos (mg de composto/kg de polpa seca) nos extratos obtidos da polpa Pré-O ₂ , Branqueada (VB), Branqueada revertida a seco (VBS) e branqueada revertida úmida (VBU)	86
Tabela 4 – Constituintes químicos (mg de composto/kg de polpa seca) nos extratos obtidos da polpa Pré-O ₂ , Branqueada (VZ), Branqueada revertida a seco (VZS) e branqueada revertida úmida (VZU)	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comportamento da luz incidente sobre uma folha de celulose	05
Figura 2 – Estruturas de cromóforos na lignina nativa	11
Figura 3 – Principais grupos cromóforos resultantes da reação da lignina.....	12
Figura 4 – Estrutura da <i>O</i> -Acetil-4-metilglicuronoxilana nas folhosas	13
Figura 5 – Conversão de 4- <i>O</i> -metilglicuronoxilana em hexenuronoxilana (AHex's)	18
Figura 6 – Mecanismo de formação de hidroperóxido..	20
Figura 7 – Ataque inicial do oxigênio no núcleo fenólico	21
Figura 8 – Reações da lignina durante o branqueamento com oxigênio	22
Figura 9 – Produtos da hidrólise ácida do ácido hexenurônico	24
Figura 10 – Principais produtos formados entre os intermediários produzidos pelo dióxido de cloro e os ácidos hexenurônicos	25
Figura 11 – Formação de ácido oxálico pela degradação de ácidos hexenurônicos com ozônio	27
Figura 12 – Degradação dos carboidratos da polpa pela ação do peróxido de hidrogênio, em meio básico.....	29
Figura 13 - Espectros no infravermelho: A - extrato da polpa Pré-O ₂ em DCM; B - extrato da polpa Pré-O ₂ em Acetona.	42
Figura 14 – Espectros no Infravermelho: A – extrato da polpa branqueada D(EP)DP (BB) em DCM; B – extrato da polpa branqueada D(EP)DP e revertida a seco (BBS) em DCM; C - extrato da polpa branqueada D(EP)DP e revertida úmida (BBU) em DCM	43
Figura 15 – Espectros no Infravermelho: A – extrato da polpa branqueada D(EP)DP (BB) em Acetona; B – extrato da polpa branqueada D(EP)DP e revertida a seco (BBS) em Acetona; C - extrato da polpa branqueada D(EP)DP e revertida úmida (BBU) em Acetona.	44

Figura 16 – Classes de constituintes químicos totais identificados nos extratos (DCM e acetona) da polpa B (AC = ácidos carboxílicos de massa molecular baixa, AL = álcoois, ES = esteróides, HC = hidrocarbonetos, ACG = ácidos graxos, NI = compostos não identificados, CA = carboidratos).....	52
Figura 17 – Cromatogramas dos íons totais dos extratos em DCM das polpas Pré-O₂ , branqueada D(EP)DP (BBD); branqueada D(EP)DP e revertida a seco (BBSD).....	53
Figura 18 – Cromatograma de íons totais do extrato em DCM da polpa branqueada D(EP)DP e revertida úmida (BBUD).....	54
Figura 19 – Cromatograma de íons totais do extrato em acetona da polpa Pré-O₂	54
Figura 20 – Cromatogramas dos íons totais dos extratos em acetona das polpas branqueada D(EP)DP (BBAC); branqueada D(EP)DP e revertida a seco (BBSAC); branqueada D(EP)DP e revertida úmida (BBUAC).....	55
Figura 21 – Espectro de massas do derivado sililado de uma furanose.....	59
Figura 22 – Espectro de massas do derivado sililado de um alditol.....	60
Figura 23 – Espectro de massas do derivado sililado de uma pentose.....	60
Figura 24 – Espectro de massas do derivado sililado de uma piranose ou hexose.....	61
Figura 25 – Espectro de massas do derivado sililado de uma lactona.....	61
Figura 26: Espectros no Infravermelho: A – extrato da polpa branqueada AZDP (BZ) em DCM; B – extrato da polpa branqueada AZDP e revertida a seco (BZS) em DCM; C - extrato da polpa branqueada AZDP e revertida úmida (BZU)em DCM.....	64
Figura 27 – Espectros no Infravermelho: A – extrato da polpa branqueada AZDP (BZ) em Acetona; B – extrato da polpa branqueada AZDP (BZS) e revertida a seco em Acetona; C - extrato da polpa branqueada AZDP (BZU) e revertida úmida em Acetona.....	65
Figura 28 – Classes de constituintes químicos totais identificados nos extratos (DCM e acetona) da polpa B (AC = ácidos carboxílicos de massa molecular baixa, AL = álcoois, ES = esteróides, HC =	

hidrocarbonetos, ACG = ácidos graxos, NI = compostos não identificados, CA = carboidratos).....	72
Figura 29 – Cromatogramas dos íons totais dos extratos em DCM das polpas Branqueada AZDP (BZD); branqueada AZDP e revertida a seco (BZSD); branqueada AZDP e revertida úmida (BZUD)	73
Figura 30 – Cromatogramas dos íons totais dos extratos em Acetona das polpas Branqueada AZDP (BZAC); branqueada AZDP e revertida a seco (BZSAC); branqueada AZDP e revertida úmida (BZUAC)	74
Figura 31 – Reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências D(EP)DP (BB) e AZDP (BZ) (RS = Reversão a seco, RU = Reversão úmida)	77
Figura 32 – Espectros no Infravermelho: A – extrato da polpa Pré-O ₂ em DCM; B - extrato da polpa Pré-O ₂ em Acetona	82
Figura 33 – Espectros no Infravermelho: A – extrato da polpa branqueada D(EP)DP (VB) em DCM; B – extrato da polpa branqueada D(EP)DP (VBS) revertida a seco em DCM; C - extrato da polpa branqueada D(EP)DP (VBU) revertida úmida em DCM.....	83
Figura 34 – Espectros no Infravermelho: A – extrato da polpa branqueada D(EP)DP (VB) em Acetona; B – extrato da polpa branqueada D(EP)DP (VBS) revertida a seco em Acetona; C - extrato da polpa branqueada D(EP)DP (VBU) revertida úmida em Acetona..	84
Figura 35 – Classes de constituintes químicos totais identificados nos extratos (DCM e acetona) da polpa V (AC = ácidos carboxílicos de massa molecular baixa, AL = álcoois, ES = esteróides, HC = hidrocarbonetos, ACG = ácidos graxos, NI = compostos não identificados, CA = carboidratos).....	91
Figura 36 – Cromatogramas dos íons totais dos extratos em DCM das polpas Pré-O ₂ , branqueada D(EP)DP (VBD); branqueada D(EP)DP e revertida a seco (VBSD).....	92
Figura 37 – Cromatograma de íons totais do extrato em DCM da polpa branqueada D(EP)DP e revertida úmida (VBUD)	93
Figura 38 – Cromatograma de íons totais do extrato em acetona da polpa Pré-O ₂	93

- Figura 39** – Cromatogramas dos íons totais dos extratos em acetona das polpas branqueada D(EP)DP (**VBAC**); branqueada D(EP)DP e revertida a seco (**VBSAC**); branqueada D(EP)DP e revertida úmida (**VBUAC**) **94**
- Figura 40** - Espectros no Infravermelho: **A** – extrato da polpa branqueada AZDP (**VZ**) em DCM; **B** – extrato da polpa branqueada AZDP e revertida a seco (**VZS**) em DCM; **C** - extrato da polpa branqueada AZDP e revertida úmida (**VZU**) em DCM..... **99**
- Figura 41** – Espectros no Infravermelho: **A** – extrato da polpa branqueada AZDP (**BZ**) em Acetona; **B** – extrato da polpa branqueada AZDP (**BZS**) e revertida a seco em Acetona; **C** - extrato da polpa branqueada AZDP (**BZU**) e revertida úmida em Acetona **100**
- Figura 42** – Classes de constituintes químicos totais identificados nos extratos (DCM e acetona) da polpa V (AC = ácidos carboxílicos de massa molecular baixa, AL = álcoois, ES = esteróides, HC = hidrocarbonetos, ACG = ácidos graxos, NI = compostos não identificados, CA = carboidratos)..... **107**
- Figura 43** – Cromatogramas dos íons totais dos extratos em DCM das polpas branqueada AZDP (**VZD**); branqueada AZDP e revertida a seco (**VZSD**); branqueada AZDP e revertida úmida (**VZUD**)..... **108**
- Figura 44** – Cromatogramas dos íons totais dos extratos em Acetona das polpas branqueada AZDP (**BZAC**); branqueada AZDP e revertida a seco (**BZSAC**); branqueada AZDP e revertida úmida (**BZUAC**)**109**
- Figura 45** – Reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências D(EP)DP (VB) e AZDP (VZ) (RS = Reversão a seco, RU = Reversão úmida) **113**

RESUMO

AZEVEDO, Marco Antônio Bandeira, M. S., Universidade Federal de Viçosa, Junho de 2005. **Determinação de constituintes químicos em polpas Kraft branqueadas e revertidas.** Orientadora: Célia Regina Álvares Maltha. Conselheiros: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa e Jorge Luiz Colodette.

A celulose Kraft branqueada comercializada no mercado internacional tem a alvura e a reversão de alvura como principais parâmetros de caracterização ótica. O estudo químico detalhado sobre o processo de alvura é de extrema importância para indústria de polpa de celulose e papel. Neste trabalho foi realizado o estudo químico de duas polpas celulósicas industriais (polpa B e polpa V) pré-deslignificadas com oxigênio (Pré-O₂), que foram branqueadas em laboratório utilizando-se duas seqüências distintas de branqueamento, e também submetidas à reversão por duas metodologias. As polpas pré-deslignificadas com oxigênio foram submetidas ao branqueamento ECF completo (Isento de cloro elementar) com as seqüências D(EP)DP e AZDP, com alvura final de 90% ISO. Os extratos das polpas foram analisados por espectroscopia no infravermelho. Foram observadas diferenças na intensidade das bandas comuns, principalmente no extrato em acetona. Em seguida os extratos foram analisados pela técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), que permitiu identificar ácidos carboxílicos, álcoois e ácidos graxos, esteróides, além de hidrocarbonetos e carboidratos. Em relação à estabilidade alvura, observou-se que o branqueamento pela seqüência D(EP)DP levou a menor estabilidade de alvura, principalmente pelo método de reversão úmida (9,5% ISO para polpa B e 8,1% ISO para polpa V). A polpa branqueada pela seqüência AZDP apresentou maior estabilidade de alvura, pelos dois métodos de reversão, principalmente para reversão a seco (0,9% ISO para polpa B e 0,5 para polpa V). Os ácidos graxos predominam nas frações dos extratos das

polpas e permaneceram estáveis sob as condições de reversão de alvura, não sendo possível estabelecer uma correlação com a estabilidade de alvura. Os ácidos carboxílicos de baixa massa molecular, formados pela degradação de alguns dos carboidratos durante o branqueamento, aumentaram seu teor após a reversão úmida das polpas, o que provavelmente contribuiu para instabilidade de alvura. Os álcoois, esteróides e hidrocarbonetos apresentaram baixos teores nas polpas revertidas e, portanto, não se correlacionam com a reversão de alvura. O branqueamento com seqüências utilizando ozônio, seguido de peróxido de hidrogênio, resultou em polpas de maior estabilidade de alvura em relação à seqüência sem ozônio. A intensidade da reversão de alvura depende de fatores diversos. Alguns estudos apontam como possíveis agentes causadores da reversão o tipo de madeira, teor de metais, temperatura, lignina residual, grupos carbonila e carboxila. Deve-se ainda avaliar mais detalhadamente a contribuição de tais fatores, pois, isoladamente não justificam o fenômeno da reversão de alvura.

ABSTRACT

AZEVEDO, Marco Antônio Bandeira, M. S., Universidade Federal de Viçosa, June of 2005. **Determination of the chemical constituents responsible of the brightness reversion in bleached Kraft pulp.** Adviser: Célia Regina Álvares Maltha. Committee Members: Luiz Cláudio de Almeida and Jorge Luiz Colodette.

The bleached Kraft pulp traded at the international markets has brightness and brightness reversion as the main parameters of optic characterization. The detailed chemical study of the brightness process is of importance for pulp industry of cellulose and paper. In this work, it is presented the chemical study of two industrial cellulosic pulps (pulp B and pulp V) pre-dislignified with oxygen (Pré-O₂), which were bleached at laboratory by two different sequences of bleaching, and were also submitted to reversion by two methodologies. The pulps pre-dislignified with oxygen were submitted to the complete bleaching ECF (elemental chlorine free), with the sequences D(EP)DP and AZDP, obtaining final brightness of 90% ISO. The pulp extracts were analyzed by spectroscopy in infrared. Differences were observed in intensity of common bands, mainly with the extract in acetone. Soon afterwards the extracts were analyzed by a technique using gas chromatographic coupled the mass spectrometry (GC-MS), which made possible the identification of carboxylic acids, alcohols and fatty acids, sterols, added to hydrocarbons and carbohydrates. In relation to brightness stability, it was observed that bleaching by the sequence D(EP)DP took the smallest brightness stability, mainly for the method of humid reversion (9,5% ISO for pulp B and 8,1% ISO for pulp V). The pulp bleached by the sequence AZDP presents larger stability of brightness, for the two methods of reversion, mainly for dry reversion (0,9% ISO for pulp B and 0,5% for pulp V). The fatty acids prevail in fractions of pulp extracts and they remained

stable under conditions such as reversion brightness, not being possible the establishment of a correlation to brightness stability. The carboxylic acids low molecular mass, formed by the degradation of some carbohydrates during bleaching, had their percentage increased after the pulps' humid reversion, what probably contributed to the instability of brightness. The alcohols, sterols and hydrocarbons presented low percentage in reverted pulps, thus, they are not correlated to the reversion brightness. Bleaching with sequences using ozone, followed by hydrogen peroxide, resulted in pulps of larger stability of brightness in relation to the sequence without ozone. The intensity in reversion brightness depends on several factors. Some studies show percentage of metals, temperature, residual lignin, carbonyl and carboxyl groups as possible agents that may cause reversion. A more detailed evaluation of the contribution of such factors should be considered, as those factors, when isolatedly considered do not justify the phenomenon known by reversion brightness.

LISTA DE ABREVIATURAS

- A: Hidrólise ácida a quente
- AC: Acetona
- AHex's: Ácido Hexenurônico
- a.s.: Absolutamente seca
- BSTFA: *N,O*-Bis-Trimetilsilil-Trifluoroacetamida
- CG-EM: Cromatografia a gasosa acoplado a espectrometria de massas
- D: Estágio de branqueamento com dióxido de cloro
- DCM: Diclorometano
- E: Extração alcalina
- EM: Espectro de massas
- EP: Extração oxidativa com peróxido
- ISO: International Organization for Standardization
- IV: Infravermelho
- m/z*: Razão entre a massa do fragmento e sua carga elétrica
- O: Deslignificação com Oxigênio
- P: Estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio
- PI.: Padrão interno
- RRF: Fator de Resposta Relativo
- TAPPI: Technical association of the pulp and paper industry
- TMCS: Trimetilclorosilano
- TMS: Trimetilsilil
- U.R.: Umidade relativa
- UV: Ultravioleta
- Z: Estágio de branqueamento com ozônio

1. INTRODUÇÃO

O processo de polpação Kraft, que emprega hidróxido de sódio e sulfeto de sódio à temperatura de (~ 170 °C) é o método predominante de produção de celulose em todo o mundo. Todo processo de polpação química está relacionado com a solubilização e remoção da lignina, pois ela confere uma cor marrom à polpa e, conseqüentemente ao papel. Portanto, se o papel é obtido branco no final de todo processo, é porque foi submetido a um procedimento otimizado de branqueamento.

Geralmente, a celulose Kraft branqueada comercializada no mercado internacional tem a alvura e a reversão de alvura como principais parâmetros de caracterização ótica. A questão relativa à estabilidade de alvura da polpa celulósica tem sido uma das principais preocupações na atualidade, uma vez que afeta a qualidade final do produto e, também, acarreta aumentos nos custos de produção.

A reversão de alvura, ou amarelecimento, é resultado de inúmeras reações químicas que ocorrem freqüentemente antes, durante e após o processo de fabricação da polpa de celulose, que podem ser minimizadas e controladas com ações diretas durante as etapas do processo de polpação química e branqueamento. Alguns cuidados especiais, tais como o controle da temperatura das áreas de acabamento e armazenagem, a utilização de embalagens especiais para transporte do produto final e o constante monitoramento da umidade e incidência de luz sobre o mesmo, também são medidas bastante eficientes no controle da reversão de alvura.

Para se obter ao final de um processo uma polpa com níveis de alvura adequados, é necessário submeter a polpa ao procedimento conhecido como branqueamento. A principal finalidade do branqueamento da polpa celulósica é obter uma polpa de alvura adequada para as exigências de mercado, por meio da remoção ou modificação de alguns componentes da polpa não-branqueada, incluindo, principalmente, a lignina e produtos de sua degradação, os ácidos

hexenurônicos, os extrativos e íons metálicos. O branqueamento deve ser realizado, preferencialmente, com um mínimo de degradação da polpa, de consumo de produtos químicos, de formação de grupos carbonilas e carboxilas, bem como de impacto ao meio ambiente. Portanto, um processo de branqueamento, seja ele convencional, ECF (elemental chlorine free) ou TCF (total chlorine free), requer um conjunto de características, mas precisa primordialmente produzir polpas de alvura aceitável no mercado (COSTA et al., 2003).

Normalmente, durante o branqueamento, a polpa desenvolve uma coloração amarela palha, sendo que a velocidade de queda da alvura varia num intervalo de tempo bastante amplo. Algumas polpas são relativamente estáveis e podem manter-se por vários anos sem desenvolver amarelecimento significativo, enquanto outras podem sofrer reversão muito rapidamente, ficando amareladas em poucos meses ou mesmo dias (GULLICSHEN e PAULAPURO, 2000). Este problema vem causando preocupação desde o início da industrialização do papel. Pastas mecânicas de alto rendimento, com alvura ISO de 70%, ou mais, já podem ser obtidas. Entretanto, o rápido amarelecimento restringe seu uso em inúmeras aplicações. As pastas químicas também estão sujeitas a esse fenômeno; porém, neste caso os efeitos são bem menores.

Existem três fatores básicos que influenciam as propriedades óticas e a reversão de alvura: a matéria-prima, o processo de fabricação e as condições de estocagem, como mostrado no Quadro 1.

Quadro 1 – Fatores que afetam o amarelecimento da polpa de celulose (GULLICSHEN e PAULAPURO, 2000)

Matéria-prima (madeira)	Processo de fabricação	Estocagem
<ul style="list-style-type: none"> • Tipo de fibra • Idade, taxa de crescimento • Localização • Condições e tempo de estocagem • Lavagem 	<ul style="list-style-type: none"> • Tipo de processo • Parâmetros de processo • Tipo de branqueamento • Água e íons metálicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Luz • Ar (oxigênio) • Circulação de ar • Calor, umidade • Poluentes • Tempo

Recentemente EIRAS, et al., (2003) relataram que a reversão de alvura da polpa branqueada é induzida pela luz e, ou, calor, e que a intensidade da reversão depende de fatores ambientais e da natureza química da polpa, que é influenciada pela matéria-prima, processo de fabricação etc. Para quaisquer que sejam os fatores de indução ao amarelecimento da polpa, sabe-se que todos eles provocam o aparecimento de precursores de grupamentos cromóforos nos diversos componentes da pasta ou papel (celulose, hemicelulose, lignina, extrativos etc.) que darão origem a compostos coloridos durante a estocagem.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a composição química da polpa Kraft de eucalipto pré-deslignificada com oxigênio; e também avaliar a composição química da polpa branqueada por duas seqüências de branqueamento, antes e após o teste de reversão de alvura, buscando-se estabelecer uma correlação entre a composição química da polpa celulósica e a perda de alvura.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Aspectos gerais de reversão de alvura

Os termos reversão de alvura, ou reversão de cor, referem-se ao processo em que polpas celulósicas, que foram quimicamente branqueadas a altos valores de alvura sofrem uma alteração em sua cor e, dessa forma, perdem parte da alvura. Um outro termo comumente utilizado é “amarelecimento”. Neste trabalho, os termos reversão de alvura, reversão de cor ou amarelecimento serão indistintamente utilizados, já que são similares.

Esse processo de perda de alvura é, geralmente, proveniente de reações químicas cujos produtos apresentam absorção na região visível do espectro eletromagnético. A ocorrência dessas reações indesejáveis é determinada pela natureza da matéria-prima, condições ambientais de exposição da polpa ou do papel, além de outros fatores presentes no processo de fabricação do papel (GULLICSHEN e PAULAPURO, 2000).

2.1.1 Alvura e Brancura

O termo alvura está relacionado à medição instrumental da quantidade de luz azul de comprimento de onda de 457 nm, componente da cor branca, e não representa a sensação visual da cor branca, que é composta de toda uma gama de radiações no espectro visível na faixa de 400 a 800 nm (SOUZA, 1995). Já o termo brancura relaciona-se à percepção visual da cor branca; ou seja, é a cor branca como percebida pelos olhos. Portanto, enquanto a brancura é relacionada à percepção visual de cor, ou seja, inerente aos padrões de qualidade visual do produto, a alvura

é uma variável utilizada para a medição instrumental de constituintes da polpa que quantificam e explicam esta percepção.

Para a medição da alvura, também chamada de Fator de Reflectância Difusa (R, em $\lambda = 457 \text{ nm}$), são estabelecidos parâmetros descritos em normas padronizadas de medição, como por exemplo, as Normas ISO 3688-77 e Scan P-3-75.

2.1.2 Determinação de Alvura

Quando uma folha de celulose é irradiada com luz (1), parte desta irradiação é absorvida e parte é espalhada. Sabe-se que folhas de celulose, ou papel, podem absorver (2), dispersar (3), transmitir (4) e refletir (5) a luz, como mostra a Figura 1.

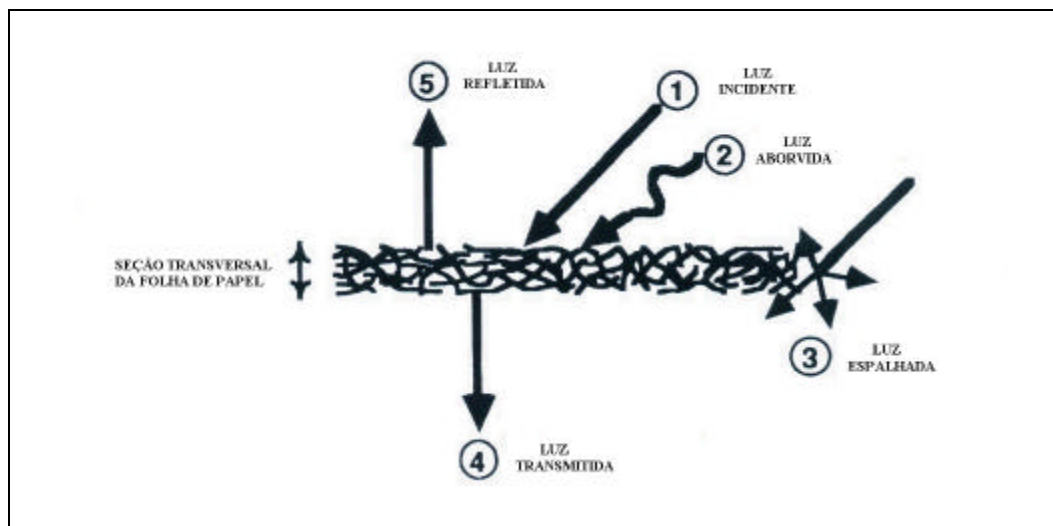


Figura 1 – Comportamento da luz incidente sobre uma folha de celulose.

A teoria de Kubelka-Munk expressa matematicamente a relação entre reflectância, absorvância e transparência por meio da introdução dos coeficientes de

absorção e de dispersão de luz. Pela Equação 1, pode-se fazer a determinação de alvura, em que K é o coeficiente de absorção de luz, S é o coeficiente de dispersão da luz e R8 é o fator de reflectância, com um número de folhas de celulose suficientes para impedir a passagem de luz, estabelecidos pela medição feita em fotômetros de reflexão. Quando medido com o filtro de 457 nm, R8 é a alvura.

$$K/S = (1-R8)^2 / (2R8) \quad \text{Eq. 1}$$

O termo R8 deve ser sempre introduzido, nesta equação, como fração decimal, e não como porcentagem, e a relação K/S e R8 é encontrada em tabelas. É importante observar que o valor de R8 não é linearmente relacionado à quantidade de cromóforos no material. Por outro lado, o valor K expressa a medida quantitativa direta da concentração dos grupos cromóforos e S é a área da superfície opticamente livre que participa do espalhamento de luz. A teoria de Kubelka-Munk é baseada em suposições simplificadas, considerando que se faz incidir sobre a amostra uma fonte de luz monocromática e que os cromóforos estão distribuídos uniformemente na folha (GULLICSHEN e PAULAPURO, 2000).

Os principais sistemas que normalizam a medição da alvura são o sistema TAPPI no continente americano, o sistema SCAN/ Elrepho na Escandinávia e Europa, e o sistema English China Clays na Inglaterra e na Europa. Os padrões de brancura utilizados como referência nas medidas são feitos de óxido de magnésio, sulfato de bário ou polímeros sintéticos, sendo fixados a um valor de reflectância de 100%. Os valores de alvura ISO, TAPPI e SCAN diferem entre si em relação ao preparo e tamanho da amostra, luz, geometria e calibração dos instrumentos de medição.

2.2 Reversão de Alvura

Segundo D'ALMEIDA (1988), algumas substâncias parecem coloridas porque elas contêm grupos funcionais, que são capazes de absorver radiação de determinados comprimentos de onda. Os componentes restantes da luz branca são transmitidos e difundidos para produzir cor para o observador.

Por exemplo, uma substância que sob luz visível (400 – 800 nm) apresenta cor azul, possui um grupo funcional (ou grupos funcionais) que absorve luz no comprimento de onda entre 570 e 590 nm (luz amarela), e a converte em calor. A luz transmitida, nesse caso, será a luz de coloração azul, complementar da cor amarela. Esses grupos funcionais, que absorvem luz e conferem cor às substâncias são conhecidos como cromóforos (cromo = cor). A maioria dos cromóforos são compostos insaturados com ligações $C=C$, $C=O$ ou $N=N$ conjugadas.

Alguns grupos funcionais como, por exemplo, hidroxila (-OH), amino (-NH₂) e os halogênios (Cl, Br) não conferem cor às substâncias, mas potencializam a absorção de um cromóforo, aumentando o comprimento de onda máximo de absorção. Esses e outros grupos funcionais que atuam por esse mesmo mecanismo são denominados leucocromóforos (SILVERSTEIN et al., 2002).

A absorção em compostos orgânicos, na região visível, deve-se principalmente à existência de sistemas, contendo ligações conjugadas. Se esses sistemas absorverem energia no comprimento de onda menor que 400 nm, a substância será incolor; em contrapartida, a absorção na região visível levará a uma cor característica.

A incidência e, conseqüentemente, absorção de energia pode resultar em um aumento de energia para alguns componentes presentes na polpa, levando à ocorrência de reações químicas, que tanto podem favorecer a formação de novos componentes cromóforos, ou eliminar aqueles já existentes. Segundo

GULLICSHEN e PAULAPURO (2000), os cromóforos presentes na madeira e na polpa podem funcionar como potenciais agentes fotossensibilizadores em processos de amarelecimento e, sob excitação, podem transferir energia para vários aceptores, levando certamente à formação de novos compostos coloridos.

A energia necessária para promover a reação entre as moléculas pode ser obtida de luz, aquecimento, reagente e outras fontes. Na prática, sabe-se que muitos cromóforos são formados durante o processo de polpação, e que a remoção parcial destes grupos é realizada durante o processo de branqueamento. Por outro lado, a estabilização da alvura é influenciada por fatores físicos e químicos, que por sua vez são determinados por fatores externos e internos. Os fatores externos abrangem a exposição do produto às condições atmosféricas como luz, ar, calor, umidade e produtos químicos, destacando-se o oxigênio atmosférico como principal agente acelerador da reversão de alvura. Já os fatores internos são relacionados à presença de produtos derivados da matéria-prima, como lignina, celulose, hemicelulose, extrativos e carboidratos, bem como das etapas de cozimento e branqueamento (GULLICSHEN e PAULAPURO, 2000).

2.3 Fatores externos que afetam a reversão de alvura

2.3.1 Luz

As principais substâncias presentes na pasta celulósica que absorvem luz e, portanto, conferem cor ao material são provenientes da lignina. O custo para remoção da lignina e de outras impurezas por meio do branqueamento é bem mais elevado em relação ao custo na etapa do cozimento (D'ALMEIDA, 1988). Por isso, objetiva-se remover o máximo de impurezas durante o cozimento e completar a remoção durante o branqueamento. Uma vez que absorção de luz é a primeira condição para alteração fotoquímica na polpa, espera-se que a luz visível tenha

apenas uma leve influência na reversão de alvura das polpas químicas branqueadas (CASEY, 1980).

Nas polpas químicas, os mecanismos considerados para explicar o fotoamarelecimento da celulose, ou papel, baseiam-se na interação entre grupos formil (-CHO) terminais, grupos cetônicos, grupos hidroxila, grupos terminais carboxila e metais de transição. Porém, é importante ressaltar que essas reações dependem das condições ambientes e quantidade das espécies reativas presentes, questões que tornam as hipóteses bastante relativas (GULLICSHEN e PAULAPURO, 2000).

2.3.2 Calor

A formação de compostos coloridos, mediante ação do calor, é influenciada por diversos fatores. A perda de alvura em polpas Kraft é mais representativa em temperaturas acima de 100 °C, e é consideravelmente acelerada no intervalo de 120 a 140 °C (BEYER et al, 1995). Assim, é possível estabelecer que o amarelecimento pela ação do calor é proporcional ao aumento de temperatura.

A própria celulose, carboidrato abundante nas madeiras, apresenta um amarelecimento lento à temperatura ambiente, que pode ser acelerado com o aumento da mesma.

2.3.3 Ar e Umidade

O efeito da umidade também é determinante sobre a reversão pela ação da temperatura.

O ar seco é basicamente composto por oxigênio e nitrogênio, e a umidade é caracterizada pela presença de água. Todos esses constituintes catalisam reações químicas, que podem afetar a estabilidade da alvura da polpa. Esses efeitos degradantes podem ser, ainda, maiores e mais rápidos com a influência da elevação da temperatura.

Estudos buscando estabelecer relações destas variáveis combinadas, (GULLICSHEN e PAULAPURO, 2000), evidenciaram que o amarelecimento de uma folha de celulose aberta pode diferir drasticamente do amarelecimento de uma pilha de folhas, ou de rolo de papel, devido à variação na incidência da luz e do nível de umidade.

2.4 Fatores internos que afetam a reversão de alvura

2.4.1 Lignina e Lignina Residual

Polpas químicas apresentam baixos teores de lignina residual e sua participação sobre o processo de reversão de alvura é muito pequena. Entretanto, não deve ser descartada a correlação da lignina com a reversão de alvura, embora se saiba que a lignina residual não é, certamente, a maior causadora de reversão em polpas quimicamente branqueadas (HENRIQUE, 2003).

A lignina presente na polpa geralmente amarelece com o tempo devido à ocorrência de reações térmicas, oxidativas ou fotoquímicas. O amarelecimento causado pela lignina pode ser considerado como uma típica reação antioxidativa, que protege os carboidratos da polpa contra oxidação, porém forma alguns compostos coloridos prejudiciais à alvura. Ainda é válido lembrar que a perda de alvura causada pela lignina é mais intensa pela exposição à luz que ao calor (DENCE e REEVE, 1996).

O efeito da lignina sobre a alvura é, geralmente, atribuído à presença do grupo formil (-CHO) em conjugação com a ligação dupla C=C no coniferaldeído, pois a absorção de luz, nesse tipo de estrutura, é mais intensa e resulta em emissão de luz amarela. A Figura 2 mostra esses grupos terminais da lignina nativa.

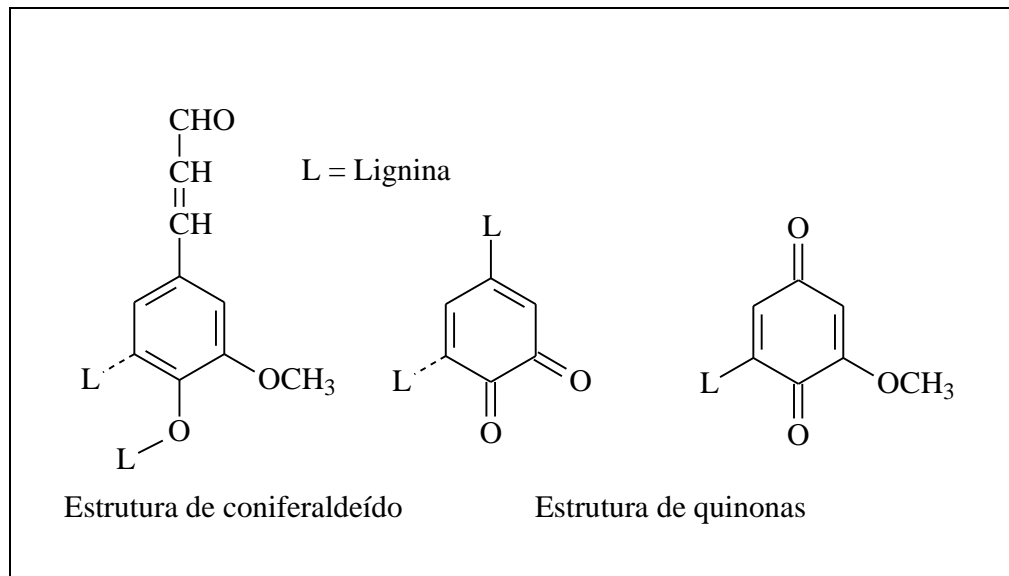


Figura 2 – Estrutura de cromóforos na lignina nativa (DENCE e REEVE, 1996).

A lignina da madeira é inicialmente incolor, porém, devido à sua reatividade e tendência em formar grupos cromóforos, é responsável por grande parte da coloração desenvolvida na polpa de celulose e no papel. Alguns dos grupos cromóforos formados em consequência dessas reações durante a polpação e branqueamento podem ser observados na Figura 3.

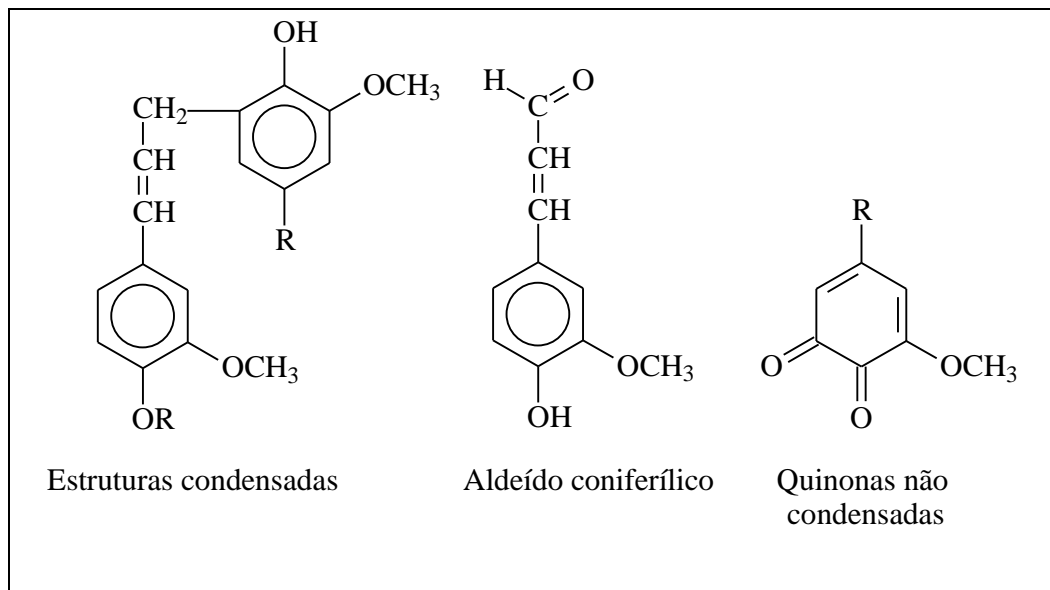


Figura 3 – Principais grupos cromóforos resultantes da reação da lignina (DENCE e REEVE, 1996).

2.4.2 Celulose

De acordo com GULLICSHEN e PAULAPURO (2000), sob condições moderadas de temperatura e de radiação, a celulose é o componente mais estável da polpa. Entretanto, de forma similar a outros polímeros de carboidratos naturais, é sensível ao pH do meio e condições oxidativas. De acordo com a condição do meio e temperatura de aquecimento, pode ocorrer a formação de furanos, enonas e fenóis, os quais resultam no amarelecimento. A celulose, a princípio, não deveria conter grupos cromóforos que absorvessem luz nas regiões do visível e UV, devendo ser fotoquimicamente estável. Entretanto, polpas celulósicas não são completamente puras, apresentando substâncias que podem iniciar o processo de oxidação e reações em cadeia devido à formação de radicais.

Estudos realizados, na última década, demonstram que alguns agentes utilizados no processo de branqueamento, como oxigênio, peróxido de hidrogênio e

ozônio (em seqüências ECF e TCF) podem levar à formação de grupos oxidados na celulose, como os grupos carbonila e carboxila.

2.4.3 Hemicelulose

As hemiceluloses são polissacarídeos presentes na parede celular, e se encontram associadas com a lignina e a celulose. São formadas por vários açúcares e ácidos unidos entre si por diferentes tipos de ligações, que formam estruturas ramificadas e amorfas (Figura 4). A estrutura química das hemiceluloses sofre alteração tanto no cozimento da madeira quanto no branqueamento da polpa.

Ácidos carboxílicos podem estar presentes na celulose, na lignina e nas hemiceluloses, sendo mais freqüentes nas xilanas. Os ácidos urônicos estão presentes nas cadeias de xilanas das coníferas e folhosas, e estão na proporção de um grupo de ácido glicurônico para cada seis unidades de β -D-xilopiranosose (TELEMAN et al., 1995). Os principais são o ácido 2-O-4-metil- α -D-glicopiranosilurônico e o ácido glicurônico.

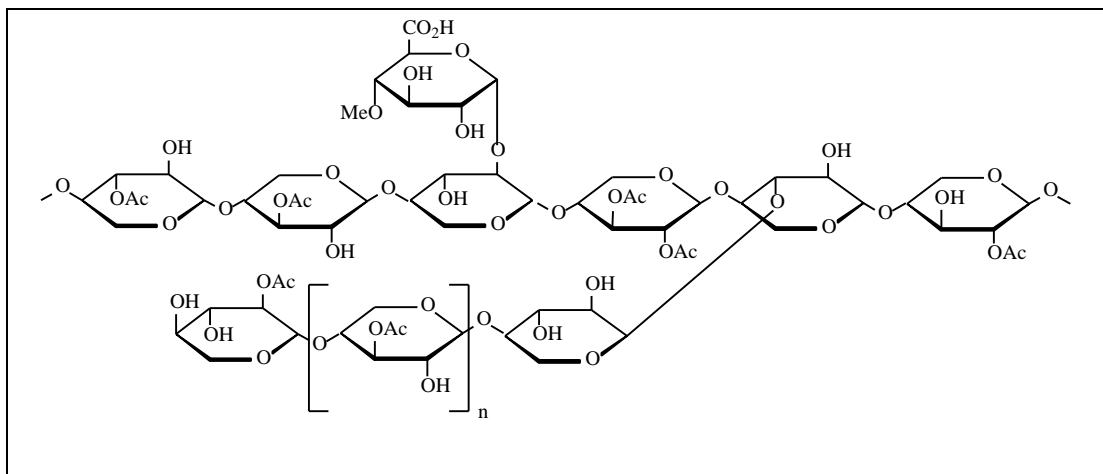


Figura 4 – Estrutura da *O*-Acetil-4-*O*-metilglicuronoxilana nas folhosas.

A participação das hemiceluloses sobre a reversão de alvura, em polpas ECF e TCF, mediante ação fotoquímica, é mínima; porém, diversos estudos têm mostrado efeitos significativos das hemiceluloses sobre a queda da alvura, sob a ação do calor (FORSSKAHL et al., 1998). A introdução de grupos aldeído ou cetona também contribui para a formação de cor durante o envelhecimento da polpa celulósica.

A tendência de amarelecimento da polpa devido à ação das hemiceluloses também tem sido relacionada com a presença de ácidos urônicos, bem como de xilanas e grupos carboxílicos. Porém essas questões estão, ainda, sob investigação; e estudos têm sido realizados para demais esclarecimentos quanto à efetiva participação das hemiceluloses no processo de reversão (GELLERSTEDT e DAHLMAN, 2003).

2.4.4 Extrativos e Resinas

Os extrativos são responsáveis por determinadas características da planta, como cheiro, resistência natural ao apodrecimento e sabor. Sua composição e quantidade relativa dependem de diversos fatores, tais como espécie da planta e região de plantio. Compreendem o grupo das substâncias graxas (ceras e gorduras), óleos e ceras, ácidos graxos e resinosos (CRUZ, 2004).

Os extrativos afetam o processo de produção de polpa celulósica e papel, pois as substâncias presentes no extrativo, também, reagem com o hidróxido de sódio utilizado para a deslignificação durante a polpação da madeira.

A remoção dos extrativos ocorre de forma significativa no cozimento e nos estágios de extração alcalina do branqueamento, diminuindo assim seus efeitos sobre a reversão de alvura. As resinas não são, normalmente, as grandes responsáveis pela perda de alvura em polpas produzidas por processo de cozimento

alcalino. Por outro lado, no processo de cozimento ácido, as resinas podem afetar significativamente a perda de alvura (COLODETTE, 2002).

Segundo COSTA (1997), uma fração significativa de extrativos insaponificáveis pode ficar retida na polpa marrom. São, em geral, hidrocarbonetos de cadeia longa, esteróides e fenóis, os quais afetam a etapa de branqueamento da polpa, prejudicando a qualidade final do produto.

Embora a maioria dos extrativos da madeira não apresente cor, existem extrativos de algumas espécies tropicais que contêm grupos fenólicos, os quais podem contribuir para a formação de compostos coloridos, em decorrência de processos oxidativos (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000).

2.4.5 Carboidratos oxidados

A celulose e as hemiceluloses possuem carboidratos facilmente oxidados em condições alcalinas ou ácidas. Esse processo resulta na introdução de grupos carbonilas e carboxilas em várias posições das unidades de glicose presentes na cadeia de celulose, sendo os grupos hidroxilas e aldeídicos os mais susceptíveis ao ataque (D'ALMEIDA, 1988).

Segundo MALLET (1992), estudos sobre a influência dos carboidratos oxidados, no processo de reversão de alvura em polpas e papéis, consideram os seguintes aspectos:

- Os grupos carbonila são responsáveis por metade da reversão de alvura que ocorre em polpas branqueadas;
- Para garantir a estabilidade da alvura de polpas branqueadas, deve-se evitar, ou minimizar, a degradação oxidativa dos carboidratos durante o processo;

- A formação de grupos carboxila e, principalmente, carbonila como resultado da oxidação tem efeito significativo na reversão de alvura da polpa;
- Os grupos carboxila e carbonila têm efeito sinérgico e pontenciam o amarelecimento em polpas branqueadas.

A celulose oxidada pode conter grupos funcionais oxidados em quantidade, natureza e distribuição variada, dependendo do tipo de agente oxidante usado e das condições de reação empregadas. Outro caso de degradação oxidativa é a auto-oxidação da celulose pelo oxigênio, na presença de substâncias alcalinas (D'ALMEIDA, 1988).

2.4.6 Efeito dos metais

Os íons metálicos podem formar complexos coloridos em meio aquoso, ou quando combinados com outros componentes presentes na polpa, como por exemplo, os ácidos hexenurônicos ou extrativos e, dessa forma, comprometer a alvura da polpa. De modo geral, o íon Fe^{3+} é o que mais influencia o processo de reversão, pois além de ser de difícil remoção, pode formar compostos inorgânicos coloridos (JANSON e FORSSKÅHL, 1989).

A presença de metais na polpa afeta, significativamente, a branqueabilidade e o consumo dos reagentes alvejantes; principalmente, quando o branqueamento é realizado com reagentes derivados do oxigênio (COLODETTE et al, 2001).

2.5 Fatores externos que afetam a estabilidade da alvura

2.5.1 Água do processo

A água utilizada na fábrica durante os processos de polpação e branqueamento da celulose pode conter compostos indesejáveis no que se refere à estabilidade de alvura da polpa. A qualidade da água é controlada por meio de filtração, quelação, dentre outras técnicas que visam manter as características e os níveis dos contaminantes, de modo que não causem problemas para a produção. Variáveis sazonais de compostos solúveis e microrganismos também devem ser considerados, pois podem alterar a qualidade da água (GULLICSHEN e PAULAPURO, 2000).

2.5.2 Polpação química

O objetivo da polpação Kraft é promover a remoção do agente ligante das fibras na madeira, a lignina, por meio da aplicação de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, e energia térmica para liberar as fibras com um mínimo de degradação dos carboidratos presentes (PERISSOTTO e RAMOS, 2000). Uma característica da polpação é a formação de grupos cromóforos, que são formados em maior quantidade na polpação alcalina Kraft, em relação ao processo sulfite ácido. Entretanto, durante o estágio de polpação, normalmente não há grande preocupação com a estabilidade de alvura, já que as etapas subsequentes de branqueamento irão alterar drasticamente o conteúdo e a natureza desses grupos cromóforos.

Os ácidos urônicos presentes como grupos laterais das cadeias de xilanas sofrem modificações em sua estrutura química e, em certos casos, são eliminados. O ácido hexenurônico (AHex's) é um dos principais ácidos urônicos constituintes da polpa. A principal modificação detectada durante o cozimento Kraft é a conversão do ácido 2-*O*-4-metil-*a*-*D*-glicopiranosilurônico em ácido 4-deoxi- β -*L*-*trans*-4-

hexenurônico (ácido hexenurônico) (VOURINEN et al., 1999), via β -eliminação do grupo metoxila. JIANG et al. (2000) demonstrou a conversão do 4-*O*-metilglicouronoxilose em hexenuronoxilose no tratamento de serragem de madeira com solução de NaOH 1 mol L⁻¹ a 150 °C (Figura 5).

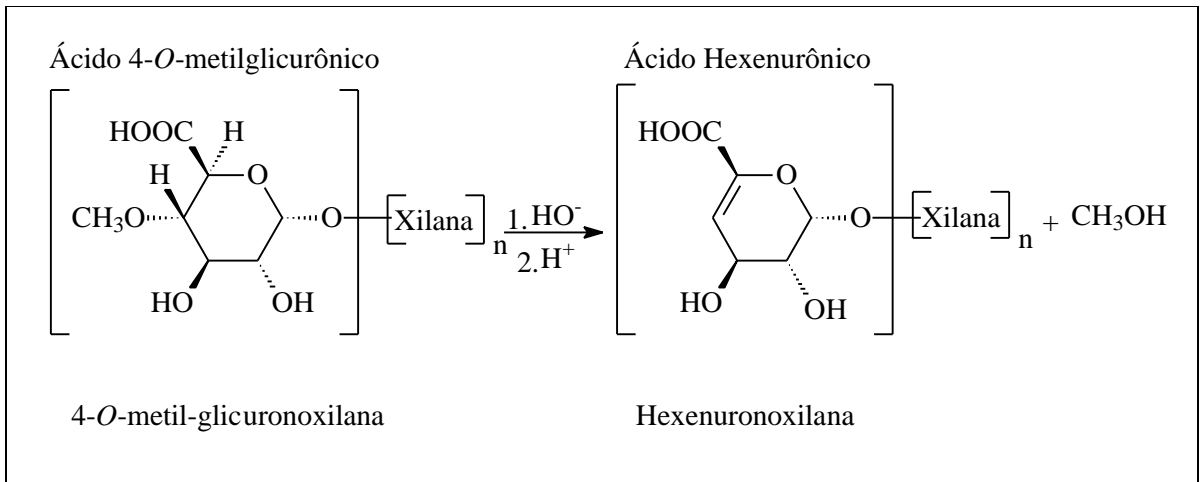


Figura 5 – Conversão de 4-*O*-metilglicuronoxilana em hexenuronoxilana (AHex's) (JIANG et al., 2000).

A reversão de alvura para uma mesma matéria-prima tende a ser influenciada por algumas condições de cozimento que afetam o conteúdo dos grupos carboxílicos da polpa. Por exemplo, a carga de álcali ativo e efetivo que, quanto maior a concentração, maior será o ataque na celulose e o arraste de hemicelulose da polpa, induzindo uma menor reversão e, também, o rendimento do processo (COLODETTE et al., 2001).

Algumas características do cozimento que afetam a estabilidade de alvura são:

- O aumento da temperatura de cozimento, que resulta em maior degradação dos ácidos hexenurônicos e diminui a possibilidade de indução de reversão;
- O aumento da sulfidez, que resulta em maior retenção de hemiceluloses, levando a um provável aumento da reversão de alvura;

- Quanto maior a relação líquido/madeira melhor é a impregnação dos cavacos e menor a probabilidade de reversão de alvura;
- Quanto maior for o tempo de cozimento na temperatura máxima, menor será a possibilidade de indução de reversão de alvura, devido à maior intensidade de arraste das hemicelulose.

Um grande problema da polpação Kraft atual é a formação de ácidos hexenurônicos e urônicos durante o cozimento, que provavelmente irão consumir reagentes do branqueamento e influenciar na reversão de alvura. A presença de ácidos hexenurônicos, normalmente, é maior nas polpas de eucaliptos, devido principalmente ao maior conteúdo de xilanas nestas espécies.

2.5.3 Efeitos dos agentes de branqueamento

2.5.3.1 Deslignificação com Oxigênio

A realização da deslignificação com oxigênio após o cozimento Kraft, e antes do branqueamento, promove a remoção prévia de parte da lignina. As principais vantagens do uso do oxigênio são diminuição da carga de efluente e do uso de reagente no branqueamento.

A deslignificação com oxigênio é influenciada pela complexidade da estrutura da lignina e pelas diferentes espécies químicas de oxigênio formadas nas reações de deslignificação e branqueamento (LJUNGGREN e JOHANSSON, 1994). Conseqüentemente, existe uma tendência de início e propagação de reações paralelas (Figura 6) entre as substâncias orgânicas e os radicais formados (GUVEN et al., 1995).

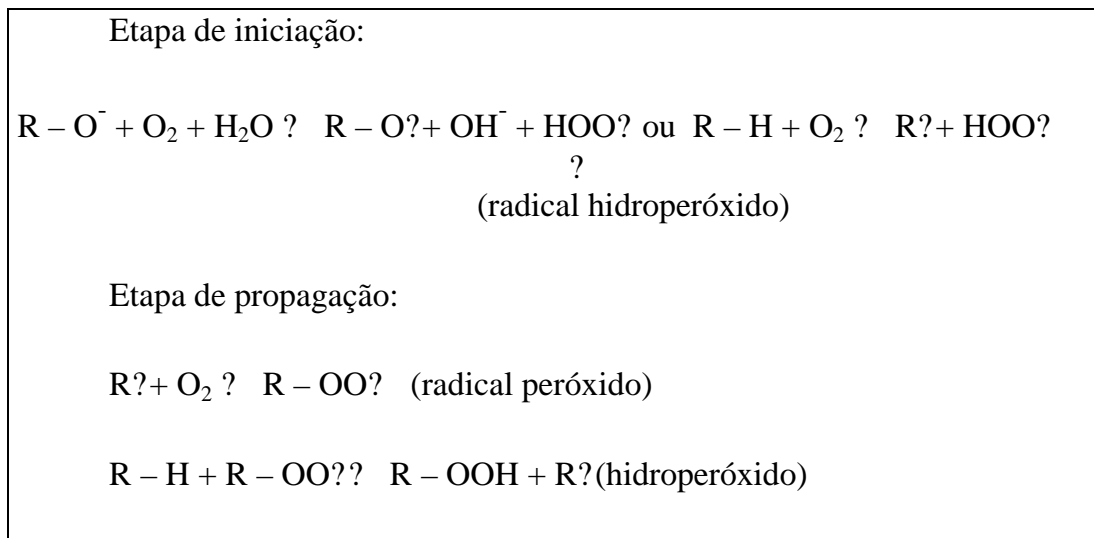


Figura 6 – Mecanismo de formação de hidroperóxido.

A oxidação se processa por meio de diversos produtos intermediários, que podem ser hidroperóxidos ou radicais orgânicos. A formação desses radicais de oxigênio deve ser controlada, pois eles são agentes oxidantes não-seletivos que acarretam severa degradação da celulose (LJUNGGREN e JOHANSSON, 1987).

Importantes reações com a lignina são iniciadas quando a hidroxila fenólica reage com a solução de NaOH para formar íon fenóxido e água. Esse íon, então, reage com o oxigênio para formar o ânion radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), intermediário reativo. As reações com o oxigênio ocorrem por meio do radical fenóxido, formando outros intermediários que irão formar outras ligações C – C e C – O, conforme ilustrado na Figura 7 (LJUNGGREN e JOHANSSON, 1987).

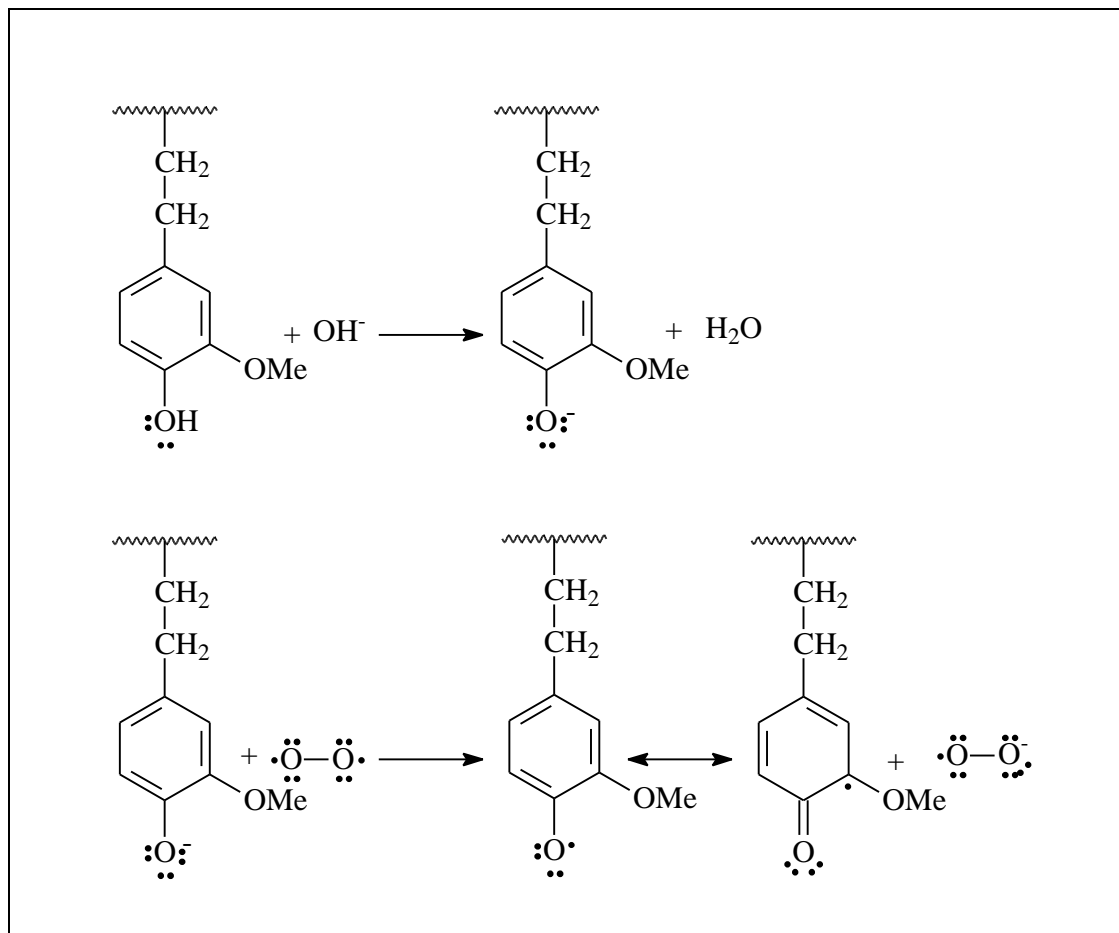


Figura 7 – Ataque inicial do oxigênio no núcleo fenólico.

A solubilização da lignina residual é influenciada diretamente pela quantidade de grupos hidrofílicos, pois sem eles a lignina se tornaria praticamente insolúvel em soluções aquosas (GELLERSTEDT et al., 1999). Sendo assim, a remoção da lignina residual, durante a deslignificação com oxigênio, ocorre principalmente nas estruturas de lignina, contendo hidroxilas fenólicas livres, que são geradas por meio da clivagem das ligações C – O de grupos éter durante o cozimento Kraft.

A degradação e dissolução da lignina durante o branqueamento com oxigênio ocorrem por meio de reações da sua estrutura fenólica com os radicais hidropéroxido ($\text{HOO}\cdot$) e superóxidos ($\text{O}_2^{\cdot-}$), conforme apresenta a Figura 8. A reação do oxigênio com as estruturas fenólicas gera o intermediário hidropéroxido cicloexadienona, o

qual pode sofrer ataque nucleofílico intramolecular pelo ânion hidroperóxido, anteriormente inserido na molécula de lignina.

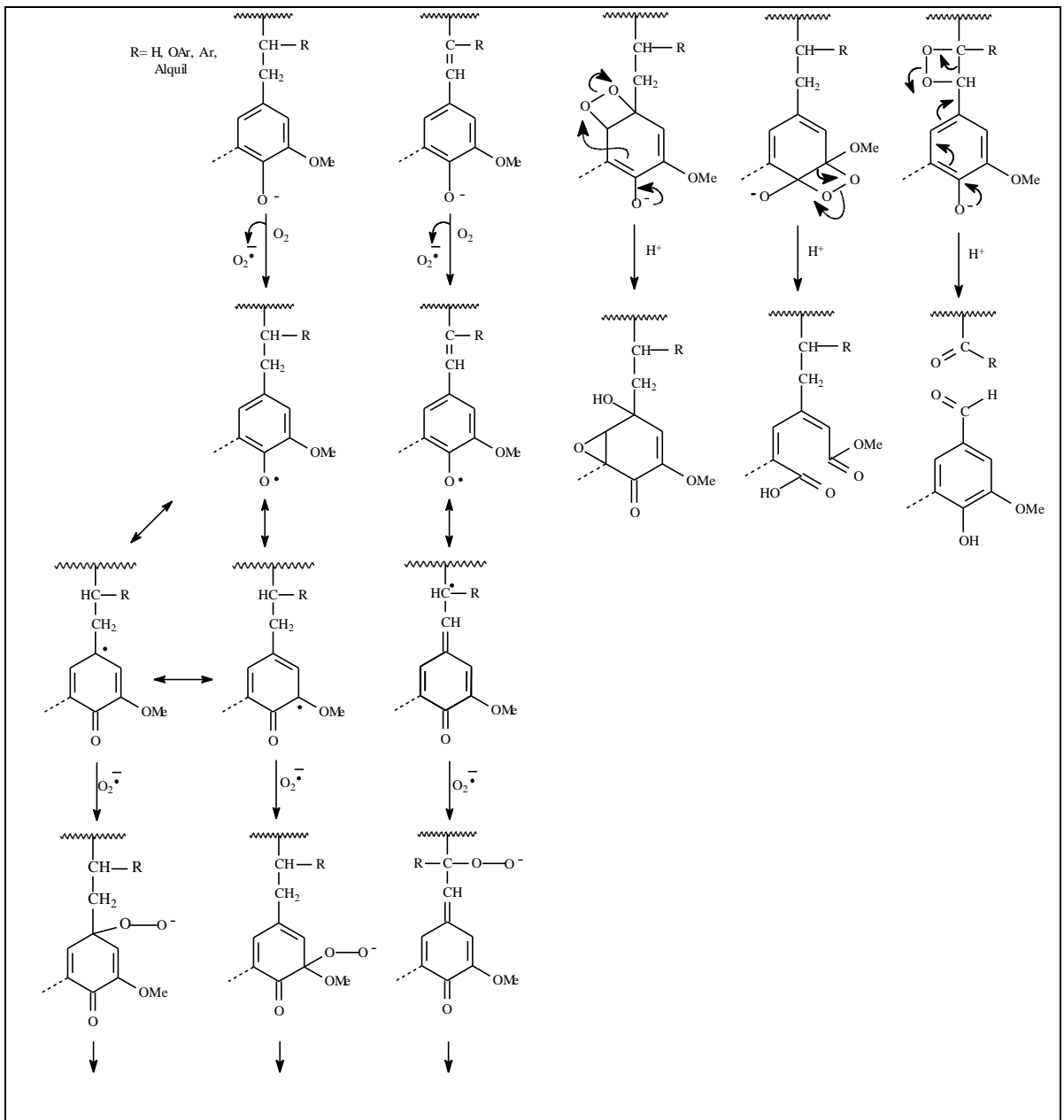


Figura 8 – Reações da lignina durante o branqueamento com oxigênio.

Dependendo da posição onde ocorreu o ataque ao anel aromático, pode ocorrer abertura do anel, formação de estruturas de oxirano ou eliminação da cadeia lateral. Essas reações podem conduzir à formação de ácidos orgânicos e dióxido de carbono (LJUNGGREN e JOHANSSON, 1987).

2.5.3.2 Estágio Ácido (A)

As ligações C–O de grupos éteres dos complexos lignina-carboidrato (CLC) são relativamente instáveis sob condições ácidas. Assim, um tratamento ácido pode melhorar a deslignificação e a branqueabilidade da polpa (JIANG et al., 2000).

Uma vez que os ácidos hexenurônicos reagem com agentes comuns de branqueamento, novas tecnologias têm sido desenvolvidas para removê-los de maneira seletiva em uma etapa anterior ao branqueamento, de forma a minimizar sua influência no branqueamento da polpa.

Os ácidos hexenurônicos podem ser previamente removidos, e de modo seletivo, por meio de hidrólise ácida em alta temperatura (VOURINEN et al., 1996). A hidrólise dos ácidos hexenurônicos (Figura 9) sugere uma reação não-catalítica de ácidos livres, sendo a taxa de reação proporcional à fração de ácidos não-dissociados e à concentração do mesmo. A remoção desses ácidos é mais seletiva em pH 3,0-3,5, após 2 - 4 horas de reação, na temperatura 90-110 °C (VOURINEN et al., 1996).

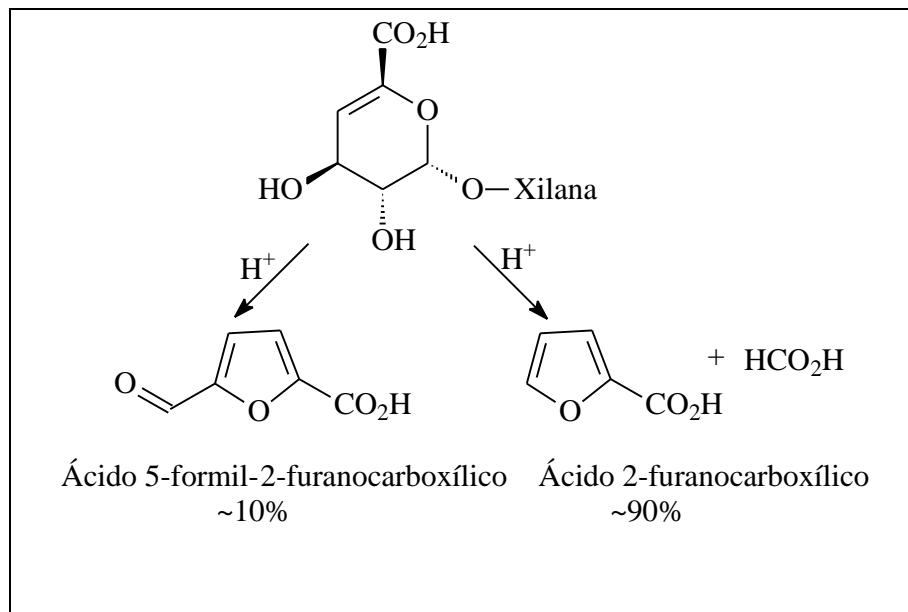


Figura 9 – Produtos da hidrólise ácida do ácido hexenurônico (VOURINEN et al., 1996).

Para a reversão de alvura, o tratamento ácido é interessante por várias razões: (1) é aplicável em seqüências de branqueamento ECF ou TCF; (2) aumenta a estabilidade da alvura da polpa; e (3) auxilia na remoção de metais de transição, cujos efeitos deletérios ao estágio de peróxido de hidrogênio e sobre reversão de alvura são bem conhecidos.

Tendo em vista que a lignina residual está ligada aos carboidratos por meio de ligações C–O (éter), relativamente instáveis em meio ácido, o tratamento ácido tem efeito adicional de aumentar a branqueabilidade da polpa e, também, promover significativa redução da reversão de alvura (JIANG et al., 2000).

2.5.3.3. Estágio de Dióxido de Cloro (D)

O dióxido de cloro é um agente eletrofílico que ataca, preferencialmente, os anéis aromáticos da estrutura da lignina, porém degrada uma fração dos ácidos

hexenurônicos presentes, gerando ácidos dicarboxílicos clorados e não-clorados. Os principais compostos de degradação formados durante a dioxidação são os ácidos tetrárico, pentárico, 2-cloro-2-deoxipentárico e 3-deoxi-3,3-dicloro-2-oxoexárico, apresentados na Figura 10 (VOURINEN et al., 1996). Os ácidos hexenurônicos não reagem diretamente com dióxido de cloro; entretanto, há uma degradação dos mesmos mediante reações com intermediários do dióxido de cloro. A quantidade destes compostos formados corresponde, estequiometricamente, à quantidade de ácidos hexenurônicos que foi consumida pelo dióxido de cloro (TÖRNGREN e GELLERSTEDT, 1997).

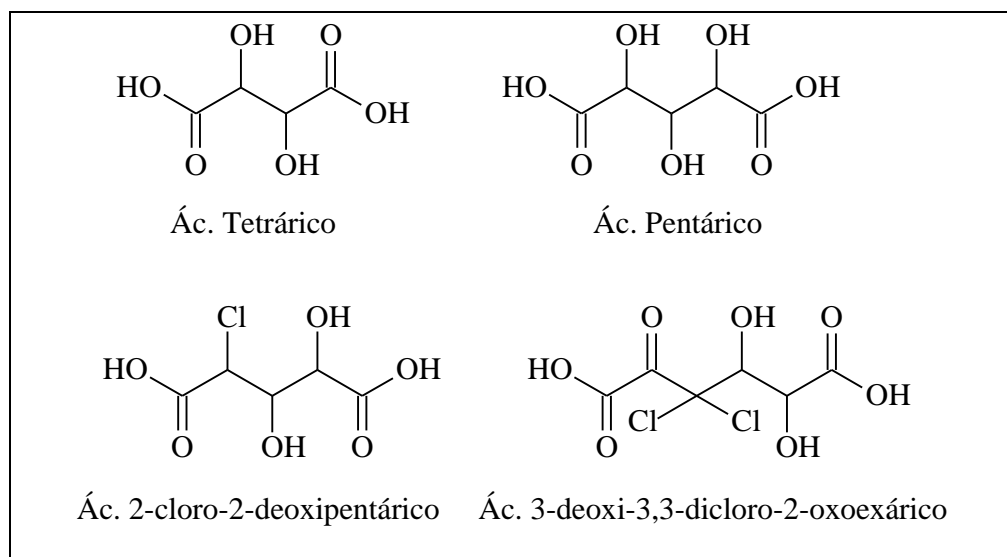


Figura 10 – Principais produtos formados entre os intermediários produzidos pelo dióxido de cloro e os ácidos hexenurônicos (VOURINEN et al., 1996).

A formação dos ácidos dicarboxílicos é observada, em sua maioria, em pH abaixo de 4,0. Esta faixa de pH é própria do primeiro estágio de dioxidação (D_0). Com o aumento do pH nos estágios subseqüentes de dioxidação (D_1 e D_2), pode ser observado um decréscimo na proporção destes subprodutos gerados, bem como redução da proporção de produtos diclorados e monoclorados (VOURINEN et al., 1996).

A utilização de temperatura mais elevada (acima de 70 °C) nos estágios de dioxidação favorece a reversão de alvura, pois ocorre o consumo total do dióxido de cloro antes do fim do estágio. O cloro residual promoverá reações que induzirão à reversão de alvura. Portanto, para garantir a eficiência dessa etapa na seqüência do branqueamento, deverá sempre restar uma quantidade residual de oxidantes no final do estágio para evitar reações que conduzam à reversão de alvura.

2.5.3.4. Estágio Extração Alcalina (E)

Quando a polpa é submetida a tratamentos oxidativos, tais como cloração, dioxidação e ozonólise, ela deve ser tratada posteriormente com solução de NaOH para a hidrólise da lignina, que participa das reações de saponificação, e extrativos que foram oxidados. Todavia, a celulose que sofreu oxidação também é reativa frente à solução de NaOH.

A extração é considerada como um complemento essencial nos estágios oxidativos de branqueamento, pois remove ligninas cloradas e oxidativas, resinas e ácidos graxos, além de estabilizar a alvura da polpa por meio da eliminação de compostos carbonílicos formados nos estágios oxidativos.

A extração alcalina deve ser conduzida de forma a remover completamente todos os intermediários que possam vir a induzir a reversão de alvura na celulose final como, por exemplo, grupos carbonila presentes na celulose oxidada no C2 e C3 que são sensível a soluções alcalinas.

2.5.3.5. Estágio Ozônio (Z)

A utilização do ozônio, que reage seletivamente com os ácidos hexenurônicos, é bastante apropriada para manter a estabilidade de alvura. O ozônio, sendo um reagente altamente eletrofílico, ataca os sítios de alta densidade eletrônica na estrutura dos ácidos hexenurônicos. Para as reações com ozônio, existem dois diferentes mecanismos de oxidação dos ácidos hexenurônicos (Figura 11), ambos dando origem ao ácido oxálico, dialdose e derivados de ácidos urônicos (VUORINEN et al., 1997). O ácido oxálico é proveniente das reações de oxidação da lignina e dos ácidos hexenurônicos, mas as reações com a lignina representam a principal fonte de produção de ácido oxálico durante o branqueamento da polpa.

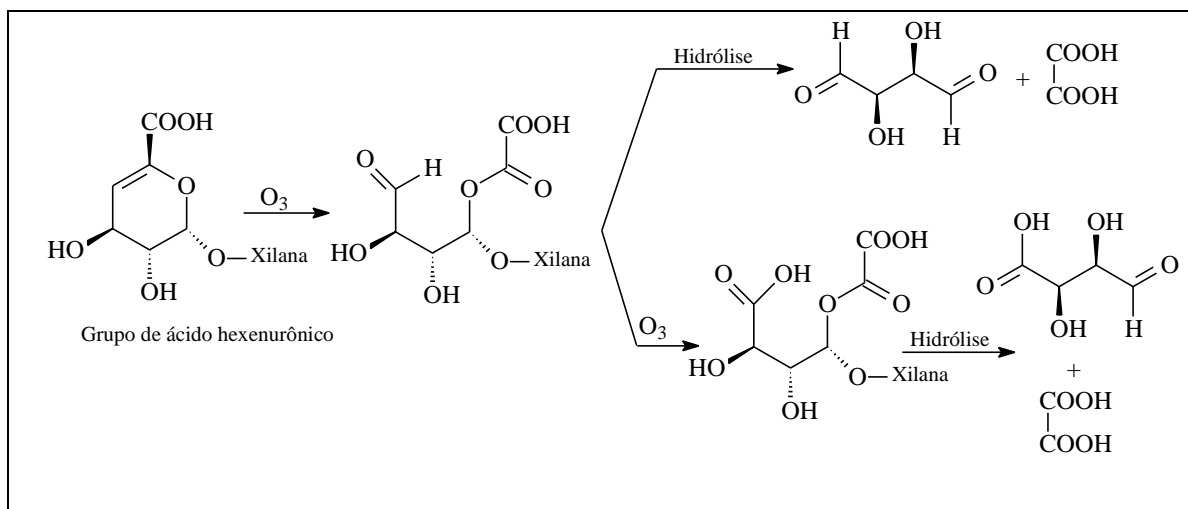


Figura 11 – Formação de ácido oxálico pela degradação de ácidos hexenurônicos com ozônio (VUORINEN et al., 1997).

Como o branqueamento com ozônio forma grupos carbonilas, que causam reversão de alvura, é importante estabelecer uma seqüência de branqueamento que leve à decomposição destes grupos. O conteúdo de grupos carbonilas tem, aparentemente, a maior correlação com a reversão de alvura, mas sozinhos eles não

explicam o fenômeno, pois estes grupos podem ser removidos em meio alcalino, em estágio de extração oxidativa com peróxido de hidrogênio (EIRAS et al., 2003).

2.5.3.6. Estágio de Peróxido de Hidrogênio (P)

A utilização do peróxido de hidrogênio, no estágio final, do branqueamento é bastante comum, e tem como objetivo aumentar a estabilidade da alvura, levando a consideráveis ganhos.

O peróxido de hidrogênio é um reagente nucleofílico que não tem efeito direto na degradação dos carboidratos da polpa. No entanto, em meio alcalino, o peróxido se decompõe gerando radicais livres, que atuam no processo de deslignificação e degradação da polpa. A decomposição do peróxido de hidrogênio gera reações que escurecem a polpa, especialmente quando há consumo total do peróxido de hidrogênio e aumento do pH do meio, que levam à instabilidade de alvura. Por outro lado, se a solução alcalina for totalmente consumida antes do peróxido de hidrogênio, o pH do meio não será adequado para promover a ação branqueadora. Nesse estágio, aconselha-se alto teor de peróxido residual e baixa concentração de NaOH, suficiente para possibilitar a ação do agente oxidante.

No branqueamento com peróxido de hidrogênio, o íon hidroperóxido (HOO^-) é a principal espécie ativa. Este íon reage através da reação de adição nucleofílica às estruturas de quinonas e de enonas (Figura 12), produzindo hidroperóxido e, subsequentemente, intermediários instáveis de oxirano, que podem sofrer degradação, para produzir ácidos carboxílicos (GIERER, 1982).

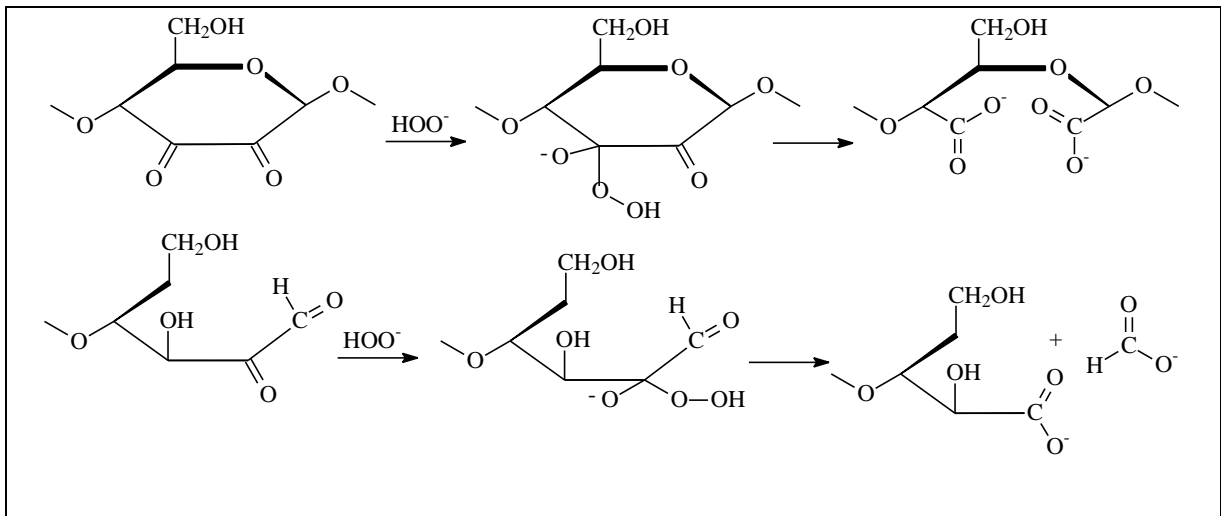


Figura 12 – Degradação dos carboidratos da polpa pela ação do peróxido de hidrogênio, em meio básico.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Foram utilizadas duas amostras de polpas Kraft industriais pré-deslignificadas com oxigênio (Kraft-O₂) de fibras de *Eucalyptus* sp., cujas características são relatadas no Quadro 2.

Quadro 2 – Caracterização das polpas

Característica da polpa	Polpa B	Polpa V
Número Kappa	9	10,2
Viscosidade (cp)	24,57	29,8
Alvura (% ISO)	53,5	57,3
AHex's (mmol/kg)	52,05	55,9
Lignina solúvel (%)	0,337	0,396
Lignina Insolúvel (%)	6,33	5,06
Metais (mg/kg de polpa)	-	-
Fe	33,9	36,23
Mn	4,64	9,91
Cu	0,89	ND*
Ca	943,57	320,75
Mg	294,87	296,79

* ND: Não detectado.

3.2 Metodologia

Os estágios de branqueamento das polpas Kraft de eucalipto, e a determinação dos parâmetros físicos e químicos foram realizados no Laboratório de Celulose e Papel (LCP) da Universidade Federal de Viçosa. O estudo químico de identificação dos compostos presentes nas polpas foi realizado no Laboratório de Análise e Síntese de Agroquímicos (LASA) da Universidade Federal de Viçosa.

3.2.1 Metodologia de branqueamento

Cada uma das polpas Kraft pré-deslignificadas com oxigênio (polpa B e polpa V) foi submetida a duas seqüências de branqueamento: **D₀(EP)D₁P** e **AZD₁P**. As etapas de branqueamento foram realizadas em duplicata, sendo reportados os valores médios.

3.2.1.1 Deslignificação com Dióxido de Cloro (D₀)

A etapa de deslignificação com dióxido de cloro (ClO₂) foi realizada em sacos de polietileno, contendo amostras de aproximadamente 250 g a.s. (absolutamente seca) de polpa, sob as condições apresentadas nos Quadros 1A e 1C (Apêndices A e C). O licor de branqueamento contendo, ClO₂, H₂SO₄ e água foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após a homogeneização da mistura, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura de 60 °C e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo pré-estabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para as análises devidas. Em seguida, a polpa foi lavada, com o equivalente a 9 m³/t de água destilada para simular a lavagem industrial.

3.2.1.2 Extração Oxidativa com Peróxido (EP)

Esta etapa foi realizada em sacos de polietileno com amostras de aproximadamente 250 g a.s. de polpa, sob as condições apresentadas nos Quadros 1A e 1C (Apêndices A e C). O licor de branqueamento, contendo H_2O_2 , NaOH e água foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após a homogeneização da mistura, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo pré-estabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para as análises devidas. Em seguida, a polpa foi lavada, com o equivalente a $9 \text{ m}^3/\text{t}$ de água destilada para simular a lavagem industrial.

3.2.1.3 Branqueamento com Dióxido de cloro (D_1)

O branqueamento com dióxido de cloro (ClO_2) foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de aproximadamente 250 g a.s. de polpa, sob as condições apresentadas nos Quadros 1A - 1D (Apêndices A - D). O licor de branqueamento, contendo ClO_2 , H_2SO_4 ou NaOH e água foi adicionado à polpa sob temperatura ambiente. A utilização de NaOH ou H_2SO_4 , para controle de pH, foi estabelecida em estudo prévio, com amostras de 30 g a.s. de polpa. Após a homogeneização da mistura, a polpa foi aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantida pelo tempo pré-estabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para as análises devidas. Em seguida, a polpa foi lavada, com o equivalente a $9 \text{ m}^3/\text{t}$ de água destilada para simular a lavagem industrial.

3.2.1.4 Branqueamento com Peróxido de Hidrogênio (P)

O branqueamento com peróxido de hidrogênio foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de aproximadamente 250 g a.s. de polpa, sob as condições apresentadas nos Quadros 1A – 1D (Apêndices A – D). O licor de branqueamento, contendo ClO_2 , NaOH e água foi adicionado à polpa em temperatura ambiente. Após a homogeneização da mistura, a polpa foi aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada e transferida para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantida pelo tempo pré-estabelecido. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para as análises devidas. Em seguida, a polpa foi lavada, com o equivalente a 9 m³/t de água destilada para simular a lavagem industrial.

3.2.1.5 Hidrólise Ácida a Quente (A)

Esta etapa foi efetuada no reator/misturador Mark V de hastelloy (Quantum Technologies), utilizando-se amostras de aproximadamente 250 g a.s. de polpa, sob as condições apresentadas nos Quadros 1B e 1D (Apêndices B e D). A polpa foi inserida no reator com consistência adequada e, então, aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, e sob o efeito de agitação constante, foi adicionada solução de H_2SO_4 em quantidade pré-estabelecida. A mistura foi mantida pelo tempo estabelecido, sob agitação intermitente. Completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para as análises devidas. Em seguida, a polpa foi lavada, com o equivalente a 9 m³/t de água destilada para simular a lavagem industrial.

3.2.1.6 Branqueamento com Ozônio (Z)

O branqueamento com ozônio em média consistência foi realizado no reator/misturador Mark V (Quantum Technologies) acoplado a um compressor de ozônio (Ozone Cart), utilizando-se amostras de 280 g a.s. de polpa, sob as condições apresentadas nos Quadros 1B e 1D (Apêndices B e D). A polpa foi acidificada com solução de H_2SO_4 até o pH desejado e dosagem pré-estabelecida de ozônio foi injetada no reator através do Ozone Cart. Terminada a reação, o ozônio residual foi coletado em uma solução de KI 5% e titulado por iodometria. O ozônio consumido pela polpa foi calculado pela diferença entre as concentrações de ozônio aplicado e residual. Terminada a reação, foram extraídas amostras do licor para análises de pH e ozônio residual. Em seguida, a polpa foi lavada, com o equivalente a 9 m³/t de água destilada para simular a lavagem industrial.

3.3 Metodologia de Análise da Polpa

3.3.1 Procedimentos Analíticos

As análises da polpa foram efetuadas, seguindo-se os procedimentos analíticos das normas TAPPI, ISO e SCAN, conforme descrito a seguir (Quadro 3). Todas as análises foram efetuadas em duplicata, sendo reportados os valores médios. Os extratos foram analisados por meio da espectroscopia no infravermelho (IV) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

Quadro 3 – Procedimentos analíticos e normas, contendo as metodologias utilizadas

Parâmetros Analisados	Norma
Confecção das folhas	TAPPI T218 om-91
Alvura	TAPPI T525 om-86
Número Kappa	TAPPI T236 om-85
Viscosidade	TAPPI T230 om-94
Ácidos Hexenurônicos	TENKANEN <i>et al.</i> (1999)
Teor de Metais	SCAN-CM 38:96
Lignina Insolúvel	TAPPI T222 om-88
Lignina Solúvel	Goldschimid (1971)
Reversão de alvura a seco	TAPPI UM 200 (4h, 105±3 °C, 0% U.R)
Reversão de alvura úmida	Ragnar <i>et al.</i> (2002) (64h, 70±3 °C, 92% U.R)
Titulação de soluções e residuais de ClO ₂ e H ₂ O ₂	Kraft (1967)

3.4 Preparo do extrato da polpa Kraft – O₂

Antes da extração, a polpa foi acidificada até pH~2 com solução de ácido clorídrico a 5%. Após filtração e secagem, uma amostra de 20 g de polpa a.s foi submetida à extração sequencial em aparelho tipo Soxhlet com diclorometano (16 horas) e acetona (16 horas). Os solventes foram removidos em evaporador rotatório até a secura, e a massa dos resíduos determinada por pesagem em balança analítica. Todas as extrações foram realizadas em duplicata.

3.5 Preparo do extrato da polpa branqueada

Antes da extração, a polpa foi acidificada até pH=6 com solução de ácido clorídrico a 5%. Após filtração e secagem, uma amostra de 20 g de polpa a.s foi submetida à extração sequencial em aparelho tipo Soxhlet com diclorometano (16 horas) e acetona (16 horas). Os solventes foram evaporados em evaporador rotatório até a secura, e a massa dos resíduos determinada por pesagem em balança analítica. Todas as extrações foram realizadas em duplicata.

3.6 Preparo do extrato da polpa branqueada após a reversão de alvura

Uma amostra de 20 g de polpa a.s foi submetida à extração sequencial em aparelho tipo Soxhlet com diclorometano (16 horas) e acetona (16 horas). Os solventes foram removidos em evaporador rotatório até a secura, e a massa dos resíduos determinada por pesagem em balança analítica com precisão de $\pm 0,1$ mg. Todas as extrações foram realizadas em duplicata.

3.7 Análise dos extratos por espectroscopia no infravermelho – IV

Os espectros, na região do infravermelho, foram registrados como filmes em placas de NaCl, utilizando-se espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 1000, na região de 4000 a 500 cm^{-1} .

3.8 Análise dos extratos por cromatografia gasosa e espectrometria de massas – CG-EM

3.8.1 Análise qualitativa dos extratos

Antes de serem analisados por cromatografia gasosa, os extratos das polpas foram submetidos à reação de silylação. Para este procedimento, foram pesados 3 mg do extrato em um vidro cônico para reações. Em seguida, foram adicionados 60 µL de piridina. A esta solução, foram adicionados 100 µL da mistura de *N,O*-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA), contendo 1% de trimetilclorosilano (TMCS). Essa mistura foi aquecida a 70 °C por 30 minutos e 1 µL da mistura foi injetado no cromatógrafo (SJÖSTRÖM e ALÉN, 1999). Esse procedimento foi realizado em duplicata.

As análises por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas foram realizadas em aparelho GC-MS PQ5050A da marca Shimadzu, usando coluna capilar de sílica fundida DB-1 (30 m; 0,25 mm de diâmetro interno; filme de 0,25 µm) e hélio como gás de arraste. A temperatura do injetor foi de 290°C com temperatura inicial de 80°C por 5 min, aumentando de 80°C a 285°C na razão de 4 °C/min. A temperatura final permaneceu em 285°C por 40 minutos. A temperatura do detector foi de 290°C e a temperatura na interface do sistema CG-EM foi de 290°C (SILVESTRE et al., 2001; FREIRE et al., 2003). O detector de massas operou com ionização por impacto de elétrons (70 eV) e varredura de massas entre o intervalo de 30 a 600 Da.

A identificação dos compostos foi realizada por meio da comparação dos espectros de massas das amostras com aqueles existentes no banco de dados do aparelho (Wiley, 7ª edição), com dados da literatura e, também, com injeção de amostras padrão.

3.8.2 Análise quantitativa dos extratos

Para a análise quantitativa, o aparelho CG-EM foi calibrado com compostos de referência, representativos das principais classes de compostos presentes nas amostras (utilizou-se hexadecan-1-ol, ácido hexadecanóico, ácido *trans*-ferúlico e β -sitosterol). A calibração foi feita, utilizando-se os padrões internos (P.I.) ácido hexanodióico e tetracosano (na concentração de 0,15625 mg/mL), conforme descrito na literatura (GRANT, 1995; SILVESTRE et al, 2001; BARROS, 2003).

A determinação dos Fatores de Respostas Relativos (RRF), usado para a quantificação das áreas dos picos de cada componente das amostras, foi realizada pela média de 16 análises, em que se utilizou os compostos na concentração de 0,15625 mg/mL, após a sililação com BSTFA e TMSCl em piridina (CRUZ, 2004).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo da polpa B

4.1.1 Análise química

Os solventes escolhidos para extração das polpas, neste trabalho, foram diclorometano, largamente usado para a extração de compostos lipofílicos e recomendado pela TAPPI, e acetona que vem sendo usada na extração de madeira e polpa desde 1970. A acetona é eficiente na extração de compostos lipofílicos, e também extrai alguns compostos hidrofílicos, como carboidratos e compostos fenólicos simples, já que é um solvente de alta polaridade (SJÖSTROM e ALÉN, 1999).

Os extratos em diclorometano apresentaram-se como um resíduo oleoso de coloração amarela, enquanto os extratos em acetona apresentaram-se como um resíduo oleoso de coloração marrom escura.

Os Quadros 4 e 5 mostram os resultados dessas extrações. Por esses Quadros verifica-se que, para as duas seqüências de branqueamento, as massas dos extrativos em diclorometano das polpas branqueada e revertida foram menores que para a polpa Pré-O₂. Observa-se no extrato em acetona da polpa branqueada e revertida pela seqüência D(EP)DP o aumento na massa de extrato após a reversão. Para a seqüência AZDP, após a reversão, a massa dos extratos foi menor em relação à polpa branqueada e Pré-O₂.

Durante a polpação alcalina da madeira, uma parte dos extrativos pode ficar retida na polpa marrom, localizada no interior das células de parênquima, sendo de difícil acesso pelo licor de cozimento. Quando são solubilizados no licor de polpação, esses extrativos podem penetrar na parede celular das fibras e depositar-se em regiões das microfibrilas dos polissacarídeos, sendo parte desses extrativos removidos durante o branqueamento (BARROS, 2003).

Somente pelo teor dos extratos (Quadros 4 e 5) não se pode fazer uma correlação com a reversão de alvura, uma vez que, em polpas químicas, esse teor é muito baixo (CASEY, 1980).

Quadro 4- Extratos da polpa B (mg/g de polpa) obtidos pela seqüência D(EP)DP

Amostras	DCM	Acetona	Total
Pré-O ₂	23,85	9,05	32,9
BB	12,15	8,2	20,35
BBS	8,95	16,8	25,75
BBU	11,1	15,65	26,75

BB: Polpa B branqueada pela seqüência D(EP)DP.

BBS: Polpa B branqueada pela seqüência D(EP)DP e revertida a seco.

BBU: Polpa B branqueada pela seqüência D(EP)DP e revertida úmida.

Quadro 5- Extratos da polpa B (mg/g de polpa) obtidos pela seqüência AZDP

Amostras	DCM	Acetona	Total
Pré-O ₂	23,85	9,05	32,9
BZ	9,95	7,7	17,65
BZS	6,65	4,1	10,75
BZU	9,3	6,4	15,7

BZ: Polpa B branqueada pela seqüência AZDP.

BZS: Polpa B branqueada pela seqüência AZDP e revertida a seco.

BZU: Polpa B branqueada pela seqüência AZDP e revertida úmida.

Para se conhecer a natureza química dos compostos extraídos, foi necessária uma análise dos extratos, utilizando-se as técnicas de espectroscopia no infravermelho e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

4.1.2 Análise por espectroscopia no infravermelho (IV) da polpa branqueada pela seqüência D(EP)DP

Os espectros no infravermelho obtidos para os extratos da polpa pré-O₂, branqueada e revertidas (Figuras 13A, 13B, 14A, 14B, 14C, 15A, 15B, 15C), são bastante semelhantes, diferindo apenas nas intensidades das bandas.

Os espectros (Figuras 13A, 13B, 15A, 15B, 15C) apresentaram uma banda larga entre 3332 – 3422 cm⁻¹ referente ao estiramento de OH, característicos de presença de álcoois e ácidos carboxílicos. As absorções muito intensas em 2976 – 2848 cm⁻¹, relativas aos estiramentos de ligações C–H, são comuns em compostos alifáticos. Também são observadas bandas intensas em 1711 e 1732 cm⁻¹, referentes ao estiramento C=O de carbonilas de ácidos carboxílicos e ésteres, respectivamente. Em alguns espectros, essas bandas estão sobrepostas. Em todos os espectros, observa-se a presença de uma ou duas bandas de absorção em torno de 722 cm⁻¹, referente à deformação angular do grupo [CH₂]_n (onde n>4), que indicam a presença de compostos alifáticos de cadeia longa (Figuras 13, 14, 15).

Nos espectros apresentados nas Figuras 13A, 14A e 14B, são observadas bandas de absorções em 1260 cm⁻¹ (d Si-CH₃), 1094 cm⁻¹ (? Si-O-alquil), 1020 (? Si-O-alquil) e 800 cm⁻¹ (d Si-CH₃), que indicam presença de silicone, provavelmente oriundo de antiespumantes à base de silicone usado durante a lavagem da polpa marrom.

Comparando os espectros dos extratos em diclorometano e acetona de todas as polpas, observa-se que a banda de absorção relativa ao estiramento OH (3332 – 3422 cm⁻¹) apresenta-se bem mais intensa nos espectros dos extratos em acetona. Isso se deve à maior extração de compostos lipofílicos e compostos hidrofílicos, como carboidratos, destacando-se as bandas de estiramento de OH em 3399 cm⁻¹ e da ligação C-O na região de 1030-1320 cm⁻¹ (Figuras 13B, 15A, 15B e 15C).

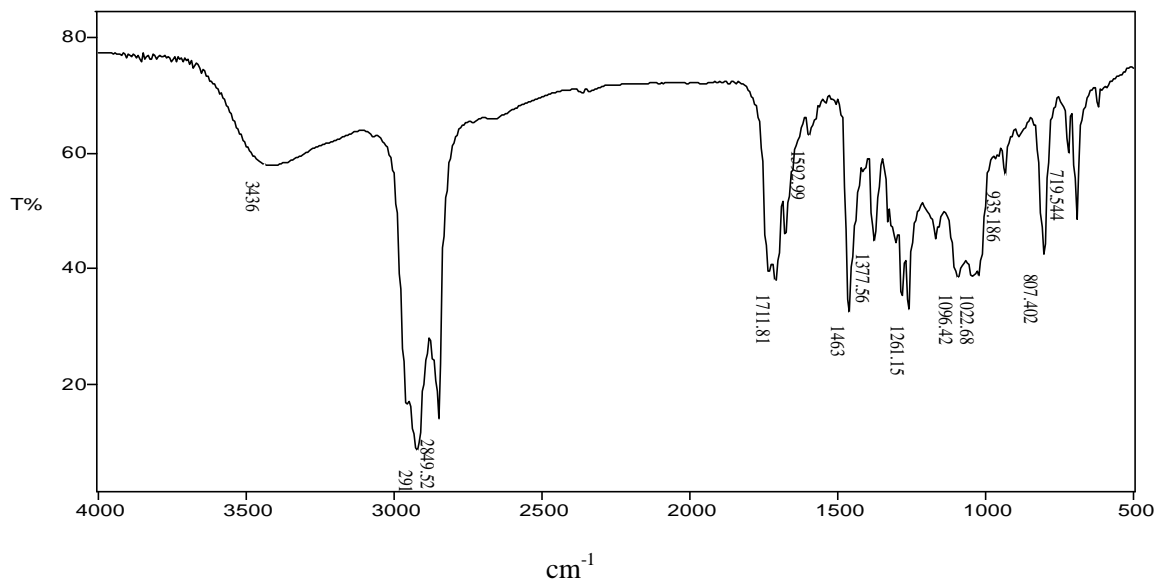
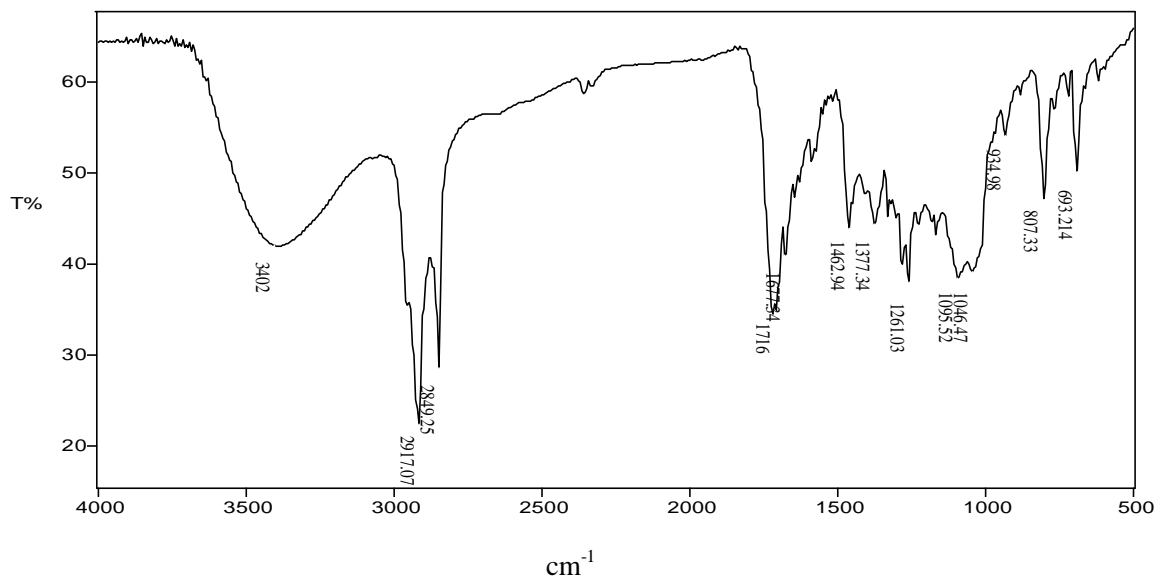
A**B**

Figura 13 – Espectros no Infravermelho: **A** – extrato da polpa Pré-O₂ em DCM; **B** - extrato da polpa Pré-O₂ em Acetona.

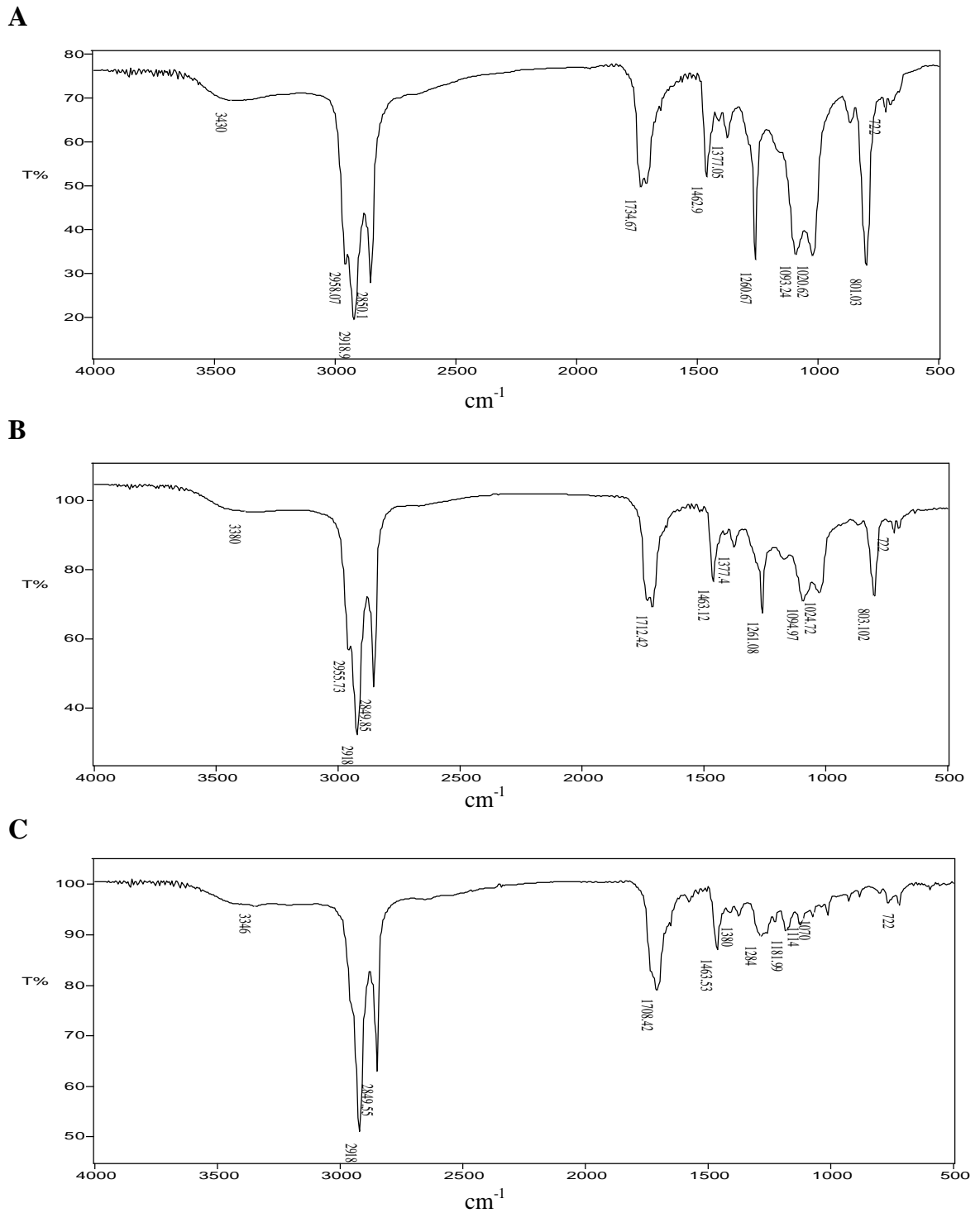


Figura 14 – Espectros no Infravermelho: **A** – extrato da polpa branqueada D(EP)DP (**BB**) em DCM; **B** – extrato da polpa branqueada D(EP)DP e revertida a seco (**BBS**) em DCM; **C** - extrato da polpa branqueada D(EP)DP e revertida úmida (**BBU**) em DCM.

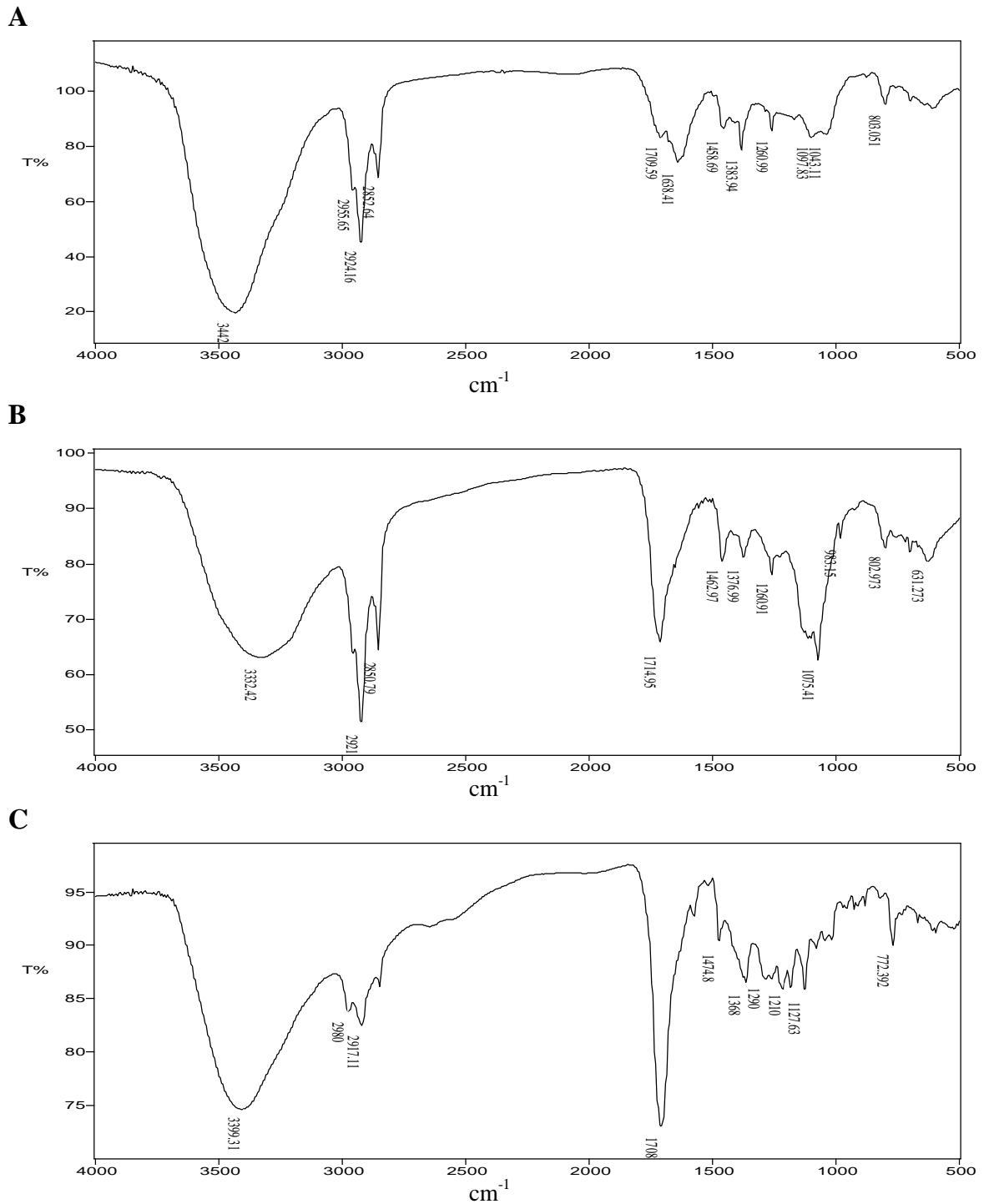


Figura 15 – Espectros no Infravermelho: **A** – extrato da polpa branqueada D(EP)DP (**BB**) em Acetona; **B** – extrato da polpa branqueada D(EP)DP e revertida a seco (**BBS**) em Acetona; **C** - extrato da polpa branqueada D(EP)DP e revertida úmida (**BBU**) em Acetona.

Os espectros apresentados nas Figuras 13 – 15 permitiram verificar diferenças qualitativas das composições dos extratos das polpas Pré-O₂, branqueadas e revertidas. O espectro do extrato, em DCM da polpa Pré-O₂ (Figuras 14A), apresentou bandas mais intensas em relação às polpas branqueadas e revertidas (15A, 15B e 15C).

A maior diferença entre as intensidades das bandas dos espectros pode ser observada nos espectros dos extratos em acetona (Figuras 13A, 14A, 14B, 14C), onde o espectro da polpa branqueada (Figura 15A) apresenta a banda mais intensa em 3400 cm⁻¹, do (? O–H), que reduz sua intensidade na polpa revertida (15B). A intensidade da banda entre 1710 – 1730 cm⁻¹ de (? C=O) de carbonila é aumentada nos espectros das polpas revertidas, provavelmente relacionando-se com a oxidação dos carboidratos e outros compostos poliidroxilados durante a reversão de alvura (Figura 15).

A espectroscopia, no infravermelho, é uma técnica de grande utilidade na identificação de grupos funcionais. No entanto, pode apresentar limitações em alguns casos, uma vez que o constituinte de interesse pode estar em concentração muito baixa e não ser detectado. Nesses casos, utiliza-se a técnicas cromatográficas como Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas CG-EM, para identificar a composição química da amostra e, também, realizar a análise quantitativa.

4.1.3 Análise dos extratos da polpa branqueada pela seqüência D(EP)DP por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas – CG-EM

Para a obtenção dos cromatogramas, as amostras foram inicialmente derivatizadas; uma vez que foi observado nos espectros, no infravermelho, a

presença de grupos hidroxilas. Nestes casos, é preciso aumentar a volatilidade e estabilidade dos compostos, já que degradações térmicas podem ocorrer durante a cromatografia, pois a temperatura utilizada variou de 80 a 290 °C (GOTILIEB, 1968).

A Tabela 1 apresenta a lista dos compostos químicos detectados por CG-EM e quantificados, em mg de composto/kg de polpa. Dos compostos presentes, na Tabela 1, a maioria são ácidos graxos e ácidos graxos hidroxilados.

Observa-se entre os compostos identificados na Tabela 1 que o β -sitosterol é o componente de maior massa no extrato da polpa pré-O₂. Na madeira, os esteróides são os principais componentes dos extrativos, sendo o β -sitosterol também o composto mais abundante dentre os esteróides (CHARLET et al, 1997)

Após a identificação, os compostos foram agrupados de acordo com a classe química a que pertencem, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 16, este gráfico foi construindo com a somatória dos extratos em DCM e acetona.

Tabela 1 – Constituintes químicos (mg de composto/kg de polpa seca) nos extratos obtidos da polpa Pré-O₂, branqueada (BB), branqueada revertida a seco (BBS) e branqueada revertida úmida (BBU) da seqüência D(EP)DP

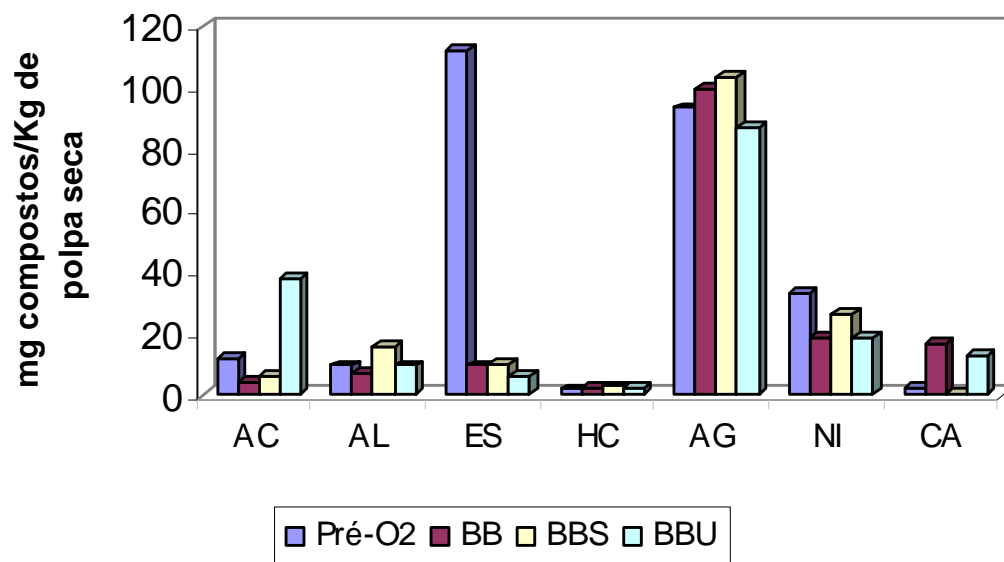
Picos	TR	Identificação	Pré-O ₂			BB			BBS			BBU			
			DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	
2	7.755	Octan-1-ol				0,40	0,02	0,42	0,90	1,33	2,23	2,91	1,21	4,12	
3	7.891	Ácido 2-furanocarboxílico		2,50	2,50	0,34	0,10	0,44	0,93	1,19	2,12	8,84	11,73	20,57	
5	8.165	Ácido oxálico		0,04	0,04				0,06	0,38	0,44				
8	8.851	Ácido 3-hidroxiopropanóico		0,11	0,11	0,12	0,16	0,28	0,27	1,22	1,49	0,90	6,63	7,53	
9	9.148	NI							0,29	0,82	1,11	0,33	0,78	1,11	
10	9.479	Ácido 2-etilexanóico							0,29		0,29				
11	9.630	Monometilfosfato	1,87		1,87										
13	10.093	NI							0,25	0,76	1,01	0,90	3,52	4,42	
15	11.770	Ácido benzóico					0,03	0,03				0,08		0,08	
16	12.354	Dietilenoglicol		0,08	0,08	0,11	0,08	0,19				0,17	0,24	0,41	
17	12.807	Ácido octanóico							0,05		0,05	0,02		0,02	
18	13.448	Ácido fosfórico	7,11	0,55	7,66	1,04	0,16	1,20	0,17	0,11	0,28	0,05	0,06	0,11	
20	13.806	NI					0,40	0,40		0,34	0,34	0,20	1,00	1,20	
21	14.095	Glicerol	0,67	2,56	3,23	0,44	2,17	2,60	0,74	1,62	2,36	0,22	2,79	3,01	
23	14.515	Ácido butanodióico		0,09	0,09				0,05	0,20	0,25	0,10	2,73	2,83	
24	15.029	Ácido 3-metil-2-hidroxi-pentanóico					0,35	0,35		0,21	0,21				
27	15.759	2-fenoxietanol										0,25		0,25	
28	15.775	Ácido 2,3-diidroxiopropanóico		0,09	0,09		0,13	0,13		0,19	0,19		1,39	1,39	
29	16.138	Ácido nonanóico							0,12		0,12	0,31		0,31	
31	16.866	Ácido 3-fenoxipropanóico				0,37		0,37							
32	16.914	Ácido metilfosfórico										0,15	0,22	0,37	
35	17.608	Ácido pentanodióico					0,04	0,04							
36	17.822	<i>trans</i> -cariofileno					0,02	0,02							
38	19.270	Ácido arabinônico								0,52	0,52				
39	19.333	Ácido 3,4-diidroxi-butanóico					0,75	0,75					2,61	2,61	
40	19.350	Ácido decanóico							0,08		0,08	0,10		0,10	
				Pré-O ₂			BB			BBS			BBU		

Picos	TR	Identificação	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total
42	21.464	NI					0,27	0,27		0,15	0,15			
43	22.020	Ácido 5-hidroxi metil-2-furóico											0,35	0,35
44	22.363	Carboidrato					0,48	0,48						
45	22.433	Ácido undecanóico				0,09		0,09				0,05		0,05
46	23.116	Dodecan-1-ol	0,09		0,09	0,06		0,06						
48	23.203	NI							1,69		1,69			
49	23.916	Ácido 2-hidroxipentanodióico	0,48		0,48								0,47	0,47
50	23.922	Hexadecano					0,03	0,03		0,09	0,09			
51	24.916	NI		0,60	0,60					0,37	0,37		0,58	0,58
52	25.335	Ácido dodecanóico	0,23	0,14	0,37	0,18		0,18	0,24	0,06	0,30	0,27		0,27
53	25.553	Carboidrato		0,06	0,06		0,27	0,27					0,60	0,60
55	25.913	Ácido pirofosfórico	1,07		1,07									
57	26.207	Carboidrato		0,06	0,06		0,21	0,21					3,39	3,39
58	26.560	Ácido Octanodióico				0,05		0,05	0,09	0,06	0,15	0,18		0,18
59	26.802	Heptadecano	0,12		0,12		0,04	0,04						
61	27.674	NI							1,39	0,41	1,80			
62	27.939	Carboidrato		0,68	0,68								1,44	1,44
63	28.027	Carboidrato					4,72	4,72						
64	28.091	Ácido tridecanóico										0,15		0,15
66	28.708	Tetradecan-1-ol										0,04		0,04
67	28.869	NI							0,77		0,77			
68	28.878	Carboidrato					2,73	2,73						
69	29.292	Ácido nonanodióico	0,11		0,11	0,30	0,09	0,39	0,39		0,39	0,44		0,44
70	29.524	Carboidrato		0,90	0,90		5,76	5,76					1,23	1,23
71	29.550	Octadecano										0,03		0,03
72	29.938	1-Clorohexadecano					0,07	0,07						
73	30.744	Ácido tetradecanóico	0,82	0,19	1,01	0,71	0,26	0,97	2,01	0,52	2,53	1,23	0,27	1,50
74	31.192	Carboidrato								0,17	0,17		0,43	0,43
76	32.144	Nonadecano								0,27	0,27			
77	32.184	NI					0,33	0,33	0,35		0,35	0,14		0,14
78	32.300	Antraquinona	13,86	2,76	16,62	0,24		0,24						
				Pré-O ₂			BB			BBS			BBU	
Picos	TR	Identificação	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total

79	32.397	Carboidrato											1,73	1,73	
80	33.089	Carboidrato		0,10	0,10								1,02	1,02	
81	33.268	Ácido pentadecanóico	0,50	0,06	0,56	0,40	0,10	0,50	1,13	0,21	1,34	0,81	0,19	1,00	
82	33.541	Carboidrato											2,47	2,47	
83	33.820	Hexadecan-1-ol	0,29		0,29	0,06	0,09	0,15	0,41	0,16	0,57	0,23	0,13	0,36	
85	34.559	Carboidrato					1,47	1,47							
86	34.659	Icosano		0,05	0,05	0,08	0,17	0,25	0,02	0,15	0,17			0,00	
89	34.951	Ácido hexadec-9-enóico	0,62	0,06	0,68	0,09		0,09	2,04	0,27	2,31	0,15	0,34	0,49	
90	34.959	Ácido (E) hexadec-9-enóico				0,48	0,12	0,60				1,97		1,97	
91	35.604	Carboidrato											0,79	0,79	
92	35.720	Ácido hexadecanóico	6,78	1,78	8,56	6,45	1,73	8,18	10,03	3,56	13,59	6,22	1,82	8,04	
93	37.044	Henicosano		0,03	0,03	0,08	0,07	0,15		0,11	0,11	0,03	0,09	0,12	
94	37.717	NI					3,46	3,46							
95	37.998	Ácido heptadecanóico	0,47	0,04	0,51	0,41	0,07	0,48	0,50	0,12	0,62	0,43		0,43	
96	38.487	Octadecan -1-ol	1,40	0,11	1,51	0,16	0,29	0,45	1,98	0,58	2,56	0,78	0,60	0,78	
97	39.300	Docosano		0,10	0,10		0,22	0,22		0,21	0,21				
98	39.326	Ácido octadeca-9,12-dienóico	1,35	0,86	2,20	1,02	1,27	2,29	0,56	1,77	2,33	0,21	0,55	0,76	
99	39.526	Ácido (E) octadeca-9,12-dienóico	4,57	0,17	4,74	2,26	0,34	2,60	5,47	1,39	6,86	0,87	0,88	1,75	
100	39.695	Ácido octadec-9-enóico	2,36	0,87	3,23	0,93	0,76	1,69	1,11		1,11	3,46		3,46	
101	39.842	Ácido (E) octadec-9-enóico	0,14	0,03	0,17	0,06		0,06	0,16		0,16	0,45		0,45	
102	40.239	Ácido octadecanóico	6,80	1,98	8,78	6,81	2,66	9,47	9,63	4,04	13,67	6,16	2,50	8,66	
103	41.531	Tricosano	0,18	0,07	0,25	0,16	0,10	0,26	0,07	0,15	0,22	0,08		0,08	
104	42.635	Ácido nonadecanóico	1,48	0,57	2,05	0,29	0,47	0,76	0,39	0,67	1,06	0,29		0,29	
105	42.648	NI				0,46	0,23	0,69	0,37	0,38	0,75				
106	42.761	Icosan-1-ol		0,12	0,12	0,12	0,06	0,18	0,23	0,17	0,40	0,15		0,15	
107	43.216	Ácido icosa-11,14-dienóico							0,15		0,15				
108	44.408	Ácido icosanóico	2,03	0,21	2,24	2,44	0,45	2,89	3,17	0,48	3,65	2,86	0,28	3,14	
110	44.773	Pentacosano				0,41		0,41							
111	46.044	NI										0,55		0,55	
112	46.380	Ácido henicosanóico	0,76		0,76	1,48	0,30	1,78	1,70	0,27	1,97	1,14	0,46	1,60	
113	46.753	Docosan-1-ol	0,42	0,04	0,46	0,18	0,05	0,23	0,34		0,34	0,24		0,24	
				Pré-O ₂			BB			BBS			BBU		
Picos	TR	Identificação	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	
114	47.596	NI							0,45		0,45	1,13		1,13	

115	47.604	Hexacosano	0,36	0,06	0,42	0,34	0,05	0,39		0,24	0,24			
118	48.290	Ácido docosanoico	3,18	0,34	3,52	4,24	0,89	5,13	4,84	0,77	5,61	3,43	1,21	4,64
119	49.310	Carboidrato		0,10	0,10	0,90	0,13	1,03						
120	49.477	Heptacosano	0,32	0,09	0,41	0,38		0,38	0,10		0,10	0,10		0,10
122	50.126	Ácido tricosanoico	1,89	0,18	2,07	3,79	0,86	4,65		0,08	0,08		1,08	1,08
123	50.139	NI										7,40		7,40
124	50.455	Tetracosan-1-ol	0,98		0,98	0,36	0,07	0,43	4,97	0,64	5,61	0,25		0,25
125	51.292	Ácido 2-hidroxidocosanoico	1,23	0,50	1,73	1,09	0,19	1,28	0,53		0,53	1,36	0,22	1,58
127	51.427	Esqualeno	0,27	0,04	0,31	0,06	0,08	0,14	1,02	0,21	1,23	1,06		1,06
128	51.930	Ácido tetracosanoico	8,19	0,78	8,97	8,81	1,83	10,64	9,53	1,34	10,87	6,77	2,12	8,89
129	52.200	pentacosan-1-ol							0,04		0,04			
130	52.950	Ácido 2-hidroxitricosanoico	0,33	0,30	0,63	0,55	0,10	0,65	0,47		0,47	0,49	0,11	0,60
131	53.625	Ácido pentacosanoico	1,74	0,14	1,88	2,30	0,48	2,78	2,56		2,56	1,73	0,54	2,27
132	53.915	Hexacosan-1-ol	1,10		1,10	0,39	0,06	0,45	0,65		0,65	0,31		0,31
133	54.453	Ácido 22-hidroxidocosanoico	0,92		0,92	0,55	0,12	0,67	0,59		0,59	0,59		0,59
134	54.607	Ácido 2-hidroxitetracosanoico	0,78	0,86	1,64	1,19	0,26	1,45	0,58		0,58	0,80	0,43	1,23
135	55.329	Ácido hexacosanoico	12,18	0,99	13,17	12,99	2,10	15,09	13,40	1,55	14,95	9,72	2,46	12,18
136	55.726	heptacosan-1-ol	0,57		0,57	0,04		0,04	0,11		0,11			
137	56.091	Ácido 23-hidroxitricosanoico				0,17		0,17	0,21		0,21	0,19		0,19
138	56.191	Ácido 2-hidroxipentacosanoico		0,24	0,24	0,39	0,05	0,44				0,32	0,13	0,45
139	56.954	Ácido heptacosanoico				0,56	0,09	0,65	0,74		0,74	0,59		0,59
140	57.226	Octacosan-1-ol	0,99		0,99	0,43		0,43	0,66	0,13	0,79	0,44		0,44
141	57.833	Ácido 24-hidroxitetracosanoico	7,90	0,74	8,64	6,48	1,31	7,79	5,91	0,82	6,73	4,84	1,25	6,09
142	57.908	Ácido 2-hidroxieacosanoico		0,12	0,12	0,24		0,24				0,31		0,31
143	58.897	Ácido octacosanoico	4,33	0,30	4,63	5,37	0,69	6,06	5,23	0,64	5,87	4,17		4,17
144	59.075	Campesterol	1,14		1,14									
145	59.458	Ácido 25-hidroxipentacosanoico				0,27		0,27	0,11		0,11	0,42		0,42
147	61.368	β -sitosterol	93,22	1,91	95,13	2,49	0,42	2,91	2,90		2,90	1,51	0,42	1,93
148	61.551	β -sitostanol	14,77	0,34	15,11	4,45	0,82	5,27	5,36	0,33	5,69	3,00	0,67	3,67
149	61.721	Estigmasta-3,5-dien-7-ona	1,00		1,00	1,19		1,19	0,89		0,89	0,72		0,72
					Pré-O ₂			BB			BBS			BBU
Picos	TR	Identificação	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total
150	62.200	Ácido 26-hidroxieacosanoico	8,76	0,56	9,32	7,30	1,33	8,63	6,95	0,69	7,64	5,00	1,31	6,31
153	68.318	Ácido 28-hidroxioctacosanoico							1,00		1,00	1,20		1,20

Total identificados	222,70	26,65	249,35	96,13	41,39	137,52	107,91	29,88	137,79	92,45	63,6	156,05
Total não identificados	28,46	4,41	32,87	13,71	4,69	18,40	18,38	7,93	26,31	21,55	18,74	40,29



BB = branqueada; BBS = branqueada e revertida a seco; BBU = branqueada e revertida úmida.

Figura 16 – Classes de constituintes químicos totais identificados nos extratos (DCM e acetona) da polpa B (AC = ácidos carboxílicos de massa molecular baixa, AL = álcoois, ES = esteróides, HC = hidrocarbonetos, AG = ácidos graxos, NI = compostos não-identificados, CA = carboidratos).

A discussão dos compostos identificados será feita por classe (Figura 16). Os cromatogramas referentes aos extratos da Tabela 1 estão nas Figuras 17 a 20.

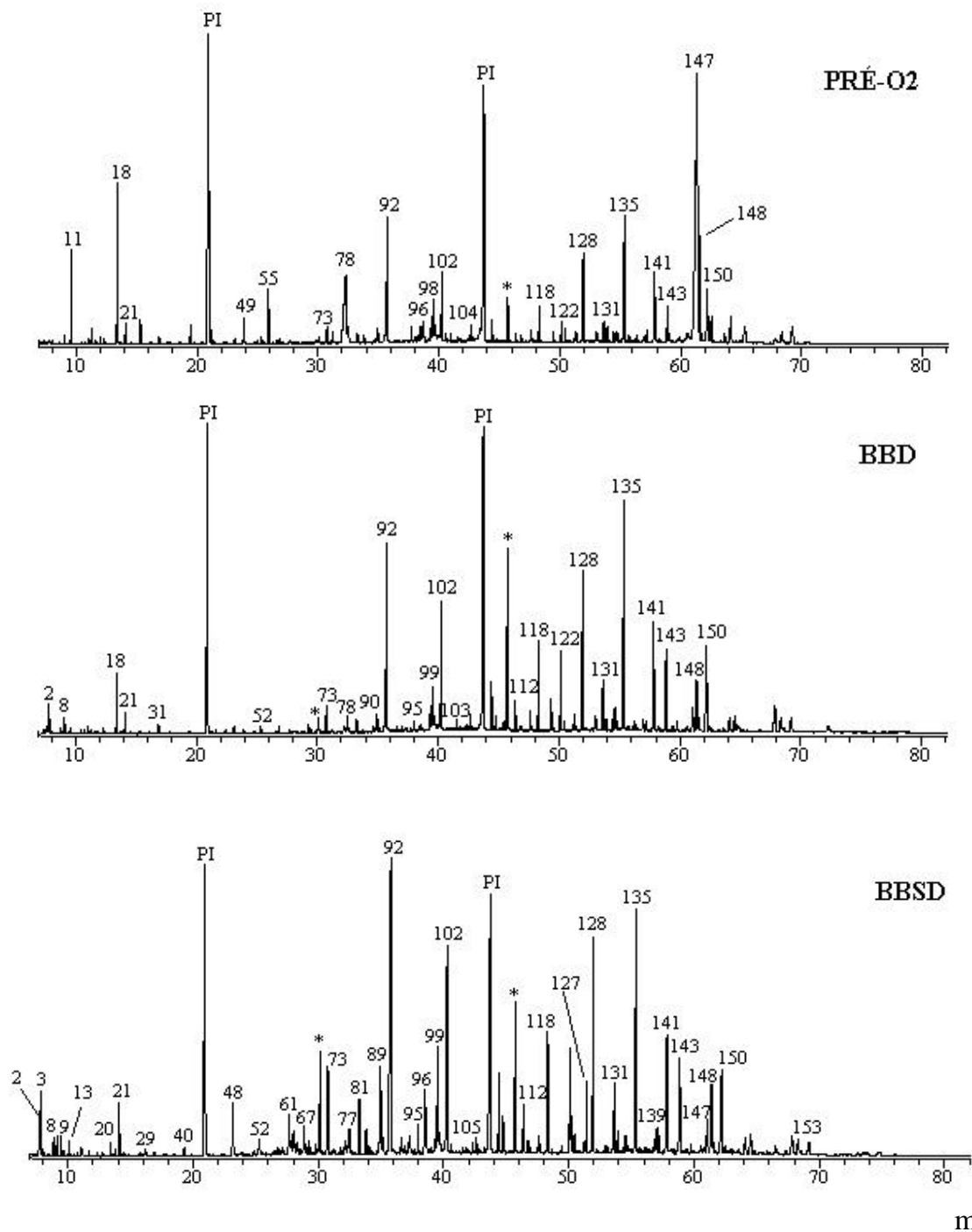


Figura 17 – Cromatogramas dos íons totais dos extratos em DCM das polpas **Pré-O₂**, branqueada D(EP)DP (**BBD**); branqueada D(EP)DP e revertida a seco (**BBSD**).

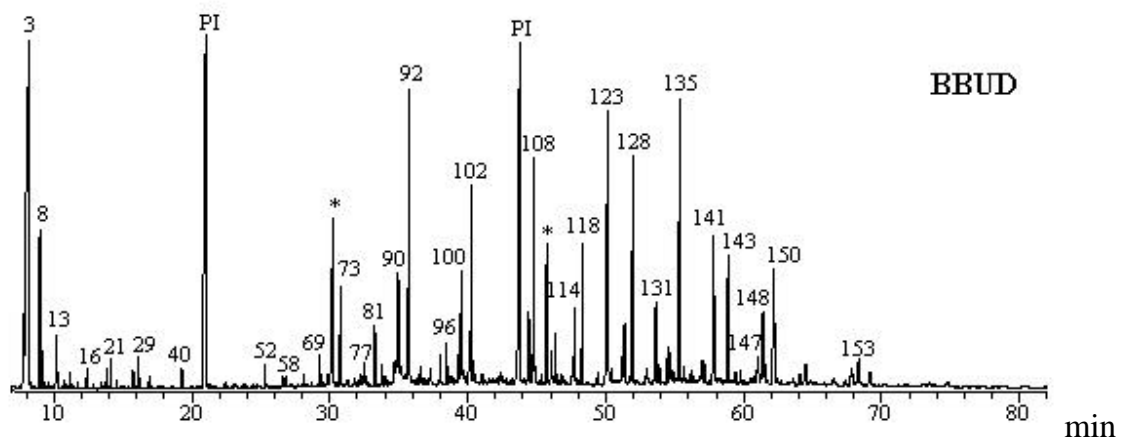


Figura 18 – Cromatograma de íons totais do extrato em DCM da polpa branqueada D(EP)DP e revertida úmida (**BBUD**).

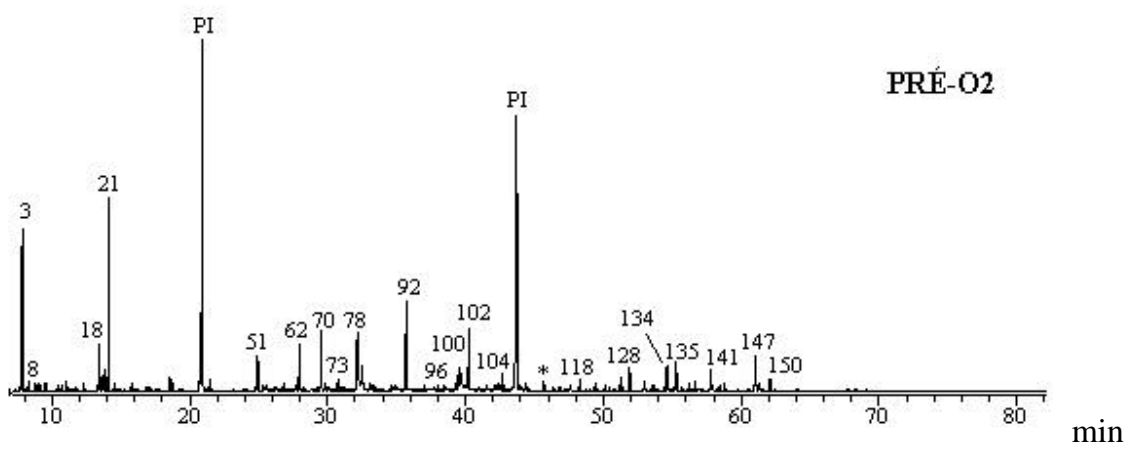


Figura 19 – Cromatograma de íons totais do extrato em acetona da polpa **Pré-O₂**.

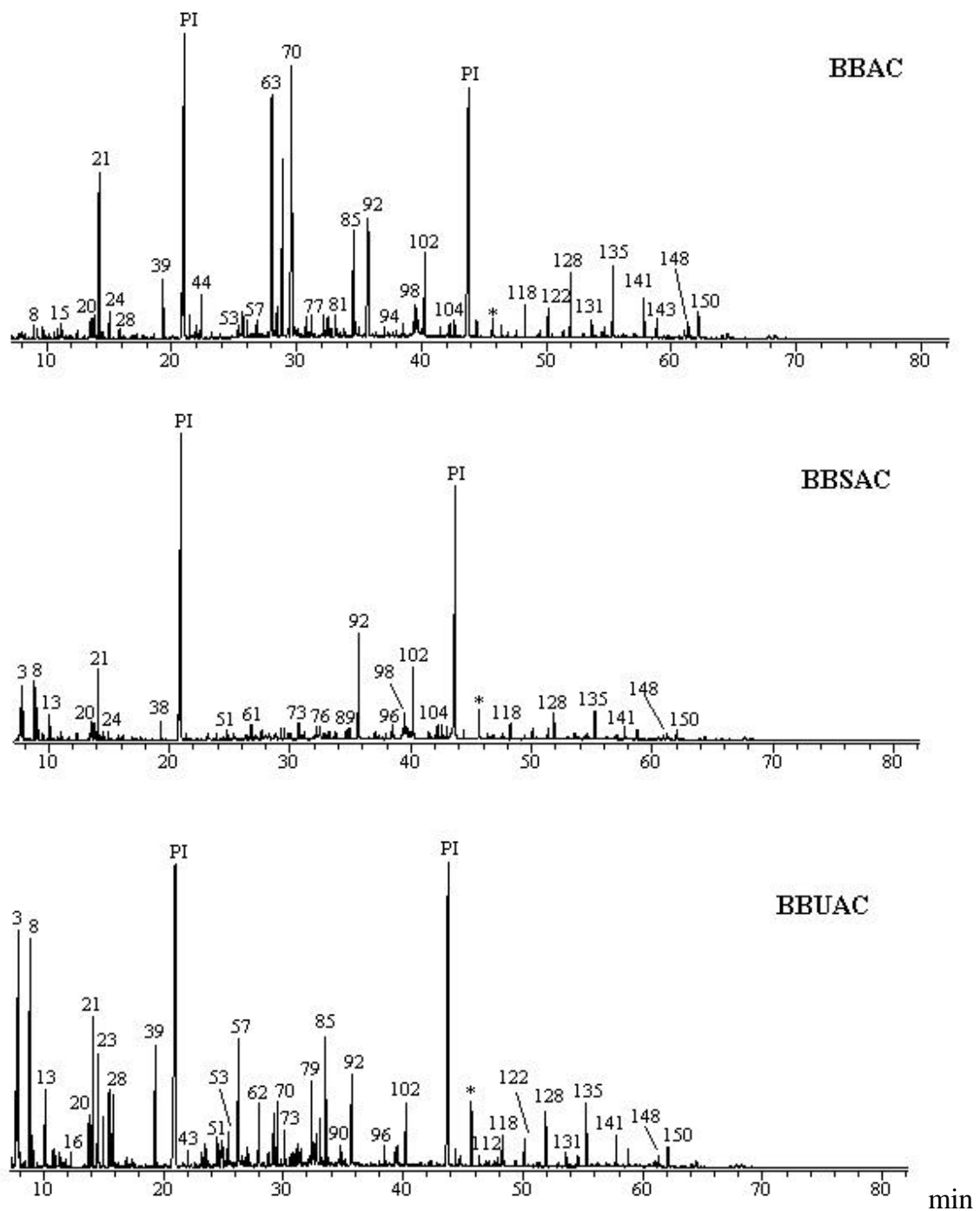


Figura 20 – Cromatogramas dos íons totais dos extratos em acetona das polpas branqueada D(EP)DP (**BBAC**); branqueada D(EP)DP e revertida a seco (**BBSAC**); branqueada D(EP)DP e revertida úmida (**BBUAC**).

- *Ácidos carboxílicos*

Os ácidos graxos representam a maior parte dos compostos identificados, principalmente no extrato da polpa branqueada revertida a seco (BBS), observado na Figura 16. Além dos ácidos graxos saturados e insaturados, foram identificados vários ácidos graxos α e ω -hidroxilados.

Alguns ácidos são identificados após o processo de branqueamento ou após a reversão de alvura. No caso dos ácidos tetradecanóico (73), hexadec-9-enóico (89), hexadecanóico (92), octadecanóico (102) e tricosanóico (122), observou-se que o teor dos mesmos foi duplicado após o branqueamento e a reversão. Uma possível explicação para o aumento desses ácidos, e de outros, é que eles estão na forma esterificada, e quando são hidrolisados nos estágios alcalinos de branqueamento são liberados, contribuindo assim para o aumento do teor de ácidos carboxílicos (DEL RÍO et al., 1999).

Os ácidos 2-furanocarboxílico (3) e 3-hidroxiopropanóico (8) foram os que mais aumentaram após a reversão de alvura, principalmente na reversão úmida. Esses ácidos, e outros ácidos poli-hidroxilados, com até seis carbonos são formados a partir da degradação dos carboidratos, principalmente das hemiceluloses e, também dos ácidos hexenurônicos (GELLERSTED e DAHLMAN, 2003).

- *Álcoois*

Foram identificados 15 álcoois, sendo 11 álcoois graxos (Tabela 1). O glicerol (21) é componente majoritário do grupo dos álcoois, sendo identificado em todos os extratos da polpa. Os álcoois graxos aparecem em menor quantidade, em relação aos ácidos graxos, destacando-se o tetracosan-1-ol (124) no extrato da polpa branqueada e revertida a seco (BBS) que teve seu teor aumentado cerca de 13 vezes em relação à

polpa branqueada (BB), e cerca de cinco vezes em relação à polpa Pré-O₂ (Tabela 1). Provavelmente, uma parte dos álcoois estava na forma esterificada antes da reversão. Após a reversão, foi observado aumento dos álcoois tanto na reversão seca como na reversão úmida (Figura 16).

- *Esteróides*

Os compostos identificados no grupo dos esteróides foram **b**-sitosterol (147), **b**-sitostanol (148) e estigmata-3,5-dien-7-ona (149) (Tabela 1). O **b**-sitosterol é o composto que está em maior quantidade na polpa Pré-O₂. Após o branqueamento, esse composto sofreu uma redução de 97 %. Provavelmente, essa diminuição está relacionada com a sua remoção durante o branqueamento e, também, pela oxidação do **b**-sitosterol, formando derivados do mesmo (BARROS, 2003). Após a reversão, os esteróides não sofreram variações significativas, conforme se observa no gráfico da Figura 16.

- *Hidrocarbonetos*

Alguns hidrocarbonetos foram identificados pela comparação de seus espectros de massas e tempo de retenção com aqueles obtidos anteriormente, sob as mesmas condições das análises executadas neste trabalho (CRUZ, 2004). Foram identificados 12 hidrocarbonetos, sendo 10 identificados após a reversão de alvura. Na Figura 16, observa-se que os hidrocarbonetos não sofreram variação significativa após a reversão de alvura, sendo esta a classe de menor teor.

- *Carboidratos*

Os carboidratos são compostos hidrofílicos, que foram extraídos em grandes quantidades quando se utilizou a acetona. Na análise dos espectros, no infravermelho, (Figuras 13B, 15A, 15B e 15C) foram observadas bandas características desses compostos. Os carboidratos foram identificados parcialmente por CG-EM, pois quando são submetidos à sililação, os carboidratos originam aproximadamente quatro picos correspondentes a isômeros ou produtos formados pela oxidação ou redução desses carboidratos. Portanto, quando submetido à análise por cromatografia gasosa, a identificação torna-se bastante difícil por apresentarem o mesmo tempo de retenção (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000).

Dessa forma, os carboidratos foram identificados como classe de compostos (Tabela 1). Na Figura 16, observa-se que após o branqueamento o teor de carboidratos aumentou, pois durante o branqueamento ocorre a redução da massa molecular das cadeias de polissacarídeos. Quando a polpa é submetida à reversão, o teor de carboidratos na polpa branqueada e revertida a seco (BBS) sofre uma redução superior a 98%, provavelmente causada pela oxidação dos carboidratos durante a reversão. Na polpa branqueada e revertida úmida (BBU), os carboidratos sofreram uma redução de 21,41% em relação à polpa branqueada. A oxidação dos carboidratos na polpa branqueada e revertida úmida foi menor em relação à polpa revertida a seco, porém com alto nível de reversão de alvura (Figura 31). A oxidação dos carboidratos influencia na reversão de alvura, mas sozinhos não explicam o fenômeno de reversão.

Os carboidratos mostram um padrão de fragmentação característico, apresentando picos em m/z 191, 204 e 217 (Figuras 21, 22, 23, 24 e 25), que diferem entre si nas intensidades relativas dos mesmos. Na Figura 21, o íon m/z 217, muito intenso, caracteriza a furanose. A lactona, mostrada na Figura 25, apresenta o fragmento do íon m/z 204 pouco intenso e o mesmo fragmento do íon m/z 217 de furanose. Os fragmentos característicos para piranoses, ou hexoses, são os íons em

m/z 204, muito intenso e m/z 217 e 191 com média intensidade (Figura 24). As pentoses apresentam os íons m/z 217, 204 e 191 muito intensos, sendo os picos de massas m/z 204 e 191, um pouco menores (Figura 23). O espectro de massas de um alditol apresenta os fragmentos de massas m/z 217, com média intensidade, e m/z 204 pouco intenso (Figura 22).

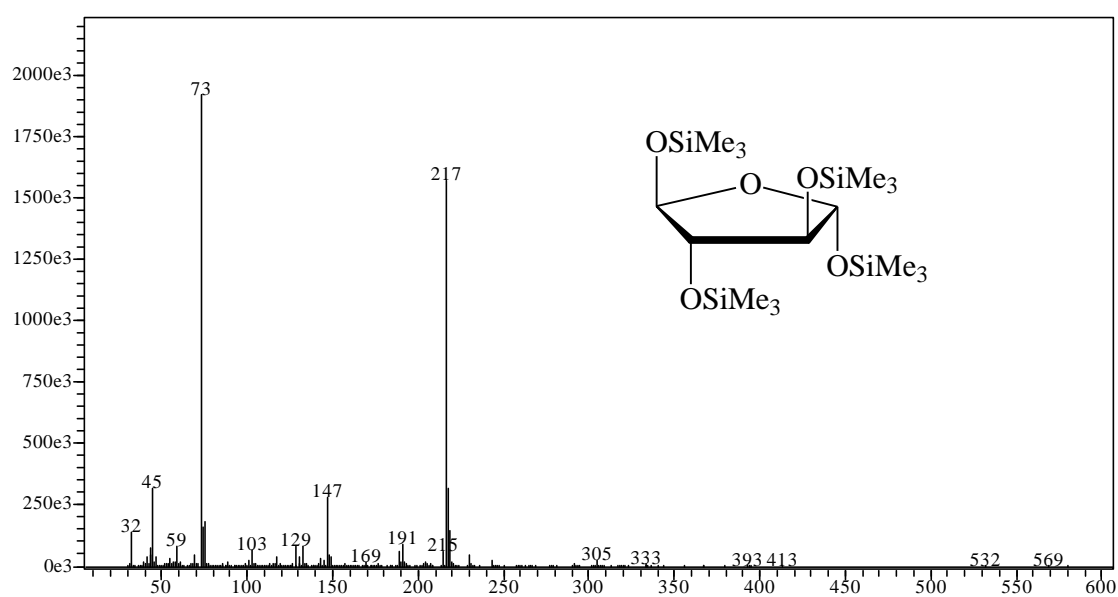


Figura 21 – Espectro de massas do derivado sililado de uma furanose.

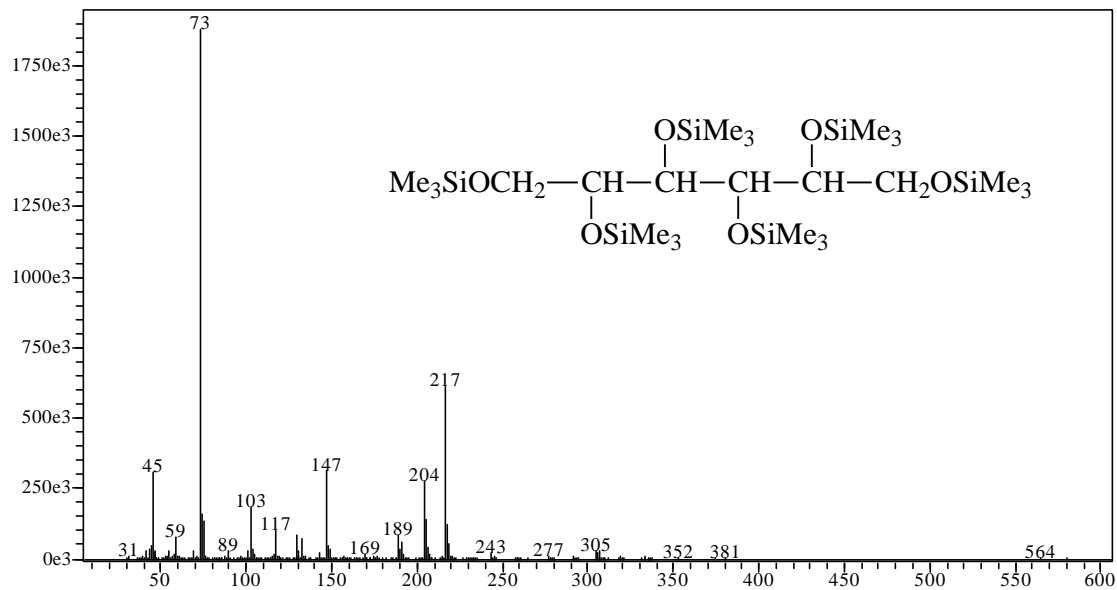


Figura 22 – Espectro de massas do derivado sililado de um alditol.

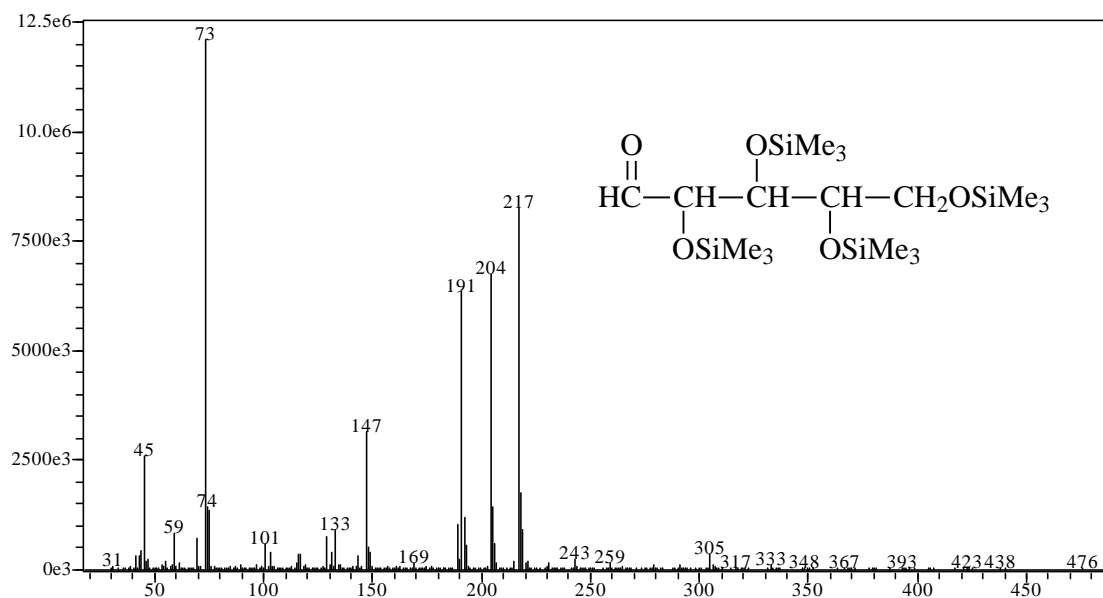


Figura 23 – Espectro de massas do derivado sililado de uma pentose.

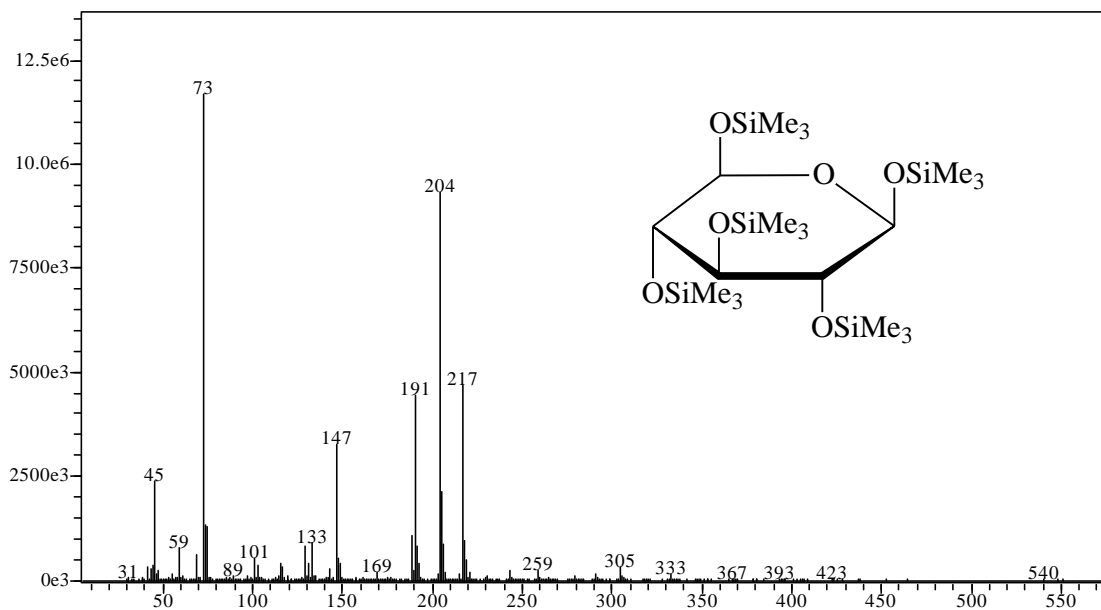


Figura 24 – Espectro de massas do derivado sililado de uma piranose, ou hexose.

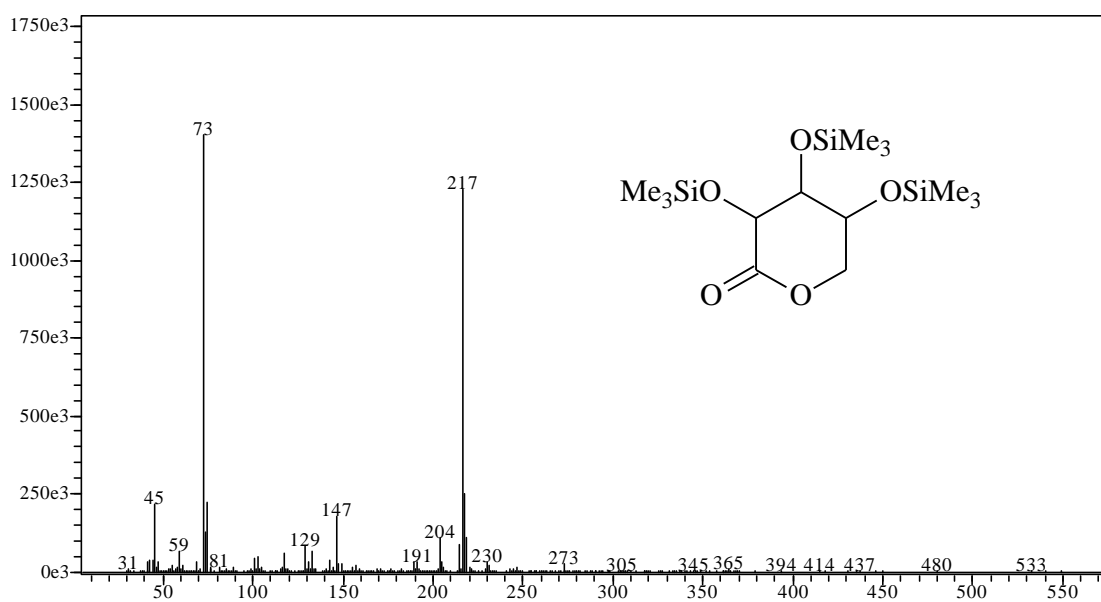


Figura 25 – Espectro de massas do derivado sililado de uma lactona de carboidrato.

Os compostos 9, 13, 20, 42, 48, 51, 61, 67, 77, 94, 105, 111, 114, 123 não foram identificados, mas apresentaram espectro de massas com íon molecular definido. Conhecendo o tempo de retenção e o íon molecular desses compostos, é possível, em estudos futuros, dar prosseguimento à elucidação dos compostos não identificados neste trabalho.

4.1.4 Análise por espectroscopia no infravermelho (IV) da polpa branqueada pela seqüência AZDP

Os espectros, no infravermelho, dos extratos em diclorometano e acetona obtidos para a polpa B branqueada pela seqüência AZDP são apresentados nas Figuras 26A, 26B, 26C, 27A, 27B e 27C.

Nas Figuras 26A, 26B e 26C, observou-se banda de menor intensidade 3440 cm^{-1} correspondente ao estiramento de OH, e na região de 1716 e 1739 cm^{-1} referente ao estiramento C=O, indicando a presença de ácidos carboxílicos e grupo éster, respectivamente. As absorções em 2955 , 2919 e 2850 cm^{-1} , juntamente com a absorção em 719 cm^{-1} indicam a presença de material de natureza alifática, típica de compostos de cadeia longa. Na Figura 27A, também são observadas bandas de absorções em 1260 cm^{-1} (d Si-CH₃), 1094 cm^{-1} (? Si-O-alquil), 1023 (? Si-O-alquil) e 802 cm^{-1} (d Si-CH₃), que indicam presença de silicone.

Os extratos em acetona apresentaram espectros no infravermelho bem semelhantes (Figuras 27A, 27B e 27C), com absorções fortes e largas entre $2530 - 3500\text{ cm}^{-1}$ relativa ao estiramento de OH de ácidos carboxílicos. Pela intensidade da banda centrada na região de $3349 - 3500\text{ cm}^{-1}$, as amostras apresentam outros compostos hidroxilados, além dos ácidos carboxílicos. As absorções entre $2848 - 2976\text{ cm}^{-1}$ (? C-H), juntamente com as absorções em 1462 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} (d C-H),

evidenciam a presença de compostos alifáticos. A banda de absorção em 720 cm^{-1} indica que ainda tais compostos apresentam cadeia longa.

Analisando mais detalhadamente os espectros dos extratos em acetona (Figura 27A, 27B e 27C), observa-se uma banda sobreposta em 1642 cm^{-1} (d OH), típica de carboidratos e compostos derivados do mesmo. Nota-se ainda uma banda de absorção de intensidade média e entre $1711 - 1739\text{ cm}^{-1}$ (Figura 27A), correspondente ao estiramento do grupo carbonila de ácido carboxílico e éster, respectivamente. Essa banda aumenta sua intensidade após reversão de alvura da polpa (Figuras 27B e 27C), sendo mais intensa no caso da reversão úmida.

A análise no infravermelho constitui-se em um método simples e rápido para a obtenção de informações sobre a composição química dos extratos das polpas celulósicas. Os espectros se diferenciam apenas nas intensidades das bandas (Figuras 26 e 27), sendo alguns espectros bastante complexos. Portanto, nesses casos devemos considerar apenas a feição geral do espectro.

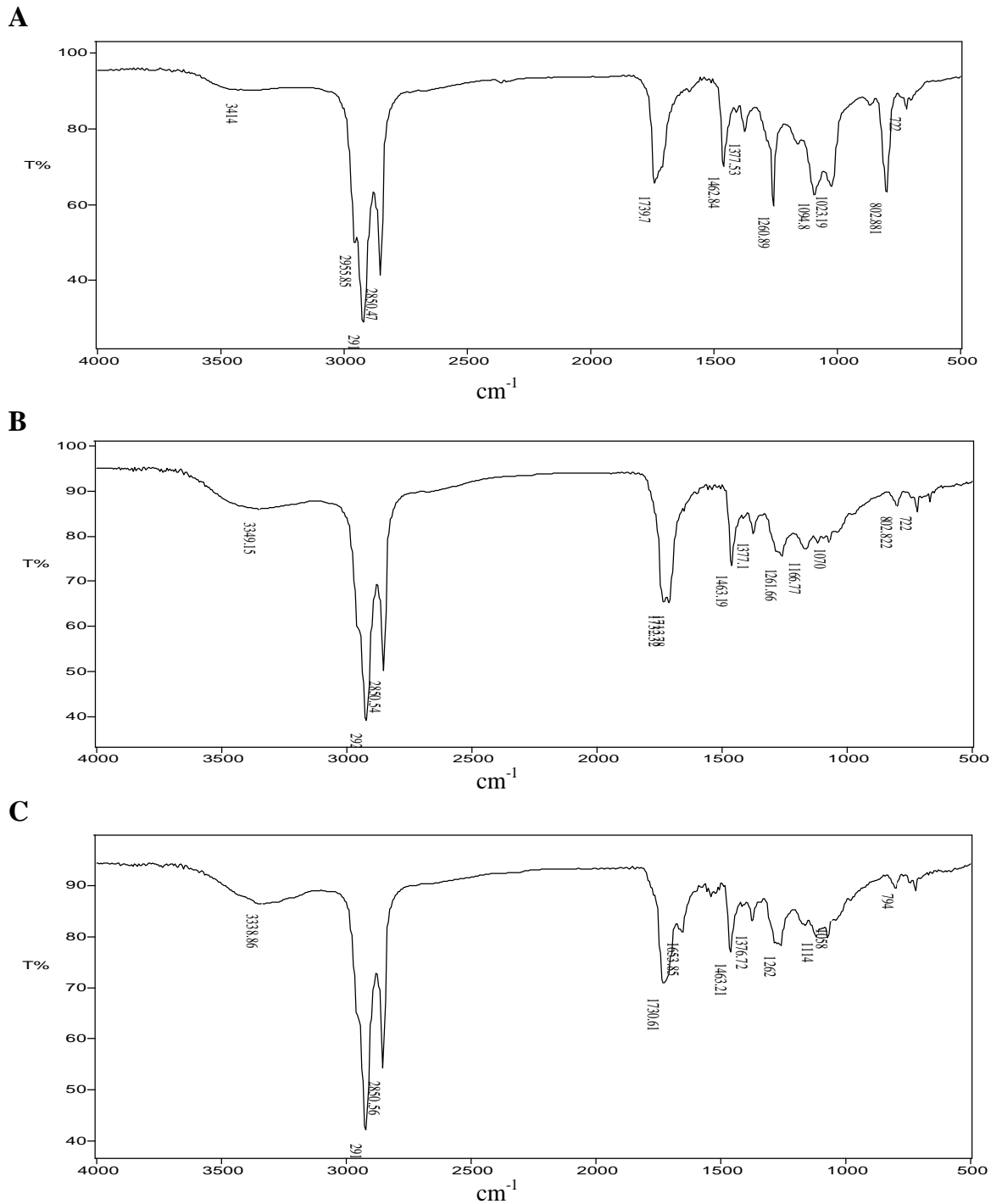


Figura 26: Espectros no Infravermelho: **A** – extrato da polpa branqueada AZDP (**BZ**) em DCM; **B** – extrato da polpa branqueada AZDP e revertida a seco (**BZS**) em DCM; **C** - extrato da polpa branqueada AZDP e revertida úmida (**BZU**) em DCM.

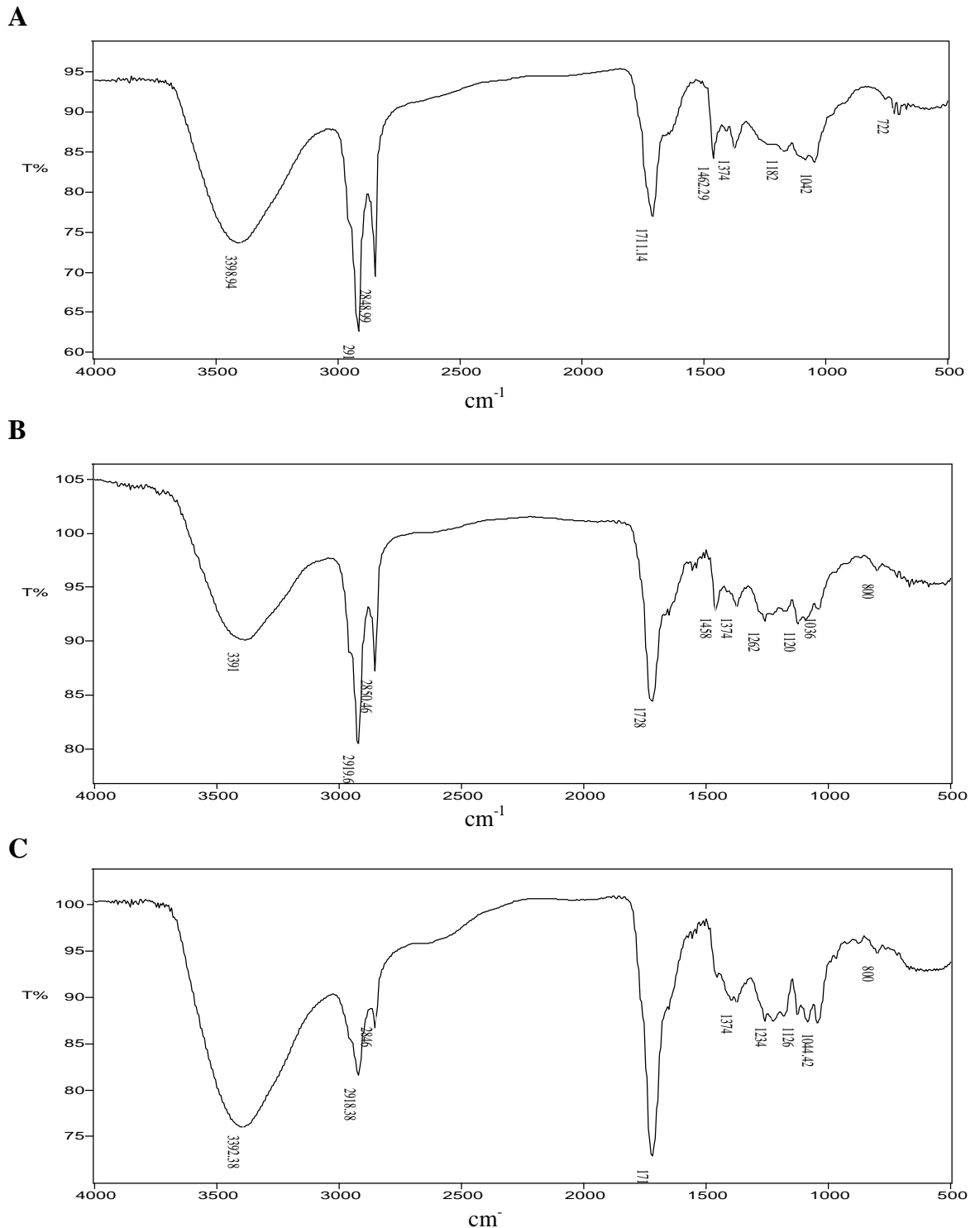


Figura 27 – Espectros no Infravermelho: **A** – extrato da polpa branqueada AZDP (BZ) em Acetona; **B** – extrato da polpa branqueada AZDP (BZS) e revertida a seco em Acetona; **C** - extrato da polpa branqueada AZDP (BZU) e revertida úmida em Acetona.

4.1.5 Análise dos extratos da polpa branqueada pela seqüência AZDP por cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massas – CG-EM

A análise cromatográfica dos extratos da polpa branqueada e revertida pela seqüência AZDP levou à identificação de 101 compostos, sendo 14 parcialmente identificados (carboidratos) e 18 não-identificados, conforme apresenta a Tabela 2. A maioria dos compostos identificados nesta seqüência de branqueamento é comum com a seqüência anterior, com pequenas diferenças em proporções. Alguns novos compostos foram também identificados e estão na lista da Tabela 2.

O teor final de extrativos e outros compostos indesejáveis presentes na polpa branqueada foi muito baixo (Quadro 5), sendo sua influência também mínima para a reversão de alvura (BOUCHART et al., 1999).

O gráfico da Figura 28 apresenta os constituintes químicos dos extratos da polpa branqueada pela seqüência AZDP, agrupados de acordo com a classe química. Ao se comparar esses resultados com aqueles mostrados, na Figura 16 (polpa branqueada pela seqüência D(EP)DP), observa-se uma redução no teor de ácidos e álcoois graxos, esteróides, hidrocarbonetos e carboidratos. Já os compostos não-identificados aumentaram, principalmente na polpa branqueada e revertida a úmida (BZU), em comparação com o gráfico da Figura 16 (polpa branqueada pela seqüência D(EP)DP).

Tabela 2 – Constituintes químicos (mg de composto/kg de polpa seca) nos extratos obtidos da polpa Pré-O₂, branqueada (BZ), branqueada revertida a seco (BZS) e branqueada revertida úmida (BZU) da seqüência AZDP.

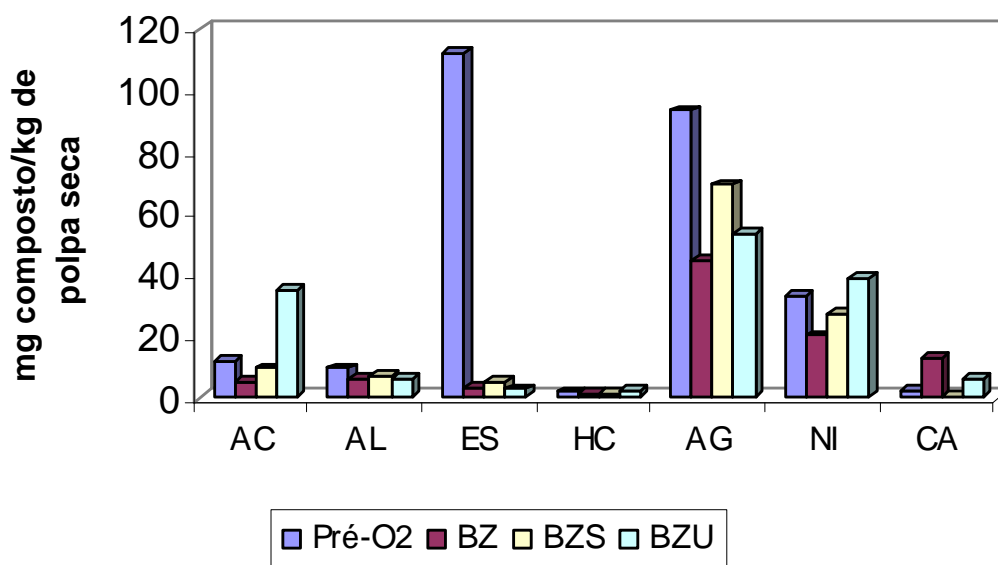
Picos	TR	Identificação	Pré-O ₂			BZ			BZS			BZU		
			DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total
1	7.556	Ácido 4-oxopentanóico					0,24	0,24						
2	7.765	Octan-1-ol							0,13	0,02	0,15	0,14	0,06	0,20
3	7.891	Ácido 2-furanocarboxílico		2,50	2,50	0,05		0,05	0,09	0,04	0,13	2,08	0,54	2,62
4	7.899	3-hidroxipiridina								0,30	0,30			
5	8.165	Ácido oxálico		0,04	0,04				0,07		0,07			
6	8.338	Ácido 2-hidroxi-2-propenoico								0,05	0,05			
7	8.516	Ácido 2-hidroxi-3-butanóico							0,04	0,10	0,14			
8	8.851	Ácido 3-hidroxi-2-propanóico		0,11	0,11	0,09	0,88	0,97	1,31	2,50	3,81	6,79	9,69	16,48
9	9.109	NI					0,30	0,30	0,12	0,10	0,22	0,35		0,35
11	9.630	Monometilfosfato	1,87		1,87									
12	9.745	Ácido 3-hidroxi-2-butanóico											0,08	0,08
13	10.176	NI					2,60	2,60	2,61	2,53	5,14	4,24	9,35	13,59
14	11.217	Ácido 3-metil-3-hidroxi-2-butanóico					0,13	0,13		0,03	0,03			
15	11.770	Ácido benzóico				0,02		0,02						
16	12.354	Dietilenoglicol		0,08	0,08	0,04	0,13	0,17	0,08		0,08	0,55	0,25	0,80
18	13.448	Ácido fosfórico	7,11	0,55	7,66	0,13	0,06	0,19	0,08		0,08		0,09	0,09
19	13.551	NI					0,52	0,52		0,15	0,15			
20	13.714	NI					0,70	0,70	0,32	0,20	0,52	0,39	0,19	0,58
21	14.095	Glicerol	0,67	2,56	3,23	0,21	3,30	3,51	0,61	1,37	1,98	0,46	1,39	1,85
22	14.420	NI								1,86	1,86		0,13	0,13
23	14.515	Ácido butanodióico		0,09	0,09	0,04	0,11	0,15	0,05	0,24	0,29		4,54	4,54
24	15.029	Ácido 3-metil-2-hidroxi-2-pentanóico					1,10	1,10		1,56	1,56			
25	15.384	Ácido 2-hidroxi-2-hexanóico											0,08	0,08
26	15.656	Ácido 2-metil-2,3-diidroxi-2-propanóico											1,36	1,36
27	15.759	2-fenoxietanol										0,26		0,26
28	15.775	Ácido 2,3-diidroxi-2-propanóico		0,09	0,09		0,76	0,76		0,47	0,47		0,03	0,03
29	16.138	Ácido nonanóico							0,15		0,15	0,55		0,55
30	16.492	3,4-diidroxi-2-furanona											0,03	0,03
32	16.914	Ácido metilfosfórico										0,14	0,05	0,19

Picos	TR	Identificação	Pré-O ₂			BZ			BZS			BZU		
			DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total
33	17.286	NI											0,23	0,23
34	17.460	NI											0,33	0,33
35	17.608	Ácido pentanodióico							0,04	0,04			0,05	0,05
36	17.822	<i>trans</i> -cariofileno				0,02		0,02						
37	18.570	4-hidroxifenilático					0,09	0,09						
39	19.333	Ácido 3,4-diidroxibutanóico					2,30	2,30	0,83	2,61	3,44	1,34	6,12	7,46
40	19.350	Ácido decanóico				0,03		0,03						
41	19.571	NI				0,32		0,32						
43	22.020	Ácido 5-hidroxi-2-furóico											0,07	0,07
44	22.390	Carboidrato											0,15	0,15
46	23.088	NI											0,64	0,64
47	23.116	Dodecan-1-ol	0,09		0,09									
48	23.203	NI					0,45	0,45	0,13	0,31	0,44			
49	23.916	Ácido 2-hidroxi-2-pentanodióico	0,48		0,48								0,05	0,05
50	23.922	Hexadecano					0,04	0,04						
51	24.916	NI		0,60	0,60				0,07	0,33	0,40		0,32	0,32
52	25.335	Ácido dodecanóico	0,23	0,14	0,37	0,09		0,09	0,34		0,34	0,35		0,35
53	25.553	Carboidrato		0,06	0,06		0,13	0,13					0,31	0,31
54	25.667	5-hidroxi-2-acetil-4H-piran-4-ona								0,04	0,04			
55	25.913	Ácido pirofosfórico	1,07		1,07									
56	26.070	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico								0,04	0,04		0,16	0,16
57	26.207	Carboidrato		0,06	0,06								0,36	0,36
58	26.560	Ácido Octanodióico							0,15	0,07	0,22	0,11	0,18	0,29
59	26.802	Heptadecano	0,12		0,12									
60	27.023	Carboidrato											0,36	0,36
62	27.939	Carboidrato		0,68	0,68		2,81	2,81						
63	28.005	Carboidrato											1,07	1,07
65	28.289	Ácido vanílico											0,13	0,13
66	28.708	Tetradecan-1-ol							0,05		0,05			
67	28.727	NI								0,27	0,27			
68	28.817	Carboidrato					2,74	2,74					0,98	0,98
69	29.292	Ácido nonanodióico	0,11		0,11	0,16		0,16	0,26	0,17	0,43	0,16	0,22	0,38

Picos	TR	Identificação	Pré-O ₂			BZ			BZS			BZU		
			DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total
70	29.524	Carboidrato		0,90	0,90		2,93	2,93					0,60	0,60
71	29.550	Octadecano										0,10		0,10
73	30.744	Ácido tetradecanóico	0,82	0,19	1,01	0,35	0,31	0,66	1,88	0,39	2,27	1,71	0,28	1,99
74	31.196	Carboidrato					0,24	0,24	0,51		0,51		0,74	0,74
75	31.942	2-feniltridecano					0,07	0,07						
76	32.144	Nonadecano					0,09	0,09				0,22		0,22
77	32.199	NI								0,50	0,50		0,57	0,57
78	32.300	Antraquinona	13,86	2,76	16,62	0,21		0,21						
79	32.729	Carboidrato					0,88	0,88					0,32	0,32
80	33.089	Carboidrato		0,10	0,10		0,41	0,41					0,17	0,17
81	33.268	Ácido pentadecanóico	0,50	0,06	0,56	0,18	0,16	0,34	1,24	0,26	1,50	1,20	0,21	1,41
83	33.820	Hexadecan-1-ol	0,29		0,29		0,08	0,08	0,25	0,22	0,47	0,43	0,21	0,64
84	34.378	Ácido 2-hidroxiexadecanóico								0,10	0,10			
85	34.500	Carboidrato					0,79	0,79					0,18	0,18
86	34.659	Icosano		0,05	0,05	0,05		0,05	0,08	0,07	0,15	0,25		0,25
87	34.706	Carboidrato					0,71	0,71					0,48	0,48
88	34.833	Heptadecan-1-ol				0,04		0,04						
89	34.951	Ácido hexadec-9-enóico	0,62	0,06	0,68	0,27	0,12	0,39	2,17	0,05	2,22	2,64	0,44	3,08
90	34.959	Ácido (E) hexadec-9-enóico								0,49	0,49			
92	35.720	Ácido hexadecanóico	6,78	1,78	8,56	3,29	2,17	5,46	8,38	2,14	10,52	7,44	1,44	8,88
93	37.044	Henicosano		0,03	0,03	0,05	0,06	0,11	0,05	0,04	0,09	0,24	0,08	0,32
95	37.998	Ácido heptadecanóico	0,47	0,04	0,51	0,14	0,14	0,28	1,14	0,51	1,65	0,81	0,12	0,93
96	38.487	Octadecan -1-ol	1,40	0,11	1,51	0,15	0,17	0,32	0,83	1,81	2,64	0,82	0,46	1,28
97	39.300	Docosano		0,10	0,10									
98	39.326	Ácido octadeca-9,12-dienóico	1,35	0,86	2,20	0,71	0,76	1,47	0,31	0,73	1,04	0,68	0,61	1,29
99	39.526	Ácido (E) octadeca-9,12-dienóico	4,57	0,17	4,74	2,07	0,54	2,61	0,92	2,18	3,10			
100	39.695	Ácido octadec-9-enóico	2,36	0,87	3,23	1,04		1,04	6,02	0,43	6,45	3,35	0,12	3,47
101	39.842	Ácido (E) octadec-9-enóico	0,14	0,03	0,17				0,57		0,57	0,46		0,46
102	40.239	Ácido octadecanóico	6,80	1,98	8,78	3,92	1,56	5,48	6,60	2,74	9,34	4,78	0,74	5,52
103	41.531	Tricosano	0,18	0,07	0,25	0,13	0,07	0,20	0,10	0,06	0,16	0,12	0,03	0,15
104	42.635	Ácido nonadecanóico	1,48	0,57	2,05	0,27		0,27	0,43		0,43	0,59		0,59
105	42.642	NI				0,29	0,22	0,51				0,56	0,17	0,73

Picos	TR	Identificação	Pré-O ₂			BZ			BZS			BZU		
			DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total
106	42.761	Icosan-1-ol		0,12	0,12	0,39	0,34	0,73	0,15	0,27	0,42		0,13	0,13
107	43.216	Ácido icosa-11,14-dienóico							0,25		0,25			
108	44.408	Ácido icosanóico	2,03	0,21	2,24	1,41	0,37	1,78	2,15	0,65	2,80	2,57	0,30	2,87
109	44.820	NI										3,95	0,11	4,06
111	46.380	Ácido henicosanóico	0,76		0,76	0,95	0,38	1,33	1,11	0,39	1,50	0,90	0,22	1,12
113	46.753	Docosan-1-ol	0,42	0,04	0,46	0,28	0,19	0,47	0,18	0,15	0,33		0,10	0,10
115	47.604	Hexacosano	0,36	0,06	0,42	0,31	0,06	0,37						
116	47.606	Ácido 2,3-diidroxiexadecanóico							0,91		0,91		0,18	0,18
117	47.618	Monopalmitina								0,77	0,77	1,63		1,63
118	48.290	Ácido docosanóico	3,18	0,34	3,52	2,23	0,70	2,93	2,55	0,69	3,24	1,99	0,41	2,40
119	49.310	Carboidrato		0,10	0,10		0,70	0,70					0,05	0,05
120	49.477	Heptacosano	0,32	0,09	0,41	0,26		0,26	0,09		0,09	0,26		0,26
121	50.033	NI										1,23	0,05	1,28
122	50.126	Ácido tricosanóico	1,89	0,18	2,07	2,38	0,67	3,05	2,57	0,57	3,14	3,38	0,41	3,79
124	50.455	Tetracosan-1-ol	0,98		0,98	0,23	0,09	0,32	0,25	0,07	0,32		0,04	0,04
125	51.292	Ácido 2-hidroxicicosanóico	1,23	0,50	1,73					0,47	0,47			
126	51.301	NI										2,13		2,13
127	51.427	Esqualeno	0,27	0,04	0,31	0,16	0,04	0,20	0,38	0,15	0,53	0,66	0,05	0,71
128	51.930	Ácido tetracosanóico	8,19	0,78	8,97	3,99	1,22	5,21	4,03	0,95	4,98	3,31	0,55	3,86
130	52.950	Ácido 2-hidroxitricosanóico	0,33	0,30	0,63					0,23	0,23		0,07	0,07
131	53.625	Ácido pentacosanóico	1,74	0,14	1,88	1,18	0,38	1,56	1,27	0,24	1,51	1,01	0,17	1,18
132	53.915	Hexacosan-1-ol	1,10		1,10	0,24	0,06	0,30	0,32	0,09	0,41	0,28		0,28
133	54.453	Ácido 22-hidroxidocosanóico	0,92		0,92		0,15	0,15	0,22		0,22	0,24	0,04	0,28
134	54.607	Ácido 2-hidroxitetraicosanóico	0,78	0,86	1,64		0,12	0,12	0,34	0,29	0,63	0,43	0,08	0,51
135	55.329	Ácido hexacosanóico	12,18	0,99	13,17	5,06	1,36	6,42	4,86	1,16	6,02	4,12	0,55	4,67
136	55.726	heptacosan-1-ol	0,57		0,57									
137	56.091	Ácido 23-hidroxitricosanóico							0,18		0,18			
138	56.191	Ácido 2-hidroxipentacosanóico		0,24	0,24				0,14	0,09	0,23			
139	56.954	Ácido heptacosanóico				0,27	0,08	0,35	0,39		0,39	0,28	0,04	0,32
140	57.226	Octacosan-1-ol	0,99		0,99	0,22	0,07	0,29	0,44		0,44	0,35		0,35
141	57.833	Ácido 24-hidroxitetraicosanóico	7,90	0,74	8,64	1,49	0,77	2,26	2,16	0,60	2,76	2,63	0,23	2,86
142	57.908	Ácido 2-hidroxiexacosanóico		0,12	0,12						0,00	0,24		0,24

Picos	TR	Identificação	Pré-O ₂			BZ			BZS			BZU		
			DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total
143	58.897	Ácido octacosanóico	4,33	0,30	4,63	2,00	0,46	2,46	2,03	0,38	2,41	1,79	0,21	2,00
144	59.075	Campesterol	1,14		1,14									
145	59.458	Ácido 25-hidroxipentacosanóico							0,20		0,20	0,31		0,31
156	60.600	Estigmastan-7-ona				0,11		0,11	0,31	0,21	0,52		0,12	0,12
147	61.368	β-sitosterol	93,22	1,91	95,13	0,81	0,32	1,13	0,78	0,38	1,16	0,57	0,21	0,78
148	61.551	β-sitostanol	14,77	0,34	15,11	1,51	0,54	2,05	1,96	0,82	2,78	1,22	0,39	1,61
149	61.721	Estigmasta-3,5-dien-7-ona	1,00		1,00	0,21		0,21	0,34	0,22	0,56		0,07	0,07
150	62.200	Ácido 26-hidroxiexacosanóico	8,76	0,56	9,32	2,51	0,91	3,42	2,44	0,69	3,13	2,97	0,27	3,24
151	64.133	NI								0,30	0,30		0,18	0,18
152	64.557	NI								0,33	0,33	0,27	0,25	0,51
Total identificados			222,70	26,65	249,35	41,95	37,27	79,22	68,72	32,39	101,11	69,91	40,53	110,44
Total não identificados			28,46	4,41	32,87	6,90	13,17	20,07	9,42	17,95	27,37	16,77	22,09	38,86

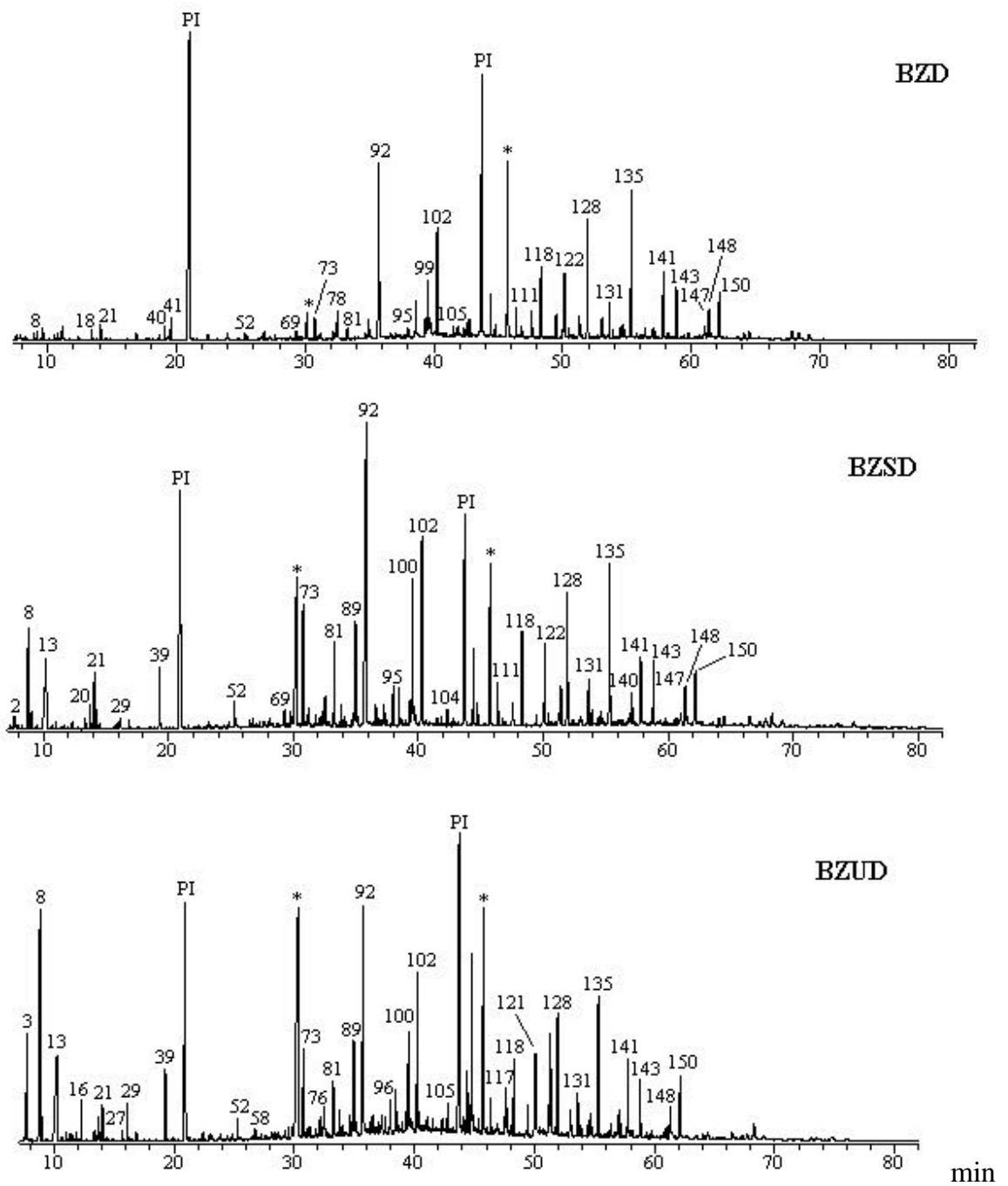


BB = branqueada; BBS = branqueada e revertida a seco; BBU = branqueada e revertida úmida.

Figura 28 – Classes de constituintes químicos totais identificados nos extratos (DCM e acetona) da polpa B (AC = ácidos carboxílicos de massa molecular baixa, AL = álcoois, ES = esteróides, HC = hidrocarbonetos, AG = ácidos graxos, NI = compostos não-identificados, CA = carboidratos).

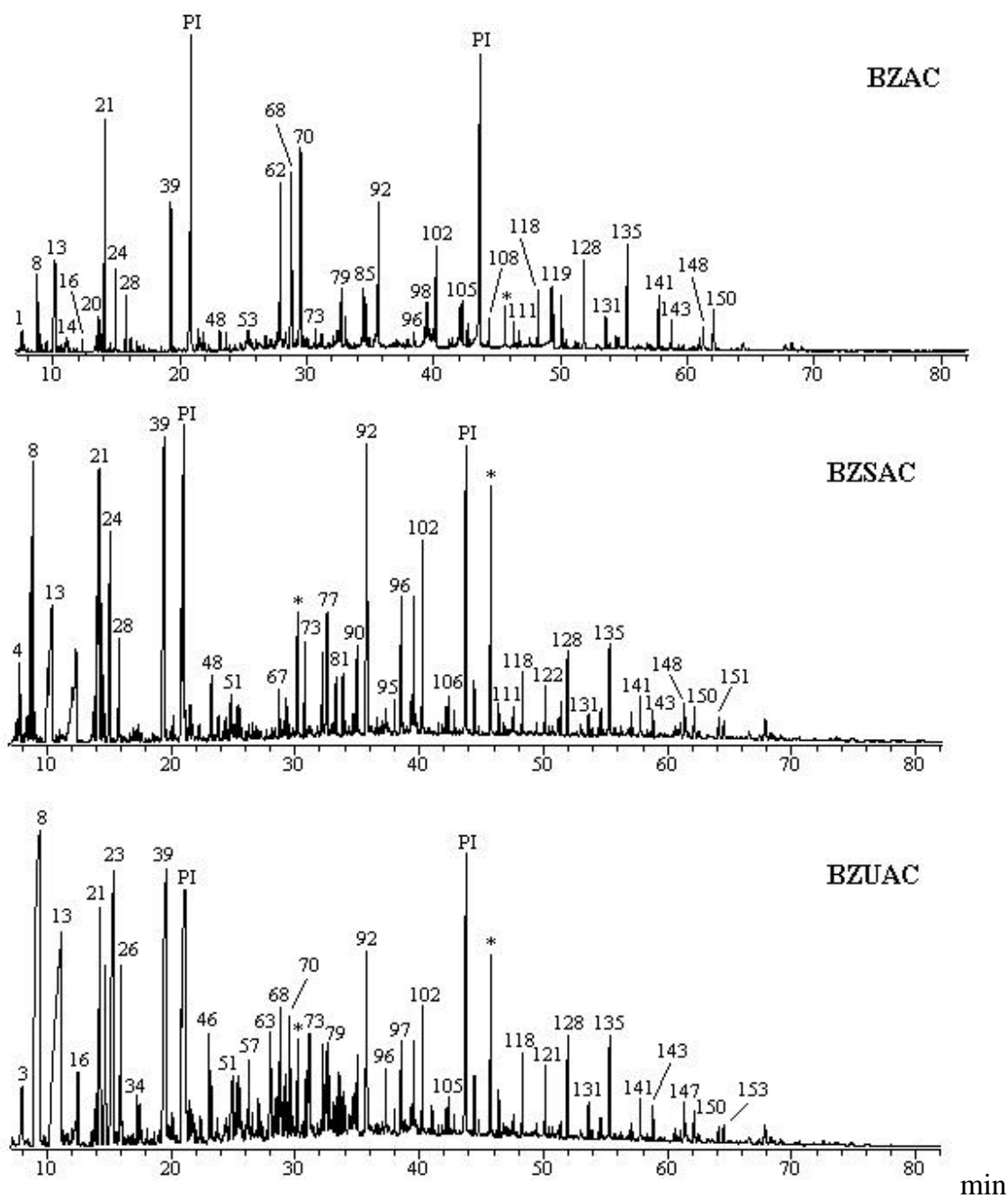
Os compostos não-identificados, nesta seqüência de branqueamento, listados na Tabela 2, totalizam 19, sendo os compostos 9, 13, 20, 51, 67, 77 não-identificados, também estão presentes na seqüência D(EP)DP. O teor de compostos não-identificados na polpa branqueada e revertida úmida (BZU) é 38,86 mg/kg de polpa seca; enquanto na polpa branqueada e revertida úmida (BBU) pela seqüência D(EP)DP, é de 40,29 mg/kg de polpa seca. Apesar de ter aumentado os compostos não-identificados na seqüência AZDP, esta polpa apresentou maior estabilidade de alvura.

A discussão sobre a identificação dos compostos da Tabela 2 será feita por classe, e os cromatogramas dos extratos das polpas estão apresentados nas Figuras 29 e 30.



* Ftalato

Figura 29 – Cromatogramas dos íons totais dos extratos em DCM das polpas branqueada AZDP (**BZD**); branqueada AZDP e revertida a seco (**BZSD**); branqueada AZDP e revertida úmida (**BZUD**).



* Ftalato

Figura 30 – Cromatogramas dos íons totais dos extratos em Acetona das polpas branqueada AZDP (**BZAC**); branqueada AZDP e revertida a seco (**BZSAC**); branqueada AZDP e revertida úmida (**BZUAC**).

- *Ácidos Carboxílicos*

Os ácidos graxos saturados, insaturados, α - e ω -hidroxilados são a maioria dos compostos identificados e estão em maior quantidade, sendo que os ácidos tetradecanóico (73), pentadecanóico (81), hexadec-9-enóico (89), hexadecanóico (92), octadec-9-enóico (100), octadecanóico (102) e icosanóico (108), aumentaram sua massa após a reversão de alvura nos dois métodos utilizados em relação à polpa branqueada. Após a reversão úmida, alguns ácidos graxos sofreram uma redução no seu teor, em relação à polpa branqueada (Tabela 2).

Os ácidos carboxílicos de baixa massa molecular também aumentaram o seu teor após a reversão, principalmente na polpa revertida úmida. O aumento desses ácidos após a reversão está relacionado com a degradação dos carboidratos durante a reversão. Os ácidos mais abundantes, após a reversão, foram o 3-hidroxiopropanóico (8) e o 3,4-diidroxiбутанóico (39).

- *Álcoois*

Nesta seqüência de branqueamento, foram identificados 15 álcoois, sendo 11 álcoois graxos (Tabela 2). Dos álcoois graxos presentes, o octadecan-1-ol (96) é o componente encontrado em maior quantidade após a reversão. O octan-1-ol (2), apesar de não ter sido identificado nas polpas Pré-O₂ e branqueada, foi identificado nas polpas revertidas (Tabela 2). Nos extratos das polpas branqueadas e revertidas, os álcoois apresentaram uma pequena variação no seu teor, como mostra o gráfico da Figura 28.

- *Esteróides*

Na polpa pré-O₂, esta classe de compostos está em maior teor em relação às outras. No final do branqueamento observou-se uma redução de aproximadamente 97 % (Figura 28). Nas polpas branqueada e revertidas, o composto majoritário dessa classe é o β-sitostanol (148), conforme observa-se na Tabela 2. É desconhecida a influência dos esteróides sobre a reversão de alvura, sendo relatada na Literatura a influência dos esteróides no processo de formação do *pitch*.

- *Hidrocarbonetos*

Os hidrocarbonetos são a classe de menor teor. Alguns compostos foram detectados em quantidades muito pequenas (Figura 28). Dos hidrocarbonetos identificados, o componente em maior proporção é o esqualeno (127) que foi detectado em todos os extratos.

- *Carboidratos*

O teor de carboidratos parcialmente identificados na seqüência de branqueamento AZDP foi menor em relação à seqüência D(EP)DP. No gráfico da Figura 28, observa-se que no final do branqueamento o teor de carboidratos aumenta 85 %, em relação à polpa Pré-O₂. Após a reversão, também se observa uma redução dos carboidratos, principalmente, na polpa que foi revertida a seco, em que a degradação dos carboidratos é maior.

Dos compostos formados pela oxidação dos carboidratos, alguns são ácidos poli-hidroxiados de baixa massa molecular, onde alguns foram identificados (Tabela 2). A oxidação dos carboidratos contribui para a instabilidade de alvura, juntamente

com outros fatores, pois na polpa branqueada e revertida úmida o teor de carboidratos é maior, e apresentou maior reversão de alvura para as duas seqüências de branqueamento da polpa B (Figura 31).

4.1.6 Comparação entre as seqüências de branqueamento D(EP)DP e AZDP.

Comparando os valores de reversão de alvura das duas seqüências de branqueamento (Figura 31), observa-se que a seqüência de branqueamento com ozônio apresentou nível mais alto de estabilidade de alvura em relação à seqüência D(EP)DP.

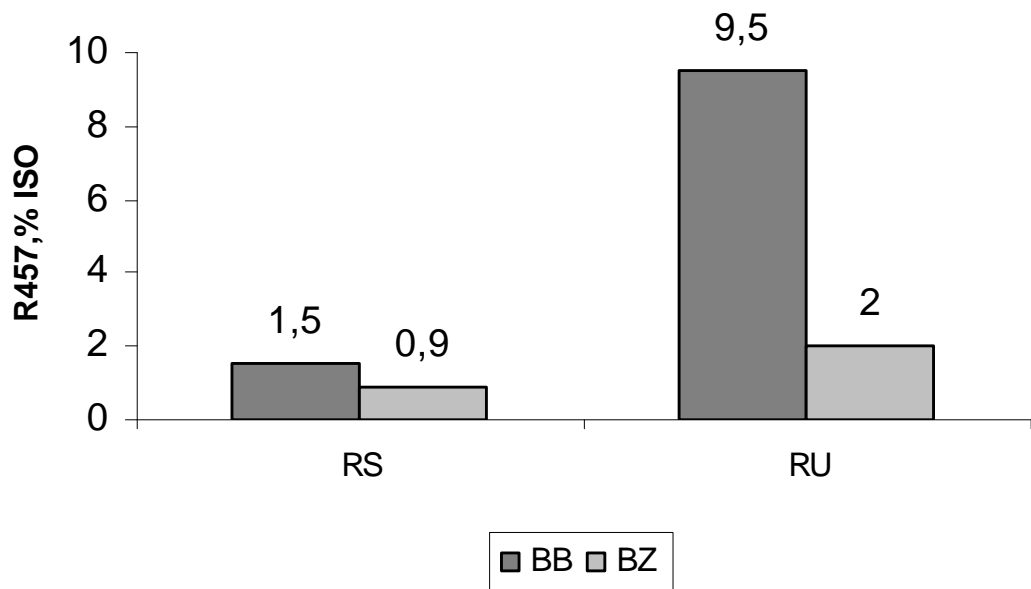


Figura 31 – Reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências D(EP)DP (BB) e AZDP (BZ) (RS = Reversão a seco, RU = Reversão úmida).

Na reversão úmida (64h, 70 ± 3 °C, 0% U.R.), observou-se maior instabilidade de alvura em relação à reversão seca (4h, 105 ± 3 °C 92% U.R.). Apesar da temperatura ser bem menor no caso da reversão úmida (70 °C), a influência da umidade sobre a reversão foi determinante, pois a polpa revertida pelos dois métodos é a mesma.

A viscosidade final da polpa branqueada pela seqüência AZDP foi menor em relação à seqüência D(EP)DP. A diminuição de viscosidade, provavelmente, ocorre durante o estágio de ozônio, porque as reações entre o ozônio e os carboidratos envolvem a oxidação dos grupos terminais redutores a grupos carboxílicos (COOH), oxidação de grupos alcoólicos a grupos carbonilas, clivagem de ligações glucosídicas por meio de inserção 1,3-dipolar, com formação de lactonas. Todas essas reações reduzem o grau de polimerização dos carboidratos da polpa, diminuindo a viscosidade da mesma (SILVA, 1996a).

O teor de metais nas polpas branqueadas pelas seqüências D(EP)DP e AZDP não variou muito. Dentre os metais presentes, o ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e o cobre têm sido descritos como os metais que mais afetam a estabilidade de alvura das polpas Kraft (JANSON e FORSSK? HL, 1989). O teor residual de ferro nas polpas branqueadas foi de 11,61 e 11,15 ppm, respectivamente para as seqüências D(EP)DP e AZDP. Neste estudo, possivelmente há uma correlação significativa entre o teor residual de ferro nas polpas branqueadas com a reversão de alvura, principalmente nas polpas com reversão úmida, onde a alta umidade pode favorecer a complexação do ferro com a molécula de celulose (GELLERSTED e DAHLLMAN, 2003).

Dois fatores que também influenciam na reversão de alvura são os teores de lignina residuais e ácidos hexenurônicos (AHex's). Entretanto, os valores encontrados de lignina residuais e ácidos hexenurônicos nas duas seqüências de branqueamento (Apêndice A) apresentaram níveis aceitáveis para correlacionar

diretamente com a reversão (COLODETTE et al.,2003; EIRAS et al.,2003; e IKEDA e OHI, 2003).

4.2. Estudo da polpa V

4.2.1 Análise química

Os rendimentos das extrações da polpa V estão nos Quadros 6 e 7. Fazendo-se a comparação entre as polpas, observa-se que o extrato Pré-O₂ da polpa V teve um aumento de 36,36 % em relação à polpa B (Quadros 4 e 5). No extrato da polpa V branqueada (VB), também houve aumento de 25% comparado com a polpa B branqueada (BB). Na polpa V branqueada e revertida a seco (VBS), foi observada redução de 15,33% em relação à polpa B branqueada revertida a seco (BBS). Na polpa V branqueada e revertida a úmida (VBU), também houve uma redução de 19,81% em relação à polpa B branqueada e revertida a úmida (BBU).

Comparando as duas polpas obtidas pela seqüência AZDP, observa-se a redução de 11% no extrato da polpa branqueada (VZ), em relação ao extrato da polpa branqueada (BZ). As polpas revertidas (VZS) e (VZU) apresentaram aumentos de 59,53% e 67,83% dos extratos, respectivamente, em relação às polpas revertidas (BZS) e (BZU). O grande aumento dos extratos das polpas revertidas (VZS) e (VZU) pode ser atrelado aos carboidratos e compostos derivados de carboidratos, que será comentado com mais detalhe a seguir, na identificação dos extratos das polpas.

Quadro 6 - Extratos da polpa V (mg/g de polpa) obtidos pela seqüência D(EP)DP

Amostras	DCM	Acetona	Total
Pré-O ₂	28,75	22,95	51,7
VB	15,25	11,9	27,15
VBS	10,55	11,25	21,8
VBU	12,05	9,4	21,45

VB: Polpa V branqueada pela seqüência D(EP)DP.

VBS: Polpa V branqueada pela seqüência D(EP)DP e revertida a seco.

VBU: Polpa V branqueada pela seqüência D(EP)DP e revertida úmida.

Quadro 7 - Extratos da polpa V (mg/g de polpa) obtidos pela seqüência AZDP

Amostras	DCM	Acetona	Total
Pré-O ₂	28,75	22,95	51,7
VZ	8,7	7	15,7
VZS	6,05	11,1	17,15
VZU	14,1	12,25	26,35

VZ: Polpa V branqueada pela seqüência AZDP.

VZS: Polpa V branqueada pela seqüência AZDP e revertida a seco.

VZU: Polpa V branqueada pela seqüência AZDP e revertida úmida.

4.2.2 Análise por espectroscopia no infravermelho (IV) da polpa branqueada pela seqüência D(EP)DP

As Figuras 32A, 33A, 33B e 33C apresentam espectros no infravermelho bastante semelhantes, para os extratos da polpa V em DCM. Observa-se nesses espectros uma banda larga que se estende de 2500 – 3500 cm⁻¹, correspondente ao estiramento de OH, característico da presença de ácidos e álcoois graxos. As bandas de absorções em 1712 cm⁻¹ e 1732 cm⁻¹, são relativas ao estiramento da ligação C=O de carbonila de ácidos carboxílicos e ésteres, respectivamente. Em alguns espectros, essas bandas estão sobrepostas, sendo que uma delas aparece como uma pequena inflexão.

As absorções em 2954, 2921 e 2848 cm^{-1} referentes aos estiramentos de ligações C–H, sugerem a presença de compostos alifáticos. Observa-se nos espectros a presença de uma banda de absorção em 791 cm^{-1} , devido à deformação angular do grupo $[\text{CH}_2]_n$ (onde $n > 4$), que indica a presença de compostos de cadeia longa de natureza alifática (Figuras 32A, 33A, 33B e 33C). Essas absorções são típicas de compostos orgânicos.

Nas Figuras 32B, 34A, 34B e 34C, tem-se os espectros no infravermelho dos extratos em acetona da polpa V. As principais bandas de absorção observadas são: 3362 – 3415 cm^{-1} , relativa ao estiramento da ligação O–H, absorção bastante intensa (Figuras 32B, 34A, 34B e 34C), que sugere a presença de outros compostos poliidroxilados, além de ácidos e álcoois; 1715 cm^{-1} , característica de estiramento de ligação C=O de ácido carboxílico; 2953 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} , indicam a presença de compostos alifáticos; 1643 cm^{-1} , referente à deformação angular da ligação O–H, típica de celulose e derivados de celulose; e várias bandas de 1000 a 1300 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da ligação C–O de carboidratos.

A partir dessas análises, pode-se concluir que os extratos em acetona contêm carboidratos, ácidos graxos, álcoois etc. A espectroscopia, no infravermelho, não fornece informação sobre o número de compostos orgânicos presentes em uma determinada amostra, e nem informa sobre o teor e a origem dos mesmos. No caso dos extratos de polpa celulósica, essa técnica apenas auxilia para análise detalhada da amostra por meio da técnica de cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas, para que se possa identificar a composição química do extrato.

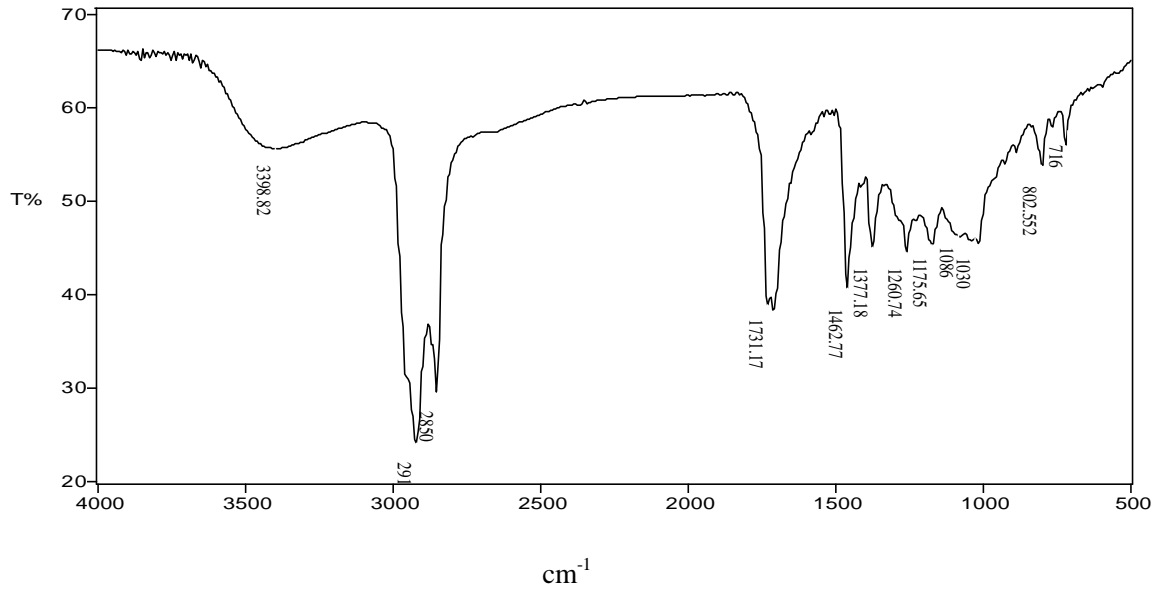
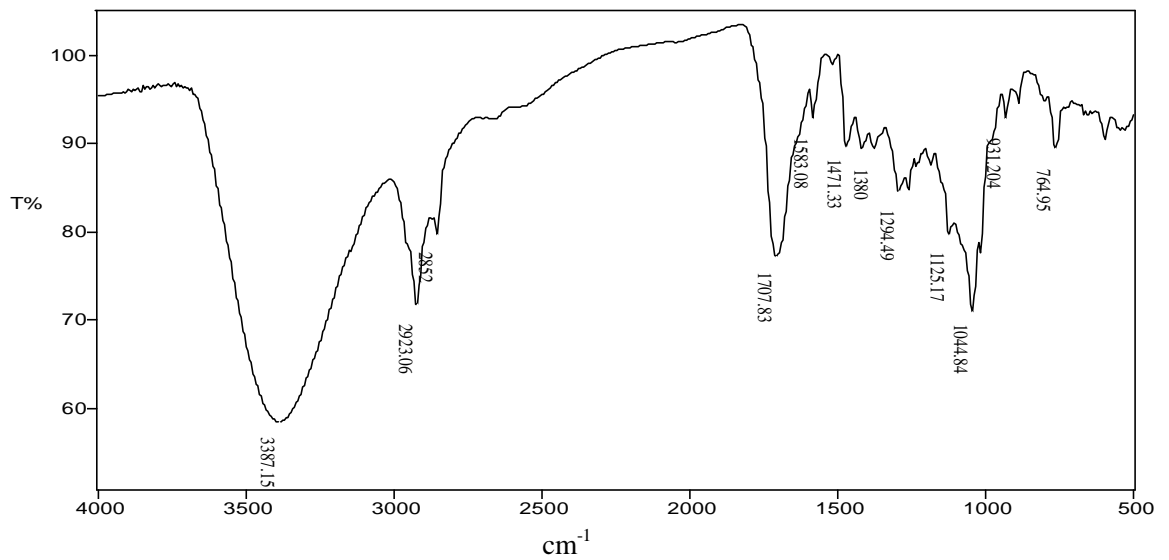
A**B**

Figura 32 – Espectros no Infravermelho: **A** – extrato da polpa Pré-O₂ em DCM; **B** - extrato da polpa Pré-O₂ em Acetona.

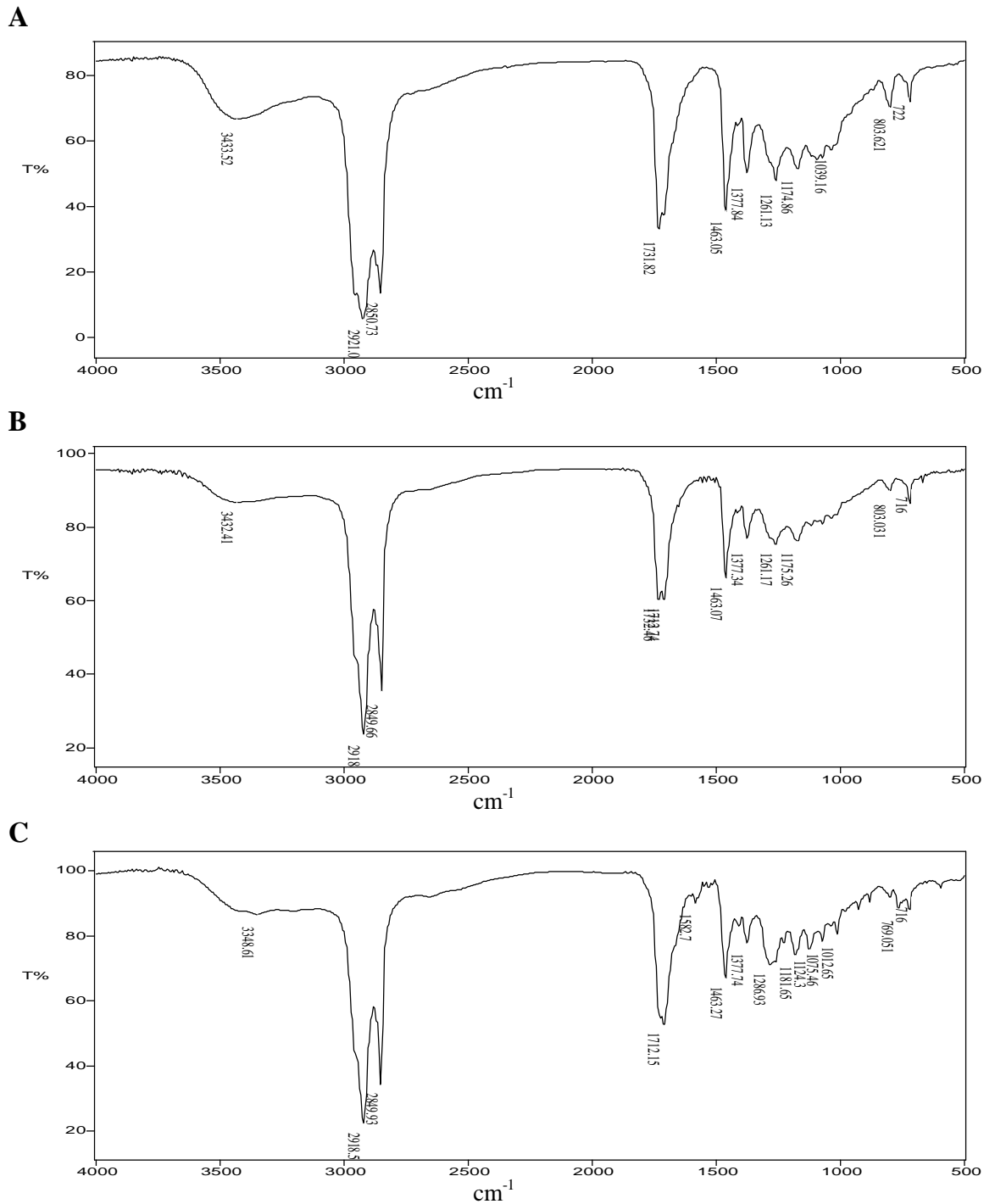


Figura 33 – Espectros no Infravermelho: **A** – extrato da polpa branqueada D(EP)DP (VB) em DCM; **B** – extrato da polpa branqueada D(EP)DP (VBS) revertida a seco em DCM; **C** - extrato da polpa branqueada D(EP)DP (VBU) revertida úmida em DCM.

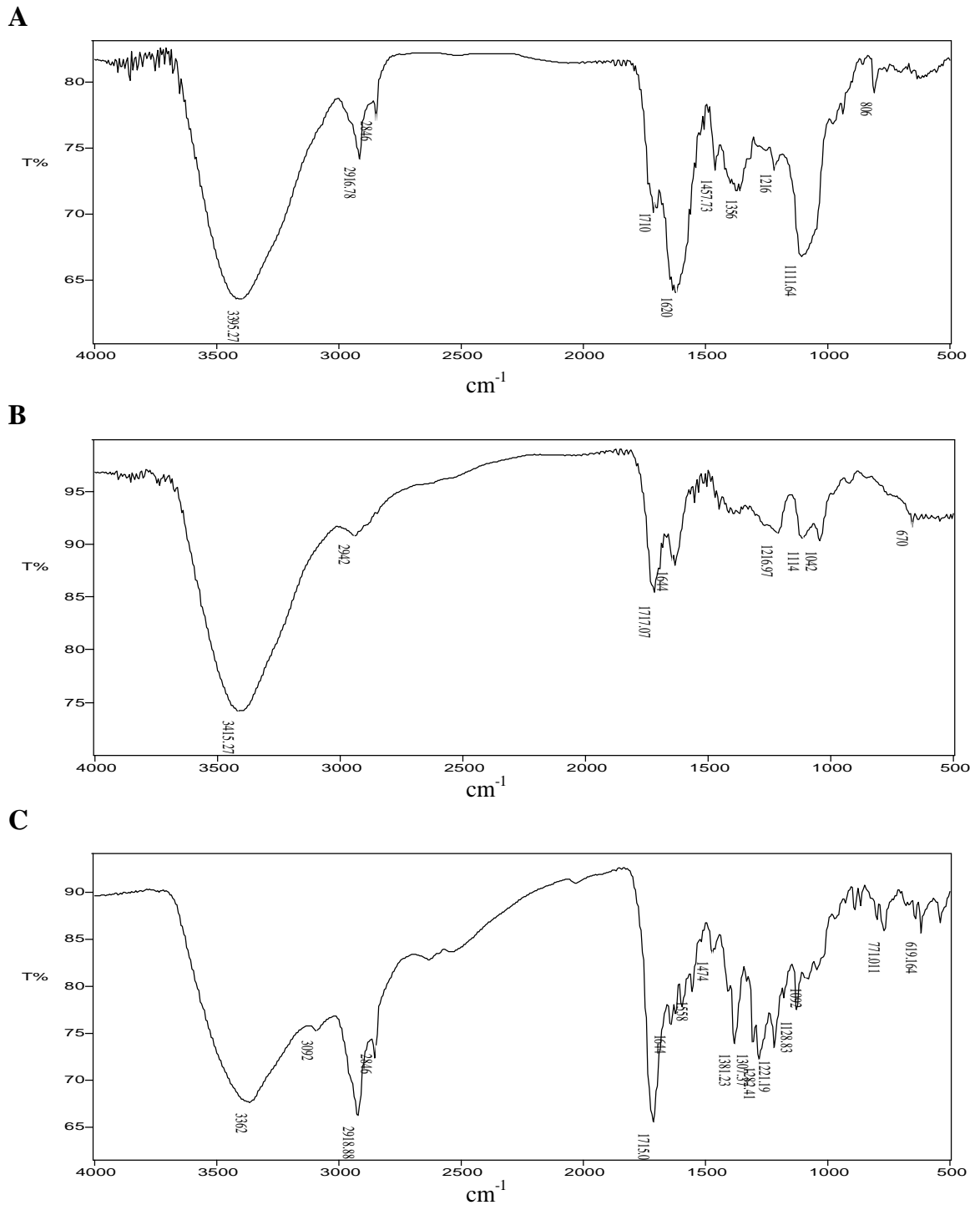


Figura 34 – Espectros no Infravermelho: **A** – extrato da polpa branqueada D(EP)DP (VB) em Acetona; **B** – extrato da polpa branqueada D(EP)DP (VBS) revertida a seco em Acetona; **C** - extrato da polpa branqueada D(EP)DP (VBU) revertida úmida em Acetona.

4.2.3 Análise dos extratos da polpa branqueada pela seqüência D(EP)DP por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas – CG-EM

Os compostos identificados na polpa Pré-O₂, branqueada pela seqüência D(EP)DP e revertida a seco e úmida estão listados na Tabela 3. Esses compostos foram agrupados de acordo com a classe química pertencente (Figura 35), onde é possível observar as quantidades dos compostos em mg/kg de polpa seca obtidos dos extratos em diclorometano e acetona.

Foi observada, no extrato da polpa Pré-O₂, a presença predominante dos carboidratos, superior a 23,26 % do teor dos esteróides, e que representam geralmente a classe em maior teor nesta etapa (BARROS, 2003). Nos extratos seguintes, os teores de carboidratos e esteróides reduzem bastante em relação ao extrato Pré-O₂ (Figura 35).

Os ácidos carboxílicos são a maioria dos compostos presentes na Tabela 3, e estão divididos em duas classes: ácidos carboxílicos de baixa massa molecular e ácidos graxos, incluindo os α - e ω -hidroxilados (Figura 35). Observa-se que os ácidos graxos estão presentes em altos teores em todos os extratos das polpas. Em estudo recente, BARROS (2003) relata que compostos de cadeia longa, como álcoois alifáticos e ácidos graxos saturados, podem ser estáveis durante o branqueamento, no qual observa-se uma pequena redução no seu teor, na polpa branqueada.

Tabela 3 – Constituintes químicos (mg de composto/kg de polpa seca) nos extratos obtidos da polpa Pré-O₂, branqueada (VB), branqueada revertida a seco (VBS) e branqueada revertida úmida (VBU) da seqüência D(EP)DP.

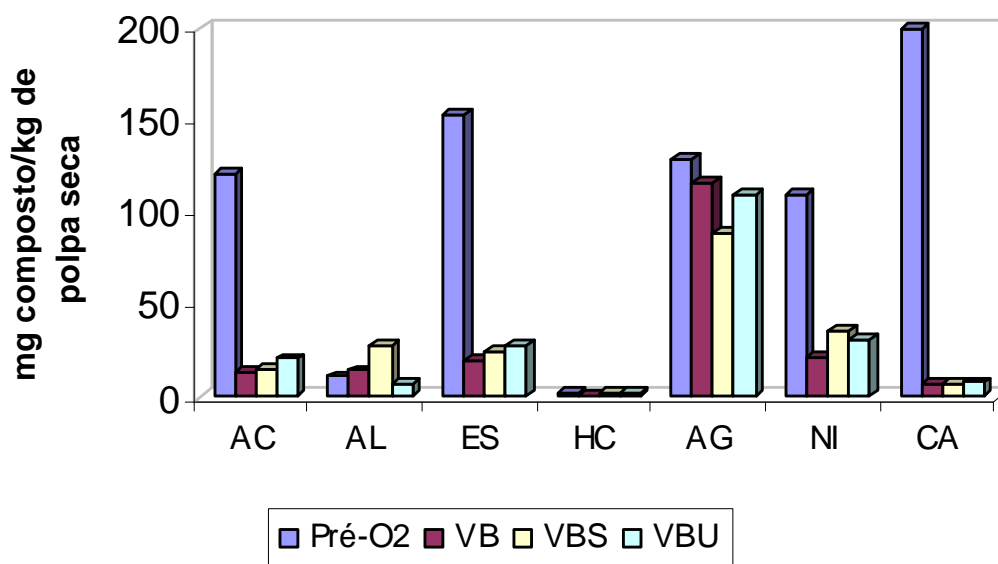
Picos	TR	Identificação	Pré-O ₂			VB			VBS			VBU		
			DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total
1	7.588	Ácido 4-oxopentanóico							0,09	0,09				
2	7.657	Octan-1-ol	3,56	2,19	5,75	1,23	0,83	2,06	1,21	1,00	2,21			
3	7.806	Ácido 2-furanocarboxílico	10,44	92,72	103,16		0,84	0,84	0,77	1,45	2,22	8,81	1,16	9,97
4	7.963	3-hidroxipiridina							0,26	0,96	1,22		0,07	0,07
5	8.058	Ácido Oxálico	0,32		0,32		0,15	0,15		0,26	0,26			
6	8.766	Ácido 3-hidroxiopropanóico	0,31	0,63	0,94		0,34	0,34	0,33	1,50	1,83	1,38	1,60	2,98
7	9.063	NI	0,76	0,69	1,45	0,45	0,32	0,77	0,34	0,36	0,70	0,26	0,20	0,46
8	9.582	Monometilfosfato				0,83		0,83						
9	10.088	NI							0,16	1,00	1,16	0,36	0,49	0,85
10	11.019	NI	0,31		0,31	0,20	0,11	0,31	0,16	0,14	0,30	0,13		0,13
12	12.361	Dietilenoglicol		0,12	0,12		0,07	0,07	0,06	0,11	0,17	0,29	0,08	0,37
13	12.768	Ácido octanóico	0,13		0,13									
14	13.357	Ácido fosfórico	0,11	0,35	0,46	1,08	0,49	1,57		0,27	0,27	0,89	0,13	1,02
15	13.967	Ácido but-2-enodióico	0,14	0,61	0,75								0,18	0,18
16	14.073	Glicerol	1,24	4,72	5,96	0,58	7,94	8,52		21,94	21,94	0,24	1,00	1,24
17	14.486	Ácido butanodióico	0,25	0,65	0,90		0,34	0,34	0,07	0,64	0,71	0,13	1,32	1,45
18	14.976	Ácido 3-metil-2-hidroxipentanóico		0,41	0,41		0,24	0,24		0,60	0,60		0,31	0,31
19	15.401	NI	0,60		0,60	0,29		0,29					0,66	0,66
20	15.726	NI		29,27	29,27									
21	15.776	2-fenoxietanol										0,18		0,18
22	15.855	Ácido 2,3-diidroxiopropanóico		2,55	2,55		0,64	0,64		1,21	1,21		1,10	1,10
23	16.120	Ácido nonanóico	0,16		0,16				0,14		0,14	0,38		0,38
24	16.891	Ácido metilfosfórico	0,32	0,31	0,63	0,18	0,11	0,29	0,08	0,24	0,32	0,13	0,09	0,22
25	17.600	Ácido pentanodióico											0,04	0,04
27	19.280	Ácido 3,4-diidroxiбутанóico					0,61	0,61	0,07	0,92	0,99	0,11	0,36	0,47
28	19.339	Ácido decanóico	0,12		0,12	0,09		0,09	0,12		0,12	0,09		0,09
29	19.873	1-fenilpentano-2,4-diona								0,32	0,32			
30	21.073	NI		12,91	12,91					0,31	0,31			
			Pré-O ₂			VB			VBS			VBU		

Picos	TR	Identificação	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total
32	22.339	Carboidrato					0,49	0,49						
34	23.537	Ácido 2-hidroxipentanodióico											0,16	0,16
35	24.479	NI	0,56	11,43	11,99					4,36	4,36	0,10		0,10
36	24.597	Ácido arabinônico											0,05	0,05
38	25.305	Trietanolamina					0,35	0,35		0,27	0,27			
39	25.314	Ácido dodecanóico	0,33		0,33	0,34		0,34	0,32		0,32	0,22		0,22
40	25.375	Carboidrato		4,28	4,28								0,23	0,23
41	25.494	Carboidrato		9,03	9,03		0,23	0,23					0,25	0,25
42	25.711	Carboidrato		8,69	8,69		0,11	0,11					0,13	0,13
43	25.835	Carboidrato		10,08	10,08									
45	26.111	Carboidrato		8,64	8,64									
46	26.278	Carboidrato		8,75	8,75									
47	26.400	Carboidrato		0,68	0,68									
48	26.450	NI								11,48	11,48		8,95	8,95
49	26.544	Ácido octanodióico	0,66		0,66	0,32	0,30	0,62	0,35	0,51	0,86	0,28		0,28
50	26.971	Carboidrato	0,33	7,20	7,52								0,39	0,39
52	27.482	Ácido 2,5-furanodicarboxílico		0,98	0,98		3,83	3,83					0,26	0,26
53	27.699	NI								0,80	0,80			
54	27.924	Carboidrato	0,96		0,96		1,42	1,42					1,03	1,03
55	28.125	Ácido tridecanóico										0,11		0,11
56	28.192	Carboidrato		49,45	49,45									
57	28.270	ácido vanílico								0,64	0,64			
59	28.782	Carboidrato					0,58	0,58						
61	29.288	Ácido nonanodióico	2,37		2,37	1,19	0,70	1,89	0,96	1,34	2,30	0,76		0,76
62	29.370	NI											1,97	1,97
63	29.509	Carboidrato	1,14	51,57	52,71		1,73	1,73		0,27	0,27		0,73	0,73
65	30.720	Ácido tetradecanóico	1,19	0,85	2,04	1,30	0,13	1,43	1,64	0,86	2,50	1,09	0,13	1,22
66	31.053	Ácido 2-cetoglucônico								0,29	0,29		0,13	0,13
67	31.232	Carboidrato		1,85	1,85					2,27	2,27			
68	31.255	Ácido glucurônico											0,39	0,39
69	31.461	Carboidrato		2,91	2,91								0,60	0,60
				Pré-O ₂			VB			VBS			VBU	
Picos	TR	Identificação	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total

70	32.154	Nonadecano							0,07		0,07				
71	32.397	Carboidrato		3,98	3,98					0,50	0,50		1,49	1,49	
72	32.774	Carboidrato		3,53	3,53					1,97	1,97		0,84	0,84	
73	33.132	Carboidrato		7,06	7,06		0,21	0,21		0,73	0,73		0,23	0,23	
74	33.243	Ácido pentadecanóico	0,86	1,67	2,53	0,78		0,78	1,18	0,49	1,67	0,80		0,80	
75	33.545	Carboidrato		6,81	6,81		0,13	0,13		0,37	0,37		1,80	1,80	
76	33.787	Hexadecan-1-ol	0,42		0,42	0,16		0,16	0,13	0,12	0,25	0,24		0,24	
79	34.636	Icosano				0,10		0,10	0,11		0,11	0,11		0,11	
80	34.724	Carboidrato								0,81	0,81				
81	34.925	Ácido hexadec-9-enóico	0,75	0,65	1,40	1,29		1,29	2,12	0,69	2,81	1,63	0,12	1,75	
82	35.633	Carboidrato		12,30	12,30		0,39	0,39							
83	35.709	Ácido hexadecanóico	9,39		9,39	6,13	1,06	7,19	6,34	3,88	10,22	4,13	0,75	4,88	
84	37.026	Henicosano	0,08		0,08				0,08		0,08	0,12		0,12	
85	37.242	Ácido heptadecanóico	0,23	0,28	0,51	0,41		0,41	0,45	0,22	0,67	0,55		0,55	
86	37.965	Octadecan-1-ol	0,48		0,48	0,30	0,11	0,41	0,29	0,28	0,57	0,70	2,77	3,47	
87	38.575	Ácido octadeca-9,12-dienóico	0,95	0,28	1,23	0,64	0,41	1,05	0,18		0,18	0,49	3,58	4,07	
88	39.300	Ácido (E) octadeca-9,12-dienóico	0,68		0,68	0,36		0,36	0,51		0,51				
89	39.501	Ácido octadec-9-enóico	4,31	1,36	5,67	2,29		2,29	3,62	1,40	5,02	2,77		2,77	
90	39.654	Ácido (E) octadec-9-enóico	0,58		0,58	0,22		0,22	0,20		0,20				
91	40.216	Ácido octadecanóico	6,56	2,10	8,66	3,34	0,81	4,15	3,02	2,17	5,19	2,95	8,52	11,47	
92	41.496	Tricosano	0,12		0,12	0,16		0,16	0,09		0,09				
93	41.830	Piranona	0,74		0,74	0,65		0,65	0,17		0,17				
94	42.317	Ácido nonadecanóico	0,69		0,69	0,36		0,36	0,32		0,32	0,23		0,23	
95	42.595	NI				0,35		0,35							
96	42.748	Icosan-1-ol	0,53	0,24	0,77	0,57		0,57	0,19		0,19				
98	43.215	Ácido icosa-11,14-dienóico							0,15		0,15				
99	44.390	Ácido icosanóico	3,62	0,27	3,89	1,45	0,13	1,58	1,28	0,55	1,83	1,18	1,30	2,48	
100	44.738	NI				1,46		1,46	0,20		0,20	4,39		4,39	
101	45.419	NI				2,26		2,26				0,22		0,22	
102	46.366	Ácido henicosanóico	3,47		3,47	1,49	0,31	1,80	1,27	0,69	1,96	1,02	1,55	2,57	
103	46.726	Docosan-1-ol	0,56		0,56	0,48		0,48	0,25	0,19	0,44	0,22		0,22	
				Pré-O ₂			VB			VBS			VBU		
Picos	TR	Identificação	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	
104	47.572	Hexacosano	0,37		0,37	0,30		0,30	0,37		0,37				

105	47.691	Ácido docosenóico	0,47		0,47									
106	48.286	Ácido docosanóico	7,37		7,37	3,14	0,46	3,60	2,61	1,54	4,15	3,75	4,45	8,20
107	49.322	NI				6,37	0,67	7,04						
108	49.449	Heptacosano	0,34		0,34	0,32		0,32	0,25		0,25			
110	50.117	Ácido tricosanóico	5,85	0,35	6,20	3,13	0,61	3,74	2,78	1,57	4,35		4,83	4,83
111	50.182	NI										5,35		5,35
112	50.424	Tetracosan-1-ol	0,91		0,91	0,54		0,54	0,41	0,14	0,55	0,29		0,29
113	51.225	Ácido 2-hidroxidocosanóico	1,59		1,59				0,75		0,75			
115	51.399	Esqualeno	0,24	0,41	0,65				0,62	0,21	0,83	1,17		1,17
116	51.932	Ácido tetracosanóico	13,79	0,73	14,52	5,10	0,97	6,07	4,63	3,03	7,66	4,54	7,43	11,97
117	52.932	Ácido 2-hidroxitricosanóico	1,05		1,05							0,12		0,12
118	53.025	NI							0,32		0,32			
119	53.605	Ácido pentacosanóico	3,64	0,18	3,82	1,77	0,28	2,05	1,49	0,98	2,47	1,68	2,27	3,95
120	53.880	Hexacosan-1-ol	0,91		0,91	0,56		0,56	0,56		0,56	0,47		0,47
121	54.425	Ácido 22-hidroxidocosanóico	1,17		1,17	0,55		0,55	0,35	0,61	0,96	0,38		0,38
122	54.585	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	2,22		2,22	0,35		0,35		0,19	0,19	0,34		0,34
123	55.333	Ácido hexacosanóico	19,84	0,84	20,68	7,22	1,40	8,62	6,84	4,69	11,53	7,28	10,36	17,64
124	55.720	Heptacosan-1-ol							0,41		0,41			
125	55.699	NI	1,75		1,75	0,38		0,38						
126	56.047	Ácido 23-hidroxitricosanóico				0,24		0,24				0,32		0,32
127	56.184	Ácido 2-hidroxipentacosanóico	0,86		0,86							0,27		0,27
128	56.913	Ácido heptacosanóico	0,96		0,96	0,50		0,50	0,61	0,28	0,89	0,66		0,66
129	57.015	Esterol	0,83	0,28	1,12	0,61		0,61	1,14	0,30	1,44	0,73		0,73
130	57.186	Octacosan-1-ol	0,99		0,99	0,61		0,61	0,65	0,25	0,90	0,54		0,54
131	57.791	Ácido 24-hidroxitetracosanóico	6,88	0,37	7,25	3,37	0,72	4,09	2,64	2,28	4,92	3,90	3,61	7,51
132	58.220	Ácido 2-hidroxiexacosanóico										0,24		0,24
133	58.345	NI	0,49		0,49	0,41		0,41						
135	58.893	Ácido octacosanóico	7,59	0,30	7,89		0,54	0,54	3,37	2,24	5,61	3,87	3,71	7,58
136	59.041	Esterol	1,09		1,09									
137	59.770	Ácido 25-hidroxipentacosanóico				0,30		0,30	0,30	0,27	0,57	0,44		0,44
					Pré-O ₂			VB			VBS			VBU
Picos	TR	Identificação	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total
138	60.557	Estigmastan-7-ona				0,52		0,52	0,55		0,55	0,34		0,34
139	61.358	β-sitosterol	92,84	2,82	95,66	2,60	0,32	2,92	1,45	0,58	2,03	1,34	1,86	3,2

140	61.577	β-sitostanol	17,32	0,75	18,07	7,92	0,90	8,82	5,32	2,23	7,55	4,62	4,65	9,27
141	61.791	Estigmasta-3,5-dien-7-ona	14,17	0,47	14,64	5,61	0,53	6,14	4,15	2,38	6,53	4,12	4,72	8,84
142	62.160	Ácido 26-hidroxiexacosanóico	8,78	0,37	9,15	4,27	0,97	5,24	3,69	3,37	7,06	5,30	4,69	9,99
143	62.522	Esterol	3,98		3,98				0,57		0,57			
144	63.559	NI	0,90		0,90									
147	64.079	Esterol	3,94		3,94	2,16		2,16	0,84		0,84	0,79		0,79
148	64.419	Ácido 27-hidroxiptacosanóico								1,03	1,03			
149	64.542	Esterol	0,92		0,92	2,13		2,13	1,64		1,64	1,87		1,87
150	65.219	Esterol	3,86		3,86									
151	67.811	Esterol	2,59		2,59	6,02		6,02	1,04		1,04	1,43		1,43
152	68.298	Ácido 28-hidroxiotacosanóico	2,31		2,31	1,52		1,52	1,22	1,36	2,58	2,49		2,49
153	69.235	Esterol	7,57		7,57	4,53		4,53	1,68		1,68	1,80		1,80
Total identificados			296,33	318,6	614,93	94,19	33,71	127,90	81,32	82,54	163,86	87,33	87,45	174,78
Total não identificados			8,24	100,96	109,20	17,28	3,87	21,15	9,16	26,87	36,03	10,38	20,86	31,24



VB = branqueada; VBS = branqueada e revertida a seco; VBU = branqueada e revertida úmida.

Figura 35 – Classes de constituintes químicos totais identificados nos extratos (DCM e acetona) da polpa V (AC = ácidos carboxílicos de massa molecular baixa, AL = álcoois, ES = esteróides, HC = hidrocarbonetos, AG = ácidos graxos, NI = compostos não-identificados, CA = carboidratos).

Os compostos não-identificados estão em maior teor na polpa Pré-O₂. Após o processo de branqueamento, observa-se uma redução de 80,63 % em relação à polpa Pré-O₂ (Figura 35). Na Tabela 3, estão listados alguns compostos não-identificados, que apresentaram o pico do íon molecular, mas um padrão de fragmentação desconhecido.

Os cromatogramas dos extratos das polpas da Tabela 3 estão ilustrados nas Figuras 36, 37, 38 e 39. Em seguida, a discussão dos compostos identificados será feita por classe.

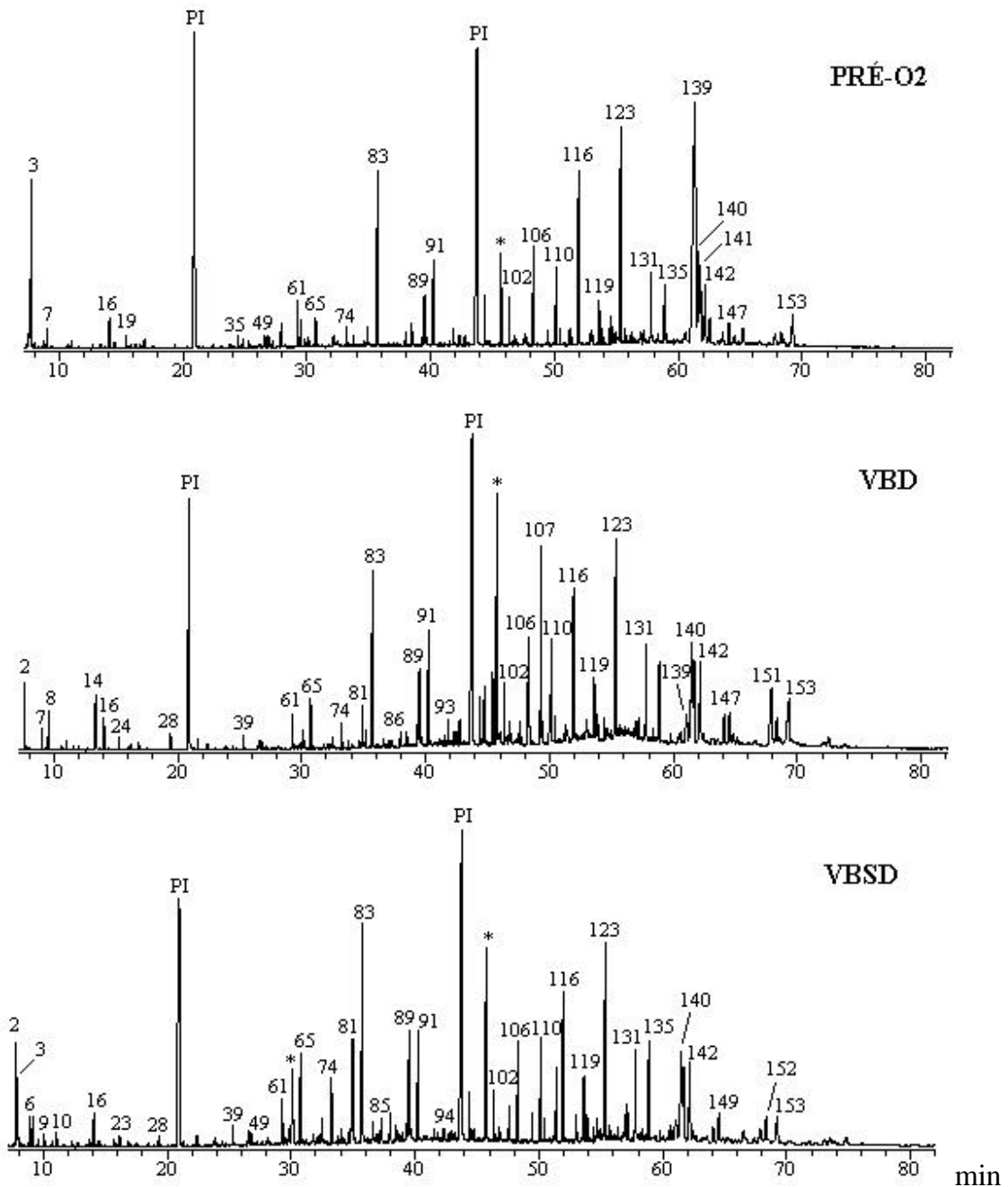


Figura 36 – Cromatogramas dos íons totais dos extratos em DCM das polpas **Pré-O₂**, branqueada D(EP)DP (**VBD**); branqueada D(EP)DP e revertida a seco (**VBSD**).

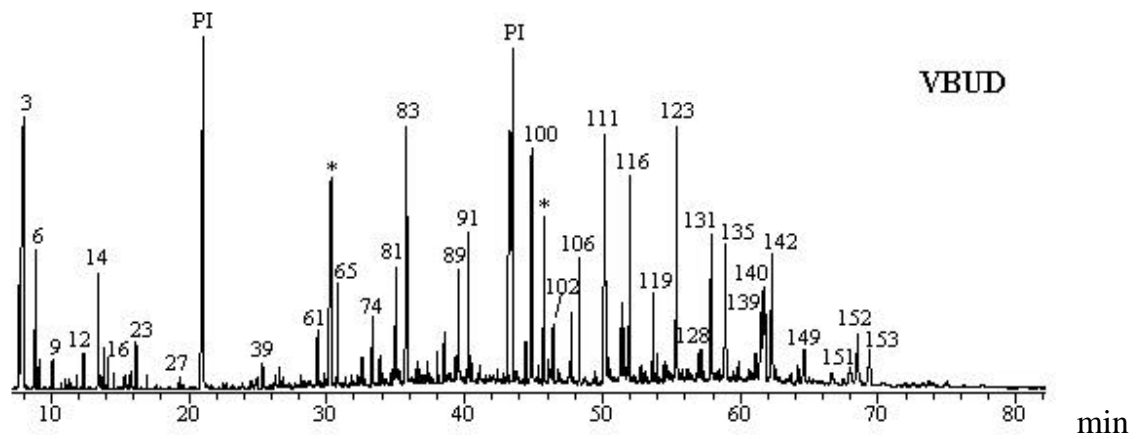


Figura 37 – Cromatograma de íons totais do extrato em DCM da polpa branqueada D(EP)DP e revertida úmida (**VBUD**).

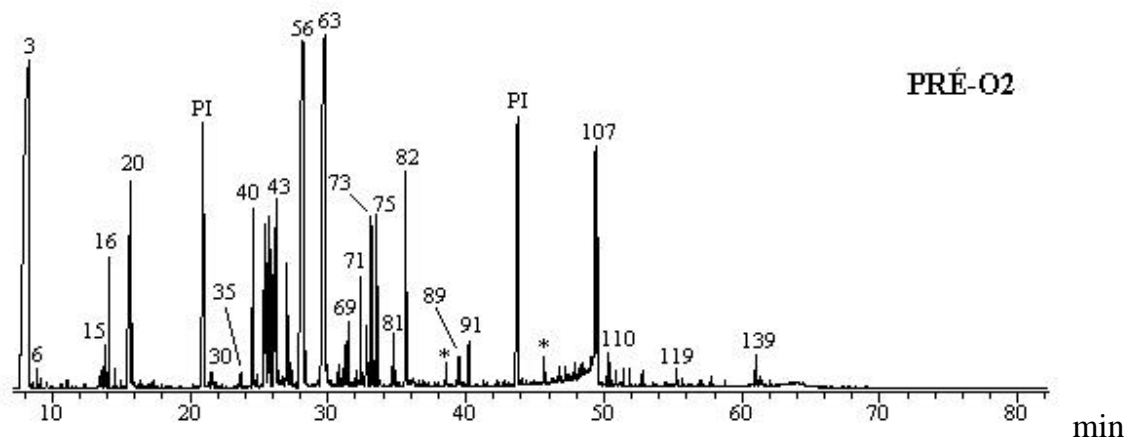


Figura 38 – Cromatograma de íons totais do extrato em acetona da polpa **Pré-O₂**.

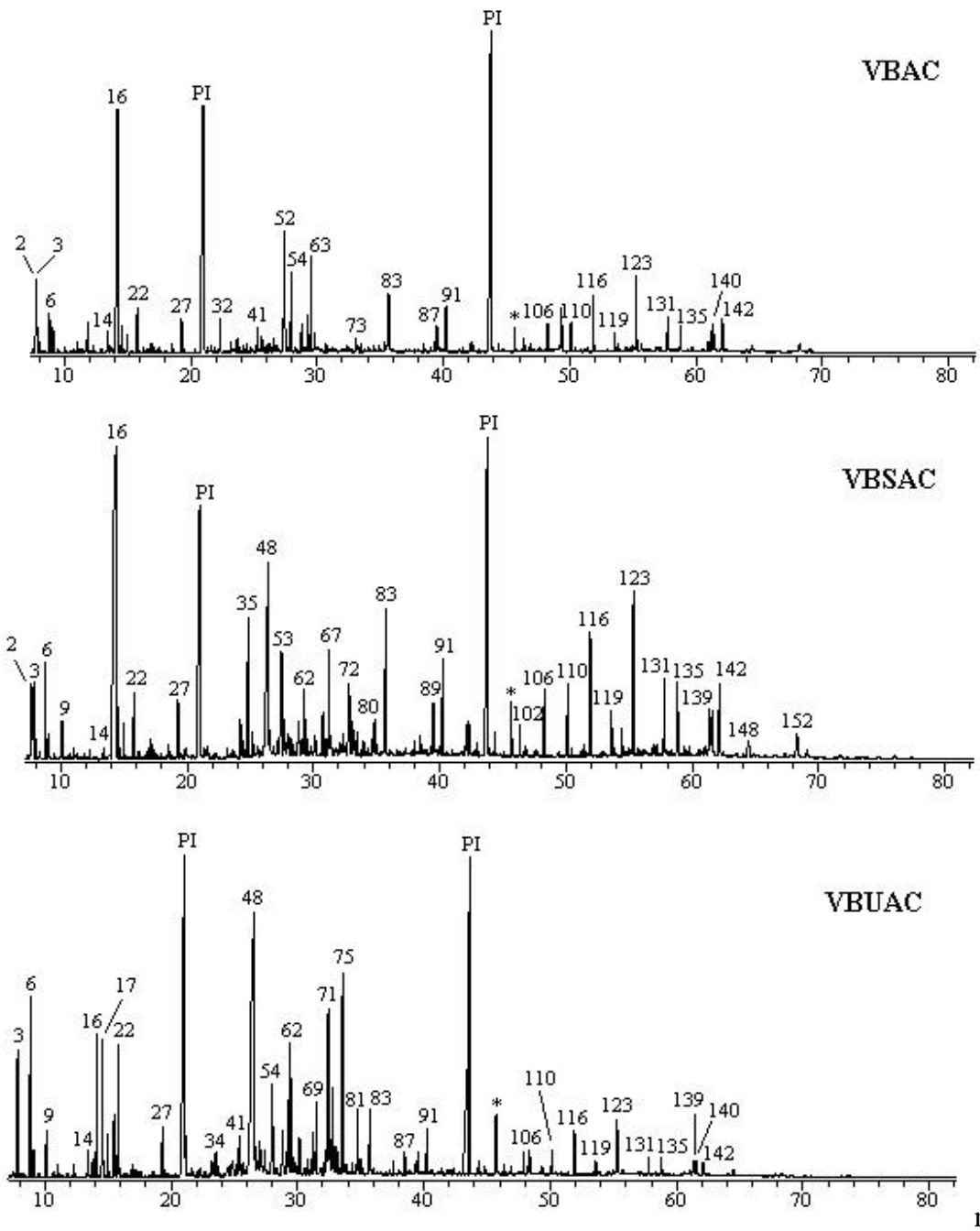


Figura 39 – Cromatogramas dos íons totais dos extratos em acetona das polpas branqueada D(EP)DP (**VBAC**); branqueada D(EP)DP e revertida a seco (**VBSAC**); branqueada D(EP)DP e revertida úmida (**VBUAC**).

- *Ácidos Carboxílicos*

Os ácidos carboxílicos de baixa massa molar estão em maior teor na polpa Pré-O₂. Esses compostos podem ser formados pela degradação dos carboidratos e ácido hexenurônico. Os dados da Tabela 3 mostram que o ácido 2-furanocarboxílico (3) é o composto de maior teor, na polpa Pré-O₂. Durante o branqueamento, esse composto sofre uma considerável redução, aumentando seu teor após a reversão de alvura.

A comparação desse estudo com aquele realizado por GELLERSTEDT e DAHLMAN, 2003 mostra que os ácidos carboxílicos de baixa massa molecular são os compostos predominantes após a reversão úmida, pois as condições usadas neste método de reversão contribuem para a formação dos mesmos.

Os ácidos graxos hexadecanóico (83), octadecanóico (91), docosanóico (106), tetracosanóico (116) e hexacosanóico (123) estão presentes em maior quantidade, principalmente nas polpas revertidas. Foram também identificados 12 ácidos graxos hidroxilados na posição *a* ou *?*. A maioria dos ácidos graxos está na forma esterificada e aumenta seu teor depois da reversão de alvura, por um mecanismo de hidrólise.

- *Álcoois*

Foram identificados oito álcoois graxos e quatro álcoois de baixa massa molecular (Tabela 3). O glicerol (16) foi o componente identificado em maior quantidade, na polpa branqueada e revertida a seco (VBS). No gráfico da Figura 35, observa-se que os álcoois apresentaram a maior variação em massa nas polpas que foram revertidas (VBS e VBU).

- *Esteróides*

A polpa V apresentou maior teor de esteróides em relação à polpa B. Foram detectados 12 compostos dessa classe, sendo oito compostos identificados parcialmente (Tabela 3), pois apresentam padrão de fragmentação característico de esteróide, não sendo observado o pico do íon molecular. Dos quatro esteróides identificados, o estgmatan-7-ona é o composto que não foi detectado na polpa Pré-O₂, sendo provavelmente formado durante o branqueamento. Observa-se no gráfico da Figura 35 que os esteróides aumentaram o seu teor após a reversão de alvura, sendo maior na polpa branqueada e revertida úmida (VBU).

- *Hidrocarbonetos*

Os hidrocarbonetos foram os compostos identificados em menor quantidade em todas as polpas, conforme se observa na Figura 35. Foram identificados sete hidrocarbonetos, sendo o esqualeno (115) o composto encontrado em maior quantidade na polpa branqueada e revertida a úmida (VBU). Os hidrocarbonetos não têm uma correlação direta com a reversão de alvura, pois em polpas celulósicas branqueadas são detectados em baixos teores (BARROS, 2003 e DEL RÍO et al, 1999).

- *Carboidratos*

Os carboidratos representam a maior classe de compostos na polpa pré-O₂, cujo teor é provavelmente determinado pelo tipo de madeira e, ou, pela polpação química. Durante o branqueamento, observou-se a redução no teor dos mesmos, em função das reações oxidativas. Essa diminuição no teor dos carboidratos, e observado na Figura 35. O teor dos carboidratos da polpa branqueada está relacionado com a viscosidade da mesma. Polpas com baixa viscosidade podem conter altos teores de carboidratos, dependendo da seqüência de branqueamento.

4.2.4 Análise por espectroscopia no infravermelho (IV) da polpa branqueada pela seqüência AZDP

As Figuras 40A, 40B e 40C apresentam os espectros no infravermelho dos extratos, em diclorometano, das polpas branqueada e revertidas. Observa-se a banda larga e fraca que se estende de 2500 cm⁻¹ a 3500 cm⁻¹ do estiramento da ligação O–H (Figura 40A, 40B), enquanto que essa mesma banda se apresenta muito intensa no espectro da Figura 40C. A banda que se estende de 2500 cm⁻¹ a 3500 cm⁻¹ associada à absorção em 1713 cm⁻¹, referente ao estiramento da ligação C=O, indica a presença de ácido carboxílico (Figuras. 40A, 40B e 40C).

A banda de absorção em 1732 cm⁻¹ é devida ao estiramento da ligação C=O de grupo éster. As absorções 2955 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹ são relativas aos estiramentos de ligações C–H, que são comuns em compostos alifáticos. Também são observadas as absorções em 1463 e 1377 cm⁻¹, correspondentes às deformações angulares CH₂ e CH₃, respectivamente (Figuras. 40A, 40B e 40C).

Na Figura 41, tem-se os espectros no infravermelho dos extratos em acetona das polpas branqueada e revertidas. As principais bandas de absorção observadas são: 3415 cm^{-1} , banda bastante intensa que pode ser indicativo da presença compostos hidroxilados; as bandas em 1730 cm^{-1} e 1716 cm^{-1} , indicativo da presença de grupo éster e ácido carboxílico (C=O); 2923 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} , que indicam a presença de compostos alifáticos; 1643 cm^{-1} , referente à deformação angular da ligação O–H, de compostos hidroxilados em concordância com a banda em 3415 cm^{-1} , muito intensa.

A análise dos espectros apresentados, nas Figuras 40 e 41, permitiram verificar diferenças qualitativas das composições dos extratos da polpa V, branqueada e revertidas pela seqüência AZDP. As Figuras 40C e 41C são referentes aos espectros dos extratos da polpa branqueada e revertida úmida (VZU) e apresentam bandas mais intensas. Nesse caso, as intensidades das bandas estão relacionadas com o alto teor dos compostos identificados nesta polpa (Figura 42).

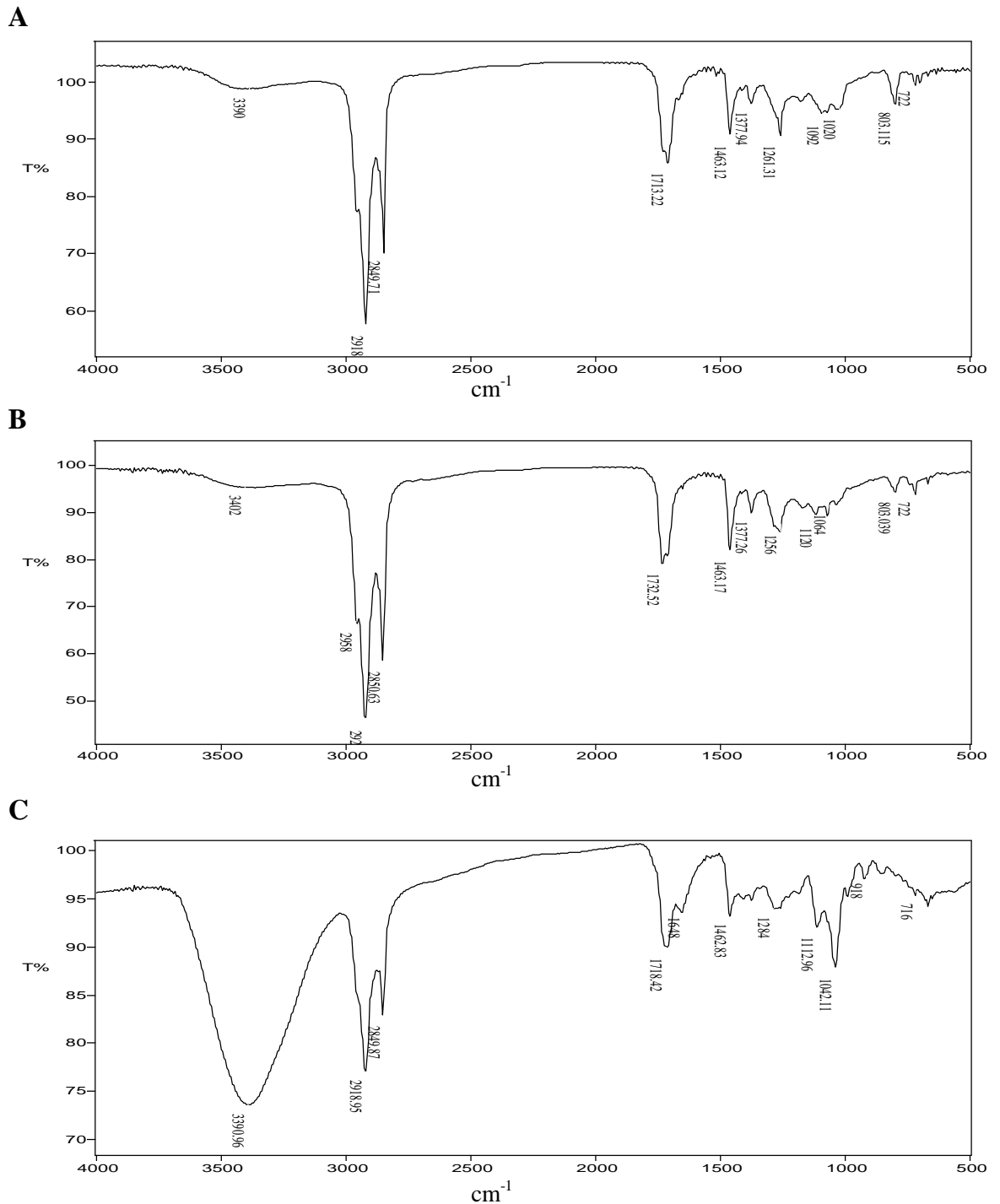


Figura 40 - Espectros no Infravermelho: **A** – extrato da polpa branqueada AZDP (VZ) em DCM; **B** – extrato da polpa branqueada AZDP e revertida a seco (VZS) em DCM; **C** - extrato da polpa branqueada AZDP e revertida úmida (VZU) em DCM.

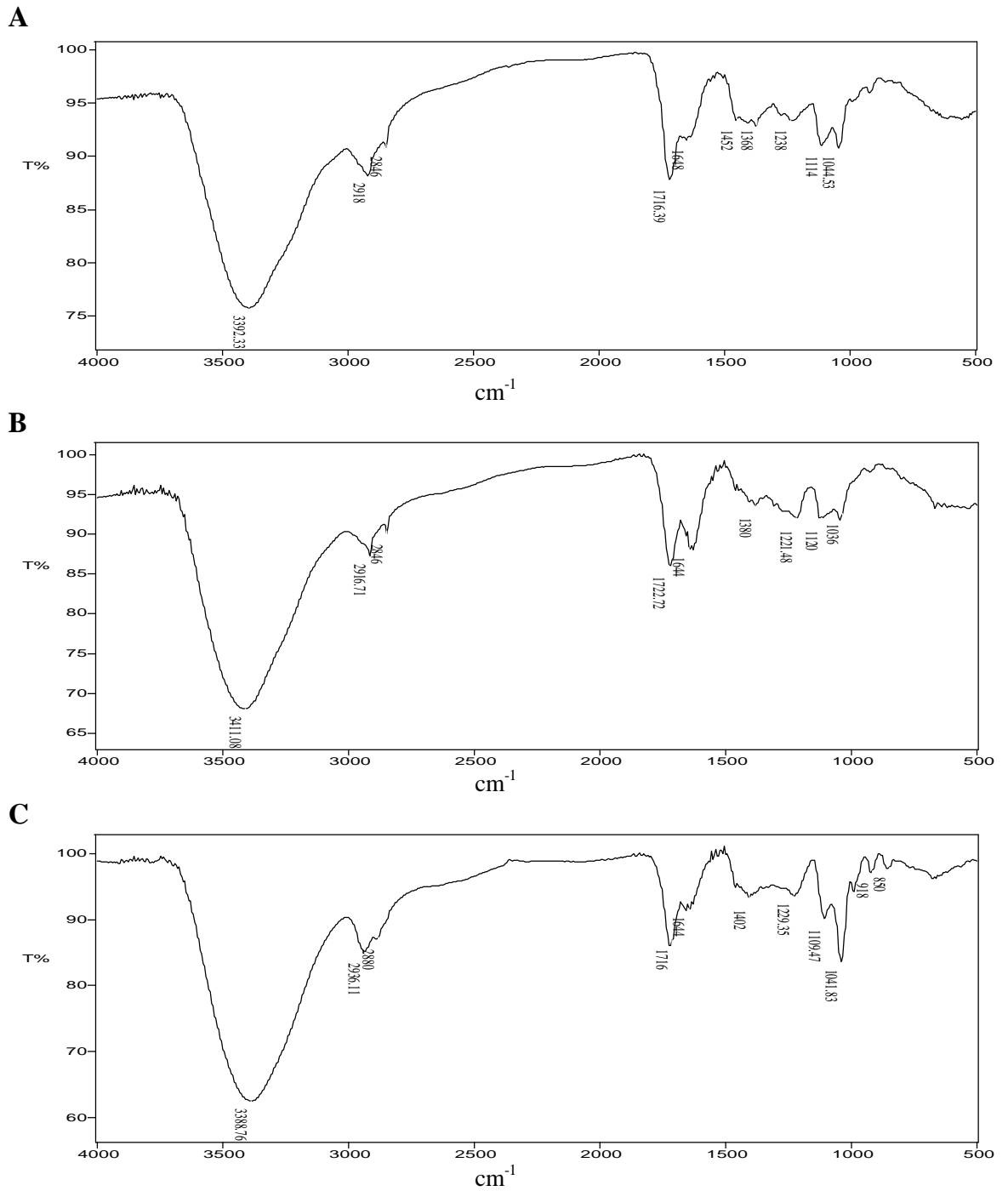


Figura 41 – Espectros no Infravermelho: **A** – extrato da polpa branqueada AZDP (VZ) em Acetona; **B** – extrato da polpa branqueada AZDP (VZS) e revertida a seco em Acetona; **C** - extrato da polpa branqueada AZDP (VZU) e revertida úmida em Acetona.

4.2.5 Análise dos extratos da polpa branqueada pela seqüência AZDP por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas – CG-EM

A análise cromatográfica dos extratos levou à identificação de 123 compostos, sendo que 27 compostos foram apenas caracterizados parcialmente por meio de análise de seus espectros de massas.

A identificação desses compostos está apresentada na Tabela 4, juntamente com o teor encontrado em mg de composto/kg de polpa seca.

Observa-se, na Tabela 4, que 22 compostos não foram identificados. Esses compostos, juntamente com os demais compostos identificados, foram agrupados de acordo com a classe química pertencente, e estão apresentados na Figura 42. Os cromatogramas referentes aos extratos da Tabela 4 estão ilustrados nas Figuras 43 e 44.

Tabela 4 – Constituintes químicos (mg de composto/kg de polpa seca) nos extratos obtidos da polpa Pré-O₂, branqueada (VZ), branqueada revertida a seco (VZS) e branqueada revertida úmida (VZU) da seqüência AZDP

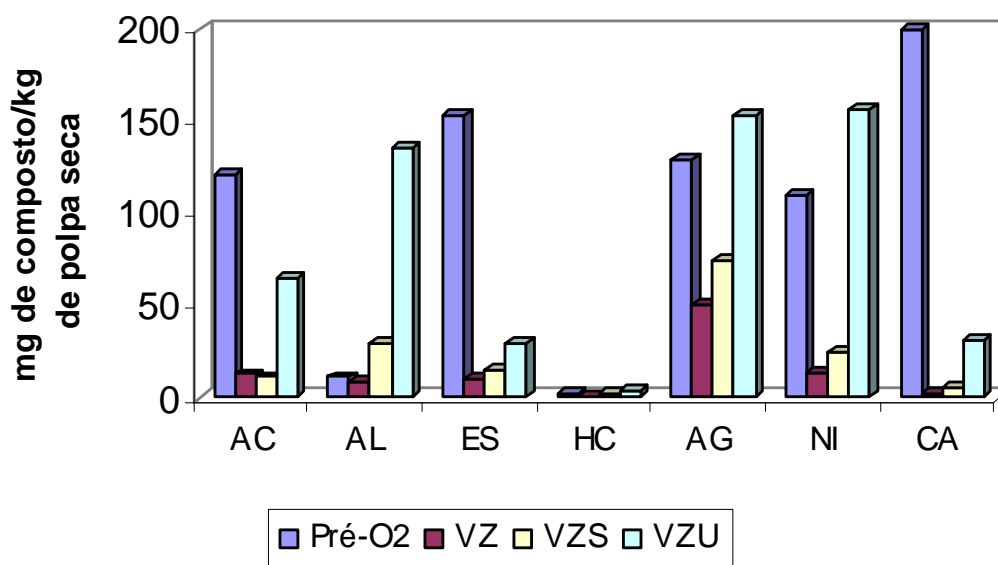
Picos	TR	Identificação	Pré-O ₂			VZ			VZS			VZU		
			DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total
2	7.657	Octan-1-ol	3,56	2,19	5,75	0,91	0,63	1,54	1,08	1,11	2,19			
3	7.806	Ácido 2-furanocarboxílico	10,44	92,72	103,16	1,15		1,15		1,18	1,18	7,86	3,58	11,44
4	7.883	3-hidroxipiridina							0,18	0,78	0,96		0,23	0,23
5	8.058	Ácido Oxálico	0,32		0,32									
6	8.766	Ácido 3-hidroxipropanóico	0,31	0,63	0,94	0,82	3,26	4,08	0,17	0,90	1,07	8,73	15,39	24,12
7	9.063	NI	0,76	0,69	1,45	1,11	0,15	1,26	0,22	0,29	0,51	0,53	0,53	1,06
9	10.078	NI				0,26	1,40	1,66	0,56	0,26	0,82	4,79	11,44	16,23
10	11.019	NI	0,31		0,31	0,13	0,09	0,22	0,10		0,10	0,16	0,23	0,39
11	11.658	Ácido benzóico				0,09		0,09						
12	12.361	Dietilenoglicol		0,12	0,12	0,05	0,24	0,29	0,08		0,08	1,03		1,03
13	12.768	Ácido octanóico	0,13		0,13	0,05		0,05				0,12		0,12
14	13.357	Ácido fosfórico	0,11	0,35	0,46	0,05	0,22	0,27						
15	13.967	Ácido but-2-enodióico	0,14	0,61	0,75									
16	14.073	Glicerol	1,24	4,72	5,96	0,43	3,58	4,01	2,43	20,40	22,83	31,44	88,15	119,59
17	14.486	Ácido butanodióico	0,25	0,65	0,90	0,05	0,39	0,44		0,47	0,47	0,17		0,17
18	14.976	Ácido 3-metil-2-hidroxipentanóico		0,41	0,41		0,36	0,36		0,13	0,13		4,94	4,94
19	15.401	NI	0,60		0,60									
20	15.726	NI		29,27	29,27	0,12		0,12					0,42	0,42
21	15.776	2-fenoxietanol										0,66		0,66
22	15.855	Ácido 2,3-diidroxipropanóico		2,55	2,55		0,74	0,74		0,80	0,80		6,03	6,03
23	16.120	Ácido nonanóico	0,16		0,16	0,13		0,13	0,14		0,14	2,85		2,85
24	16.891	Ácido metilfosfórico	0,32	0,31	0,63	0,11	0,06	0,17	0,09	0,21	0,30	0,24		0,24
26	18.536	NI					0,14	0,14					0,49	0,49
27	19.280	Ácido 3,4-diidroxibutanóico					1,54	1,54	0,13	0,34	0,47	1,66	9,55	11,21
28	19.339	Ácido decanóico	0,12		0,12	0,10		0,10	0,21		0,21			
30	21.073	NI		12,91	12,91		0,21	0,21						
31	21.475	NI											1,06	1,06
33	23.242	Benzofenona				2,24		2,24						
35	24.479	NI	0,56	11,43	11,99		0,19	0,19		0,42	0,42	0,45	4,53	4,98

Picos	TR	Identificação	Pré-O ₂			VZ			VZS			VZU		
			DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total
37	24.885	NI								3,21	3,21	2,07	19,07	21,14
38	25.305	Trietanolamina								0,12	0,12			
39	25.314	Ácido dodecanóico	0,33		0,33	0,23		0,23	0,58		0,58	1,83		1,83
40	25.375	Carboidrato		4,28	4,28								7,30	7,30
41	25.494	Carboidrato		9,03	9,03									
42	25.711	Carboidrato		8,69	8,69									
43	25.835	Carboidrato		10,08	10,08									
44	26.015	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico					0,07	0,07						
45	26.111	Carboidrato		8,64	8,64									
46	26.278	Carboidrato		8,75	8,75								3,79	3,79
47	26.400	Carboidrato		0,68	0,68									
48	26.455	NI								9,15	9,15			
49	26.544	Ácido octanodióico	0,66		0,66		0,05	0,05	0,32	0,40	0,72	0,94		0,94
50	26.971	Carboidrato	0,33	7,20	7,52									
51	27.284	NI											10,12	10,12
55	27.482	Ácido 2,5-furanodicarboxílico		0,98	0,98					1,88	1,88			
53	27.683	NI				1,40		1,40	0,13	0,55	0,68			
54	27.924	Carboidrato	0,96		0,96		0,44	0,44						
55	28.125	Ácido tridecanóico							0,15		0,15			
56	28.192	Carboidrato		49,45	49,45								3,27	3,27
57	28.270	ácido vanílico								0,53	0,53	0,31		0,31
58	28.749	Tetradecan-1-ol										1,14		1,14
60	28.888	NI				0,78							3,09	3,09
61	29.288	Ácido nonanodióico	2,37		2,37	0,36	0,16	0,52	0,52	1,14	1,66	1,67		1,67
63	29.509	Carboidrato	1,14	51,57	52,71		0,46	0,46		0,24	0,24		4,79	4,79
64	29.659	Octadecano							0,07		0,07			
65	30.720	Ácido tetradecanóico	1,19	0,85	2,04	1,80	0,09	1,89	2,96	0,43	3,39	7,06	1,44	8,5
66	31.053	Ácido 2-cetoglucônico					0,08	0,08		0,25	0,25			
67	31.232	Carboidrato		1,85	1,85					2,11	2,11			
69	31.461	Carboidrato		2,91	2,91									
70	32.154	Nonadecano							0,17		0,17	0,81		0,81
71	32.397	Carboidrato		3,98	3,98					0,37	0,37			

Picos	TR	Identificação	Pré-O ₂			VZ			VZS			VZU		
			DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total
72	32.774	Carboidrato		3,53	3,53					1,52	1,52		4,15	4,15
73	33.132	Carboidrato		7,06	7,06		0,24	0,24		0,52	0,52		0,96	0,96
74	33.243	Ácido pentadecanóico	0,86	1,67	2,53	1,06		1,06	2,19	0,28	2,47	5,44	1,88	7,32
75	33.545	Carboidrato		6,81	6,81					0,31	0,31		1,46	1,46
76	33.787	Hexadecan-1-ol	0,42		0,42	0,35		0,35	0,41		0,41	2,02		2,02
77	33.958	Ácido 3,4,5-triidroxibenzóico				0,24		0,24						
78	34.100	NI											6,17	6,17
79	34.636	Icosano							0,24		0,24	0,61		0,61
81	34.925	Ácido hexadec-9-enóico	0,75	0,65	1,40	1,72	0,09	1,81	4,47	0,25	4,72	11,60		11,6
82	35.633	Carboidrato		12,30	12,30		0,33	0,33		0,44	0,44		5,67	5,67
83	35.709	Ácido hexadecanóico	9,39		9,39	6,76	0,70	7,46	9,93	2,07	12,00	21,78		21,78
84	37.026	Henicosano	0,08		0,08				0,18		0,18			
85	37.242	Ácido heptadecanóico	0,23	0,28	0,51	0,50		0,50	2,29	0,10	2,39	5,52	1,52	7,04
86	37.965	Octadecan-1-ol	0,48		0,48	0,83	0,09	0,92	0,82	0,14	0,96	2,55	5,14	7,69
87	38.575	Ácido octadeca-9,12-dienóico	0,95	0,28	1,23	0,12		0,12	1,01		1,01	0,74	5,65	6,39
88	39.300	Ácido (E) octadeca-9,12-dienóico	0,68		0,68	0,31		0,31				1,88		1,88
89	39.501	Ácido octadec-9-enóico	4,31	1,36	5,67	2,10	0,22	2,32	4,86	0,66	5,52	10,62		10,62
90	39.654	Ácido (E) octadec-9-enóico	0,58		0,58	0,27		0,27						
91	40.216	Ácido octadecanóico	6,56	2,10	8,66	3,29	0,66	3,95	4,43	1,54	5,97	8,94	6,42	15,36
92	41.496	Tricosano	0,12		0,12				0,23		0,23			
94	42.317	Ácido nonadecanóico	0,69		0,69	0,21		0,21	0,71		0,71	0,96		0,96
96	42.748	Icosan-1-ol	0,53	0,24	0,77	0,10		0,10	0,41		0,41			
97	43.014	Dióctil ester ácido hexanodióico							0,66		0,66			
98	43.215	Ácido icosa-11,14-dienóico							0,40		0,40			
99	44.390	Ácido icosanóico	3,62	0,27	3,89	1,23	0,10	1,33	1,31	0,41	1,72	3,52	1,75	5,27
100	44.768	NI				1,32		1,32	0,14		0,14	19,58		19,58
102	46.366	Ácido henicosanóico	3,47		3,47	0,81	0,09	0,90	0,94	0,54	1,48	1,46	1,13	2,59
103	46.726	Docosan-1-ol	0,56		0,56	0,16		0,16	0,33		0,33	0,79		0,79
104	47.572	Hexacosano	0,37		0,37				0,58		0,58			
105	47.691	Ácido docosenóico	0,47		0,47							3,03		3,03
106	48.286	Ácido docosanóico	7,37		7,37	1,98	0,19	2,17	1,39	1,20	2,59	2,88		2,88
107	49.381	Carboidrato		11,99	11,99									

Picos	TR	Identificação	Pré-O ₂			VZ			VZS			VZU		
			DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total
108	49.449	Heptacosano	0,34		0,34	0,05		0,05	0,40		0,40			
109	50.039	NI				1,01		1,01						
110	50.117	Ácido tricosanóico	5,85	0,35	6,20	2,64	0,18	2,82	1,67	1,20	2,87	14,16		14,16
112	50.424	Tetracosan-1-ol	0,91		0,91	0,27		0,27	0,42		0,42	0,59		0,59
113	51.225	Ácido 2-hidroxidocosanóico	1,59		1,59	0,40		0,40						
114	51.363	NI										4,29		4,29
115	51.399	Esqualeno	0,24	0,41	0,65	0,67		0,67	0,57		0,57	2,46	0,11	2,57
116	51.932	Ácido tetracosanóico	13,79	0,73	14,52	3,50		3,50	2,40	2,23	4,63	5,37	0,94	6,31
117	52.932	Ácido 2-hidroxitricosanóico	1,05		1,05	0,25		0,25						
118	53.069	NI							0,81		0,81	0,52		0,52
119	53.605	Ácido pentacosanóico	3,64	0,18	3,82	1,08	0,12	1,20	0,95	0,66	1,61	2,05		2,05
120	53.880	Hexacosan-1-ol	0,91		0,91	0,33		0,33	0,53		0,53	0,86		0,86
121	54.425	Ácido 22-hidroxidocosanóico	1,17		1,17	0,29		0,29	0,19	0,26	0,45	1,11		1,11
122	54.585	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	2,22		2,22	0,38		0,38				1,00		1,00
123	55.333	Ácido hexacosanóico	19,84	0,84	20,68	4,88	0,54	5,42	3,35	3,52	6,87	8,01	1,36	9,37
124	55.720	Heptacosan-1-ol				0,10		0,10						
125	55.699	NI	1,75		1,75	0,17		0,17						
126	56.047	Ácido 23-hidroxitricosanóico				0,15		0,15	0,16		0,16			
127	56.184	Ácido 2-hidroxi-pentacosanóico	0,86		0,86	0,19		0,19				0,64		0,64
128	56.913	Ácido heptacosanóico	0,96		0,96	0,42		0,42	0,36		0,36	0,75		0,75
129	57.015	Esterol	0,83	0,28	1,12	0,69		0,69	1,27		1,27	2,48		2,48
130	57.186	Octacosan-1-ol	0,99		0,99	0,38		0,38	0,60		0,60	0,95		0,95
131	57.791	Ácido 24-hidroxitetracosanóico	6,88	0,37	7,25	2,64	0,21	2,85	1,11	1,47	2,58	3,81		3,81
132	58.220	Ácido 2-hidroxiexacosanóico				0,12		0,12				0,72		0,72
133	58.345	NI	0,49		0,49				0,25		0,25			
135	58.893	Ácido octacosanóico	7,59	0,30	7,89	2,53	0,23	2,76	2,05	1,33	3,38	4,44		4,44
136	59.041	Esterol	1,09		1,09									
137	59.770	Ácido 25-hidroxi-pentacosanóico				0,31		0,31				0,54		0,54
138	60.557	Estigmastan-7-ona				0,27		0,27	0,56		0,56	0,46		0,46
139	61.358	β-sitosterol	92,84	2,82	95,66	1,50		1,50	1,12	0,65	1,77	1,92		1,92
140	61.577	β-sitostanol	17,32	0,75	18,07	2,93		2,93	2,58	1,82	4,40	6,21	2,73	8,94
141	61.791	Estigmasta-3,5-dien-7-ona	14,17	0,47	14,64	1,13	0,18	1,31	1,86	1,71	3,57	5,12	2,58	7,70

Picos	TR	Identificação	Pré-O ₂			VZ			VZS			VZU		
			DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total	DCM	AC	Total
142	62.160	Ácido 26-hidroxiexacosanóico	8,78	0,37	9,15	3,16	0,17	3,33	1,41	2,05	3,46	5,57	0,97	6,54
143	62.522	Esterol	3,98		3,98	0,27		0,27						
144	63.559	NI	0,90		0,90	0,21		0,21						
147	64.079	Esterol	3,94		3,94	0,51		0,51	0,41		0,41	1,22		1,22
148	64.419	Ácido 27-hidroxiptacosanóico								1,00	1,00	1,52	0,95	2,47
149	64.542	Esterol	0,92		0,92	0,98		0,98	0,66		0,66			
150	65.219	Esterol	3,86		3,86									
151	67.811	Esterol	2,59		2,59	0,92		0,92	0,84		0,84	2,58	1,00	3,58
152	68.298	Ácido 28-hidroxiocacosanóico	2,31		2,31	1,10	0,27	1,37	0,58	0,92	1,50	1,98		1,98
153	69.235	Esterol	7,57		7,57	1,04		1,04	0,91	0,53	1,44	2,48		2,48
Total identificados			296,33	318,6	614,93	66,69	16,97	83,66	74,03	63,66	137,69	226,34	194,82	421,16
Total não identificados			8,24	100,96	109,20	9,17	4,23	13,40	7,63	17,42	25,05	56,43	100,4	156,83



VZ = branqueada; VZS = branqueada e revertida a seco; VZU = branqueada e revertida úmida.

Figura 42 – Classes de constituintes químicos totais identificados nos extratos (DCM e acetona) da polpa V (AC = ácidos carboxílicos de massa molecular baixa, AL = álcoois, ES = esteróides, HC = hidrocarbonetos, AG = ácidos graxos, NI = compostos não-identificados, CA = carboidratos).

Por meio desse gráfico (Figura 42), observa-se que o teor dos compostos, no extrato da polpa branqueada e revertida úmida (VZU), é bastante superior em relação aos extratos das polpas branqueada (VZ) e branqueada e revertida a seco (VZS) pela seqüência AZDP e, também, quando comparado à da seqüência D(EP)DP (Figura 35).

Esses resultados mostram a complexidade do fenômeno de reversão de alvura. A polpa branqueada e revertida úmida (VZU) pela seqüência AZDP (Figura 42) apresenta maior teor de constituintes químicos e menor reversão (? R_{457} 1,5 % ISO); enquanto a polpa branqueada e revertida úmida (VBU), pela seqüência D(EP)DP, tem menor teor de extratos e maior reversão de alvura (? R_{457} 8,1 % ISO) (Figura 35). Uma possível explicação para esse fenômeno é que compostos coloridos estão

ligados às cadeias dos polissacarídeos ou são polímeros, com grupos cromóforos não-identificados pelo método de CG-EM utilizado.

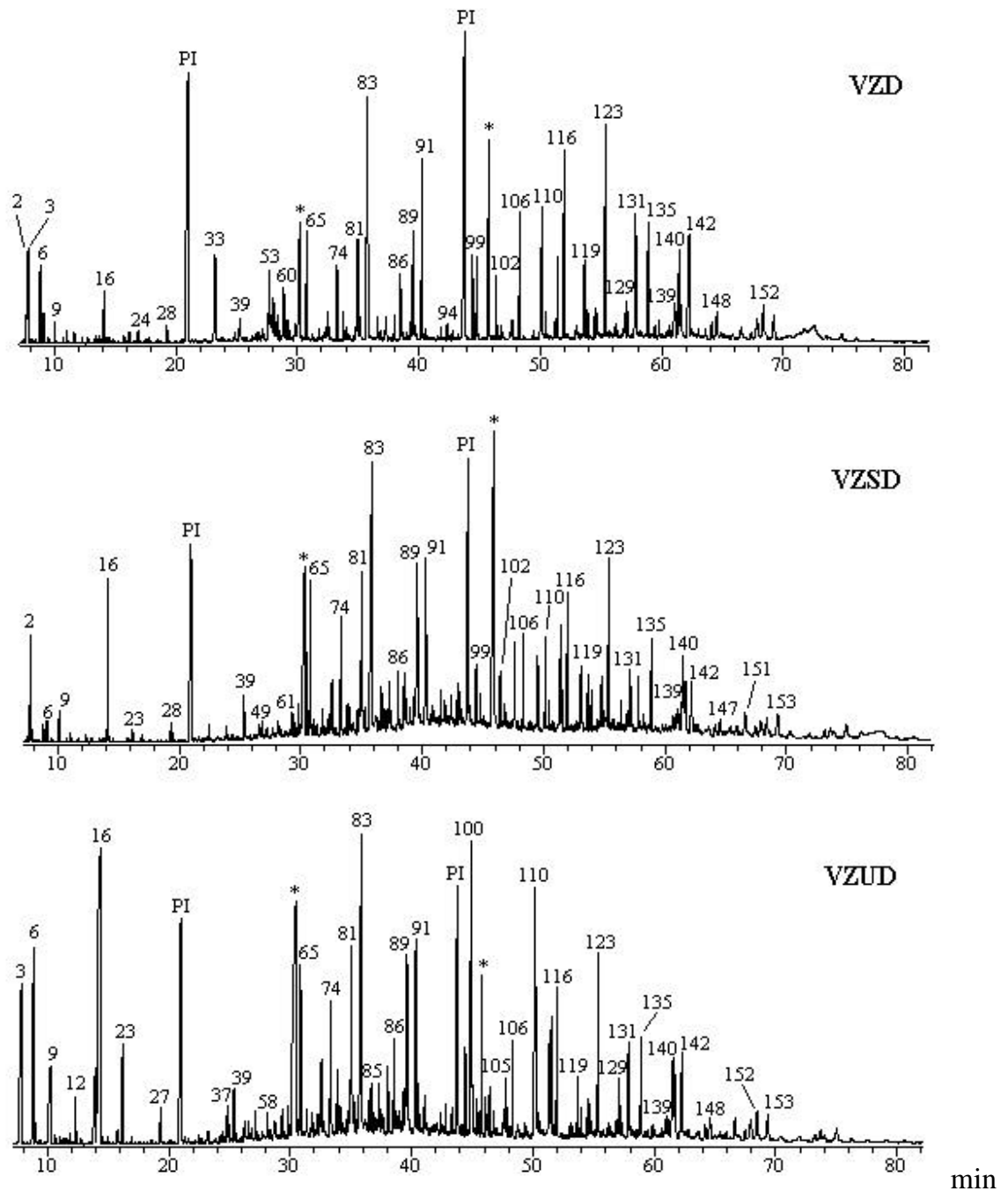


Figura 43 – Cromatogramas dos íons totais dos extratos em DCM das polpas branqueada AZDP (**VZD**); branqueada AZDP e revertida a seco (**VZSD**); branqueada AZDP e revertida úmida (**VZUD**).

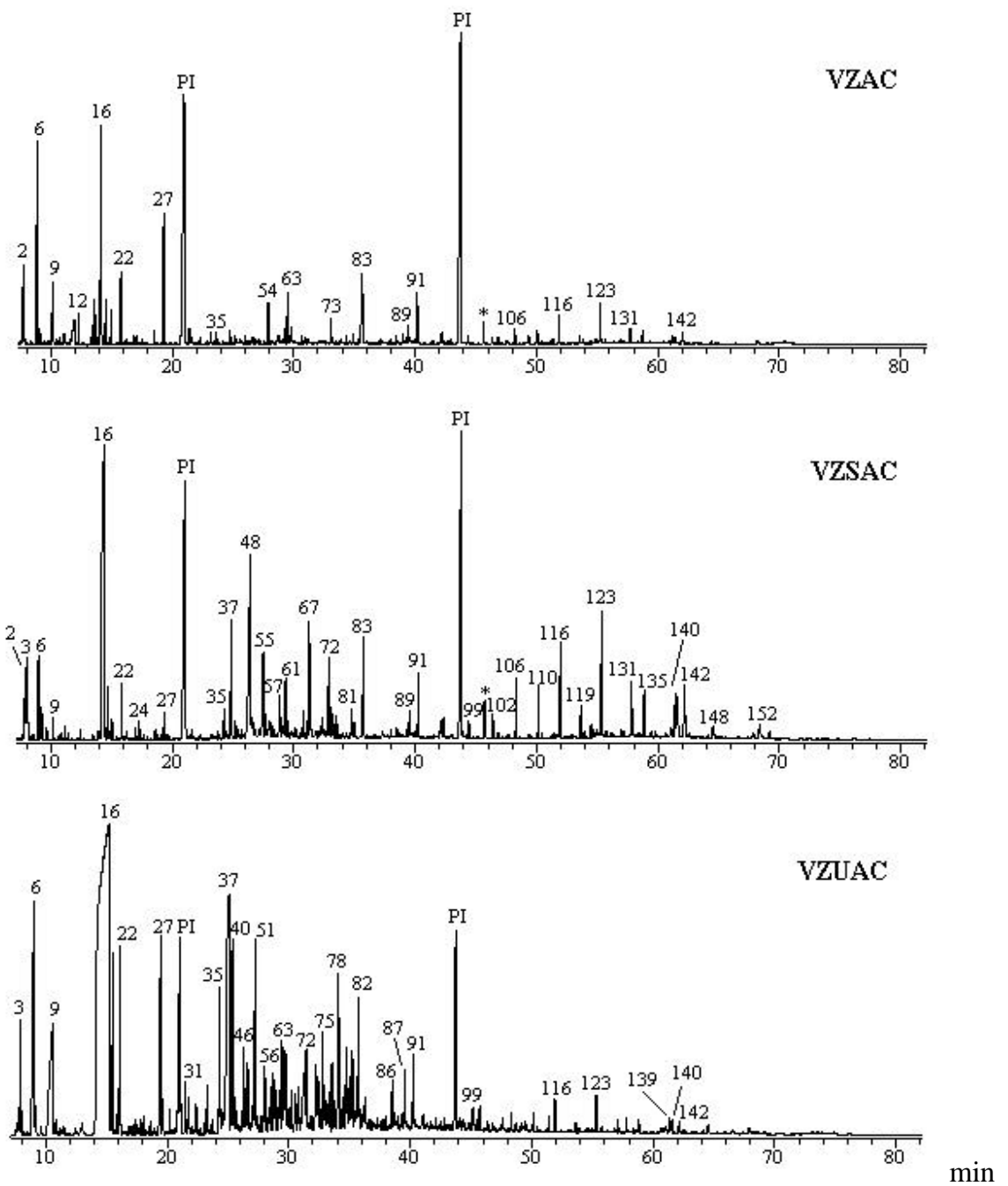


Figura 44 – Cromatogramas dos íons totais dos extratos em Acetona das polpas branqueada AZDP (**BZAC**); branqueada AZDP e revertida a seco (**BZSAC**); branqueada AZDP e revertida úmida (**BZUAC**).

- *Ácidos Carboxílicos*

Os ácidos graxos são os compostos com maiores teores nas polpas branqueada e revertida (Figura 42). Na polpa branqueada e revertida úmida (VZU), o teor dos ácidos graxos é bastante elevado, em relação à polpa branqueada (VZ). Os ácidos que tiveram maior aumento foram os ácidos hexadecanóico (83), octadec-9-enóico (89), octadecanóico (91), tricosanóico (110), hexacosanóico (123). Entre os ácidos graxos hidroxilados, o 24-hidroxitetracosanóico (131), 26-hidroxiexacosanóico (142), 28-hidroxiocacosanóico (152) são também os compostos que mais aumentaram seu teor na polpa branqueada e revertida úmida (VZU).

Os ácidos graxos não têm influência significativa com a reversão de alvura. No entanto, a Literatura reporta que esses compostos são favoráveis ao problema do “pitch” em polpa celulósica (BARROS, 2003; CRUZ, 2004; e DEL RÍO et al, 2000).

Os ácidos carboxílicos de baixa massa molecular correspondem aos ácidos com até seis átomos de carbono. Esses ácidos são formados pela degradação dos carboidratos e lignina durante a polpação química, branqueamento e também no processo de reversão de alvura. Os ácidos 2-furanocarboxílico (2), 3-hidroxiopropanóico (6), 2,3-diidroxiopropanóico (22) e 3,4-diidroxiбутанóico (27) são os compostos com maior teor nas polpas revertidas e são extraídos em grande quantidade em acetona.

- *Álcoois*

Dos 13 álcoois identificados, nove são álcoois graxos, sendo o glicerol (16) o componente identificado em maior quantidade, principalmente na polpa branqueada e revertida úmida (VZU). Dentre os álcoois graxos, o octadecan-1-ol (86) é o composto que mais aumentou o seu teor após a reversão de alvura. Os álcoois também são compostos que, aparentemente, não têm influência significativa na reversão de alvura, e estão mais relacionados com o problema do “pitch” (BARROS, 2003; CRUZ, 2004; e DEL RÍO et al., 2000).

- *Esteróides*

Foram detectados 12 esteróides na polpa Pré-O₂. Após o branqueamento da polpa pela seqüência AZDP, os esteróides com o número de pico 136 e 150 não foram detectados. Dos 10 esteróides detectados nas polpas branqueada e revertida foram identificados os seguintes: estigmastan-7-ona (138), β -sitosterol (139), β -sitostanol (140) e estigmasta-3,5-dien-7-ona (141); os outros seis foram identificados parcialmente.

Após a reversão de alvura, os compostos β -sitostanol (140) e estigmasta-3,5-dien-7-ona (141) foram os que mais aumentaram o seu teor. Alguns esteróides com ligações duplas conjugadas e grupos cromóforos, como carbonila, podem induzir a formação de cor na polpa, mas em quantidades muito pequenas não contribuem significativamente para reversão de alvura em polpas Kraft (GULLICSHEN e PAULAPURO, 2000).

- *Hidrocarbonetos*

Baixos teores de hidrocarbonetos foram identificados nos extratos das polpas V. O esqualeno (115) é o composto de maior quantidade desse grupo, os compostos octadecano (64), nonadecano (70) e icosano (79) foram detectados somente nas polpas após a reversão. O aumento no teor de hidrocarbonetos, após a reversão de alvura, pode ser explicado em função da natureza insaponificável dos hidrocarbonetos de cadeia longa, que podem ficar retidos na polpa durante o branqueamento, o que pode explicar o fato dos compostos alifáticos de cadeia longa aumentarem sua quantidade depois da reversão de alvura (BARROS, 2003).

- *Carboidratos*

Na polpa Pré-O₂, essa classe está em maior quantidade, embora os carboidratos tenham sido praticamente eliminados durante o branqueamento. Depois de submeter a polpa aos dois métodos de reversão de alvura, os teores de carboidratos aumentam sendo maior na polpa revertida úmida (Figura 42). Ao se comparar os teores de carboidratos detectados nas polpas branqueadas pela seqüência D(EP)DP e AZDP (Figuras 35 e 42), observa-se uma grande diferença entre elas, o que dificulta fazer uma correlação entre a degradação dos carboidratos e o fenômeno de reversão de alvura. A degradação dos carboidratos pelo método da reversão úmida afeta de maneira significativa a estabilidade de alvura da polpa, em relação ao método da reversão seca.

4.2.6 Comparação entre as seqüências de branqueamento D(EP)DP e AZDP.

A Figura 45 mostra que os valores de reversão de alvura foram mais baixos para a polpa branqueada pela seqüência D(EP)DP, em relação à seqüência AZDP. Seqüências de branqueamento com ozônio e com estágio final de peróxido de hidrogênio, resultam em polpas de alta estabilidade de alvura (EIRAS et al., 2003 e DENCE e REEVE, 1996).

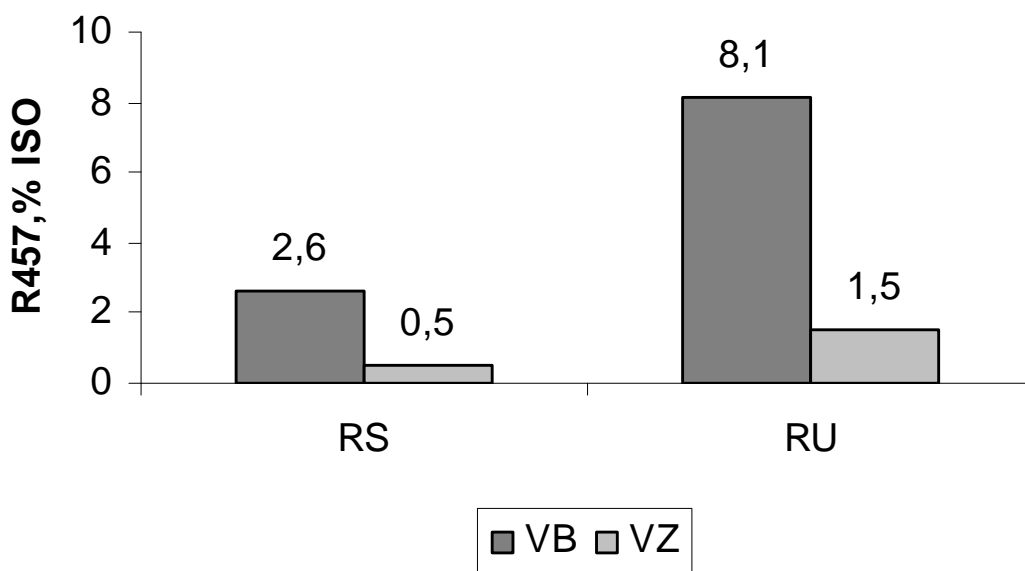


Figura 45 – Reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências D(EP)DP (VB) e AZDP (VZ) (RS = Reversão a seco, RU = Reversão úmida).

A identificação da composição química dos extratos da polpa, submetida às duas seqüências de branqueamento, não apresenta grande diferença entre os compostos identificados. A maior diferença está no teor dos compostos encontrados após a reversão pelos dois métodos.

O conteúdo de ácidos hexenurônicos encontrados nas polpas branqueadas pelas seqüências D(EP)DP e AZDP foi de 6,2 e 0,82 mmol/kg, respectivamente. O

alto teor de ácidos hexenurônicos na polpa branqueada pela seqüência D(EP)DP pode estar correlacionado com o alto nível de reversão. O impacto negativo dos ácidos hexenurônicos na estabilidade de alvura tem sido demonstrado em outros estudos (VUORINEN et al., 1996; BUCHERT et al.,1997).

O teor residual de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) nas polpas branqueadas foi 9,18 e 8,8 ppm para as seqüências D(EP)DP e AZDP, respectivamente. Esses teores aparentemente não influenciam na reversão a seco, porém na reversão úmida, mesmo em pequenas frações, o ferro contribui para a formação de compostos coloridos (GELLERSTEDT e DAHLMAN, 2003).

O teor residual de lignina solúvel em ácido foi 0,059 % e 0,096 % para as polpas branqueadas pelas seqüências D(EP)DP e AZDP, respectivamente. O conteúdo da lignina nas polpas, aparentemente, não apresenta correlação com o processo de reversão de alvura. Porém, a polpa branqueada pela seqüência D(EP)DP apresentou alto nível de reversão.

5. CONCLUSÃO

O domínio das causas da reversão de alvura vem sendo o grande desafio para as indústrias de celulose e papel. Esse fenômeno é estudado há bastante tempo e a causa principal da reversão de alvura em polpas branqueadas de eucalipto não foi ainda identificada.

Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivo analisar a composição química de duas polpas pré-deslignificadas com oxigênio, branqueadas pelas seqüências D(EP)DP e AZDP, revertidas por dois métodos de reversão de alvura e analisadas por CG-EM, visando correlacioná-las com a reversão de alvura.

A extração seqüencial de duas polpas (B e V) foi realizada para se obter o maior teor de extrato possível. Os solventes usados foram diclorometano e acetona. Os extratos das polpas foram analisados por infravermelho, e apresentaram bandas de absorções semelhantes, diferenciando-se apenas nas intensidades das mesmas. A análise cromatográfica dos extratos obtidos das polpas permitiu identificar, principalmente, ácidos graxos, compostos de cadeia longa alifáticas e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular, formados pela degradação dos carboidratos.

Compostos de cadeia longa, como álcoois alifáticos e ácidos graxos saturados, apresentaram-se estáveis às condições de branqueamento estudadas e, também, aumentaram suas quantidades nas polpas revertidas, após hidrólise dos ésteres graxos. Os compostos identificados, aparentemente, não apresentaram correlação direta com a reversão de alvura, pois a polpa branqueada pela seqüência AZDP tem menor reversão e maior teor de compostos identificados.

A seqüência de branqueamento D(EP)DP proporcionou uma estabilidade de alvura menor nas duas polpas, sendo os compostos identificados praticamente comuns entre as polpas. Essa maior reversão foi influenciada significativamente

pelos teores de ácidos hexenurônicos, não removidos nestas seqüências de branqueamento. Um outro fator importante é a umidade, que proporciona maior instabilidade de alvura, quando a polpa fica exposta por um período longo. A reversão de alvura, também, é influenciada pelo tipo de madeira, cozimento e a seqüência de branqueamento empregada.

A metodologia empregada para correlacionar a reversão de alvura das polpas branqueadas pelas seqüências D(EP)DP e AZDP, e a composição química da polpa antes e após a reversão apresentou pontos positivos, mas há necessidade de uma padronização no método de análise utilizado para a mensuração da reversão de alvura e suas causas.

Os resultados apresentados, neste trabalho, não estão claramente determinados quanto às causas da instabilidade de alvura nas polpas branqueadas. A estabilidade de alvura de polpa Kraft branqueada é composta por uma matriz de variáveis, em que os maiores causadores da reversão de alvura são: tipo de madeira, teor de metais, temperatura, lignina residual, grupos carbonila e carboxila, os quais deverão ser mais bem avaliados, pois, isoladamente não justificam o fenômeno da reversão de alvura.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS, C. S. R. F. **Compostos orgânicos de baixo peso molecular de *Eucalyptus globulus*: comportamento durante o cozimento kraft da madeira e branqueamento da pasta celulósica.** 2003. 222 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química. Universidade de Aveiro. Aveiro.

BEYER, M.; BÄURICH, C.; e FISHER, K. Mechanismen der licht-und warmeinduzierten vergilgung von von faserstoffen – Das Papier 10(A): V8-V14, 1995.

BOUCHARD, J.; POLVERARI, M.; MORELLI, E.; GARNON, P.; PICOTTE, R. Brightness reversion and brightness loss in fully bleached kraft pulp: a case study. In: 85th ANNUAL MEETING, 1999, Montreal. **Proceedings...**Montreal: Pulp and Paper Association of Canada, 1999, v. B, p. B 151.

BUCHERT, J.; BERGNOR, E.; LINDBLAD, G.; VILKARI, L. E EK, M. Significance of xylan and glucomannan in The brightness reversion of kraft pulps, **Tappi journal**, v. 80, n. 6, p. 165,1997.

CASEY, J. P. Color reversion. In: LORAS, V. **Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology**, 2. ed. New York, 1980, v. 1, p. 710-722.

CHIRAT, C.; DE LA CHAPELLE. Heat and light–Induced brightness reversion of bleached chemical pulps, **J. pulp paper sci**, v. 25, n. 6, p. 201, 1999.

CHARLET, P.; LENON, G.; JOSELEAU, B.; CHAREYRE, P. Analyses of extractives from different wood species. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9 Montreal. **Proceedings...** Montreal, CPPA, p. 15, 1997.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; GIRARD, R.; JAASKELAINEN, A.; ARGYROPOULOS, D. S. Influence of pulping conditions on *Eucalyptus* kraft pulp yield, quality and bleachability. **Tappi journal**, v. , n. 8, p. 1, 2001.

COLODETTE, J.L. Módulo IV: Química e Tecnologia do branqueamento de Celulose **Curso de pós-graduação strictu sensu em tecnologia de celulose e papel.**Viçosa: UFV, 2002. Apostila.

COLODETTE, J. L.; EIRAS, K. M. M.; OLIVEIRA, R.; VENTORIM, G. The effect of wood supply and bleaching process on pulp brightness stability, PROC. EUCEPA CONFERENCE. SUSTAINABLE DEVELOPMENT FOR THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 28, Lisboa, 2-4 Abril. Tecnicelpa, Tomar, Portugal. **Proceedings...**, p. 65-73. 2003.

- COSTA, M. M. **Alternativas para remoção de extrativos na produção de polpa solúvel totalmente isenta de cloro a partir de *Eucalyptus* spp.** 1997. Tese (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- COSTA, M. M.; COLODETTE, J., L. Efeito da composição química da polpa Kraft – O₂ na sua branqueabilidade. In: 34° CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, ABTCP, 2001, São Paulo. **Proceedings...**, São Paulo, Brasil, 2001.
- COSTA, M. M.; OLIVEIRA, M. J.; SANTOS, C. A. Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpas Kraft branqueada de *Eucalyptus* spp. In: CÓLOQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 2003, Viçosa. **Proceedings...**, Viçosa, Brasil, 2003.
- CRUZ, M. P. **Caracterização de extrato de *Eucalyptus* e depósitos de ‘Pitch’ envolvidos na farbicação de polpa de celulose e papel.** 2004. Tese (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- DAHLMAN, O. Effects of hardwood xylan dissolution/sorption fibre charge and pulp yield. In: CÓLOQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 2003, Viçosa. **Proceedings...**, Viçosa, Brasil, 2003.
- D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.). **Celulose e papel**, Volume I: Tecnologia de fabricação de pasta celulósica, 2^a ed. São Paulo: SENAI e IPT, 1988.
- DEL RÍO, J. C.; GUTIÉRREZ, A.; GONZÁLES-VILA, F. J., Analysis of impurities occurring in a totally chlorine free-bleached kraft pulp¹, **Journal of Chromatography A.**, v. 830, p. 227, 1999.
- DEL RÍO, J.; ROMERO, J.; GUTIÉRREZ, A. Analysis of pitch deposits produced in kraft pulp mills using a totally chlorine free bleaching sequence. **Journal of Chromatography A.**, v. 874, p. 235-45, 2000.
- DENCE, C.; e REEVE, D. **Pulp bleaching: principles and practice.** Atlanta: Tappi Press, 1996.
- EIRAS, K.M.M.; COLODETTE, J.L.; LIMA, M.M.; ARAÚJO, G.T.; KEULLER, O.L.M. Causas principais da instabilidade de alvura de polpas Kraft de eucalipto. In: CÓLOQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 2003, Viçosa. **Proceedings...**, Viçosa, Brasil, 2003.
- FERREIRA, J. P; VANZELLER, J. P.; LUCAS, V.; SÖDERSTAM, G. Influence of process parameters on brightness reversion – a Multivariate Analyses Approach In: CÓLOQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 2003, Viçosa. **Proceedings...**, Viçosa, Brasil, 2003.

FORSSKAHL, I.; TYLLI, H.; HORTLING, B.; e OLKKONEN, C. Heat and light induced chromophore changes in xylan fractions from birch. In. INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE. **Proceedings...**, Jyvaskyla, v. 2, p. 569, 1998.

FORSSKANL, I.; TYLLI, H.; OLKKONEN, C. Participation of Carbohydrate-Derived Chromophores in the Yellowing of High-Yield and TCF Pulps, **J. pulp paper sci**, v. 26, n. 7, p. 245, 2000.

FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D.; PASCOAL NETO, C. Oxidized Derivatives of Lipophilic Extractives Formed during Hardwood Kraft Pulp Bleaching, **Holzforschung**, v. 57, n. 5, p. 503, 2003.

GELLERSTEDT, G.; LI, J. HPLC method for the quantitative determination of hexeneuronic acid groups in chemical pulps, **Carbohydrate Res**, v. 294, p. 41, 1996.

GELLERSTEDT, G., AL-DAJANI, W. W. On the bleachability of kraft pulps. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9 Montreal. Anais... Montreal, CPPA, p. A1-1, 1997.

GELLERSTEDT, G.; DAHLMAN, O. Recent Hypotheses for Brightness Reversion of Hardwood Pulps. In: CÓLOQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 2003, Viçosa. **Proceedings...**, Viçosa, Brasil, 2003.

GIERER, J. The chemistry of delignification. A general concept: Part II **Holzforschung**, v. 36, n.1, p. 55, 1982.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra: In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C.H. (ed.) **Lignins**. New York: Wiley Interscience, p. 241-266, 1971.

GOTILIEB, O. R. **Introdução à espectrometria de massas das substâncias orgânicas**. Rio de Janeiro, 1968. 175 p.

GRANSTRÖM, A.; ERIKSSON, T.; GELLERSTEDT, G and RÖÖST, C.; LARSSON P. Variables affecting the thermal yellowing of TCF-bleached birch Kraft pulps, **Nordic Pulp & Paper Res. J.**, v. 16, n. 1, p. 18, 2001.

GRANT, D. W. Analysis and Optimization. In: **Capillary Gas Chromatography**. Series Editors, 1995. cap. 8, p. 234-266.

GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. Papermaking science and technology. Editor, Book 3: **Forest products chemistry**. Helsinki: Fapet Oy, 2000. 350p.

GUVEN, E.; GENCO, J. M.; MILLER, W. **Medium consistency oxygen delignification of southern hardwoods**. Fundamentals and applications in pulping,

papermaking, and chemical preparation: the Forest Products symposium. AIChE symposium series: v. 92, n. 311, p. 10, 1995.

HENRIQUE, P. M. **Aspectos da reversão de alvura em pasta ECF**. Viçosa – MG. Monografia – Universidade Federal de Viçosa, 2003.

IKEDA, T.; OHI, H. Brightness Stability and hexenuronic acid content of totally chlorine-free hardwood bleached pulp. **12th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY**, June 9-12, 2003.

JANSON, J.; e FORSSK? HL, I. Influence of metal ions and complexing agents on the color stability of lignin rich pulps. In: TAPPI INTERNATIONAL WOOD AND PULPING CHEMISTRY SYMPOSIUM, 1989, Atlanta. **Proceedings...**, Atlanta: Tappi Press, 1989, p.603.

JIANG, Z.; LIEROP, B. V.; BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry, **Tappi journal**, v. 83, n. 1, p. 167, 2000.

KRAFT, P. In: **Pulp & Paper Manufacture**, Vol. 1, McDonald, R. G. (Editor), and ed., McGraw-Hill Book Company, New York, p. 628-725, 1967.

LJUNGGREN, S. C. & JOHANSSON, E. C., International oxygen delignification conference, Tappi. **Proceeding**. p. 125, 1987.

LJUNGGREN, S. C. & JOHANSSON, E. C., “The kinetics of lignin structures during oxygen bleaching: Part 4 – The reactivities of different lignin model compounds and the influence of metal ions on rate degradations”, **Journal of wood chemistry and technology**, v. 14, n. 4, p. 507, 1994.

MALLET, S. M. S. Aspectos da reversão de alvura em pastas branqueadas de celulose Kraft. **O Papel**, n. 11, p. 135, 1992.

MCLELLAN, F.; COLODETTE, J. L.; FAIRBANK, M. G.; WHITING, P. Factors affecting ambient thermal reversion of high-yield pulps, **J. pulp paper sci**, v. 16, n. 6, p. 173, 1990.

PERISSOTTO, D.; RAMOS, L. P. Estudo das ligninas de polpas Kraft e Kraft MMC obtidas pelo método de Björkman e por acidólise com Dioxano:HCl. **CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL**, 2000.

PERISSOTO, D. O.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Estudo dos extrativos da polpa Kraft de Eucalyptus, **O Papel**, n. 8, p. 69, 2000.

RAGNAR, M.; DAHLLÖF, H. ECF bleaching of Eucalypt Kraft pulp-bleaching chemical needs and yellowing characteristics of different sequences, **Nordic Pulp & Paper Res. J.**, v. 17, n. 3, p. 228, 2002.

RAPSON, W. H.; HAKIM, K. A. Carbonyl groups in cellulose and colour reversion, **Pulp and paper magazine of Canada**, n. 6, p. 151, 1957.

RAPSON, W. H.; ANDERSON, C. B.; MAGUED, A. Brightness of naturally aged laboratory – bleached pulps, **Tappi journal**, v. 72, n.11, p. 147, 1989.

SAVOIE, M.; TESSIER, P. Brightness reversion during bleaching and its impact on bleach plant control, **pulp e paper Canada**, v. 102, n. 10, p. 33, 2001.

SILVA, D. J.; COLODETTE, J. L.; BRITO, A. S. C. H. A química do branqueamento com ozônio – Uma revisão – parte I, **O Papel**, n. 6, p. 46, 1996a.

SILVA, D. J.; COLODETTE, J. L.; BRITO, A. S. C. H. A química do branqueamento com ozônio – Uma revisão – parte II, **O Papel**, n. 7, p. 75, 1996b.

SILVA, E. L.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Caracterização do efeito cumulativo das etapas de branqueamento (O-Q-OP-ZQ-PO) sobre a composição centesimal e estrutura fina de polpas Kraft, **CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL**, 2000.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Editora Guanabara. Rio de Janeiro, 2002.

SILVESTRE, A. J. D.; FREIRE, C. S. R.; PASCOAL NETO, C. *Eucalyptus globulus* wood extractives: composition and fate during pulping and bleaching. **7th Brazilian Symposium, On the chemistry of lignins and other wood components**, 69, 2001:

SIQUEIRA, J. L. D; SILVA, L. L. Branqueamento de polpa Kraft de Eucalyptus – O papel do peróxido de hidrogênio. In: **CÓLOQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO**, 2003, Viçosa. **Proceedings...**, Viçosa, Brasil, 2003.

SJÖSTRÖM, J.; ALÉN, R. **Anaytical methods in wood chemistry pulping, and papermaking**. Ed. Springer, p. 316, 1999.

SOUZA, P. R. L. Controle de cor de papéis brancos: a experiência da BahiaSul Celulose S.A. In. **28° CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL**, ABTCP, 1995, São Paulo. **Proceedings...**, São Paulo, Brasil, 1995.

SUESS, H., U.; LEPORINI, C. Progressos obtidos no branqueamento para se atingir alta alvura com baixa reversão, **O Papel**, n. 2, p. 59, 2005.

TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V.; TENKANEN, M.; BURCHERT, J.; HAUSALO, T. Characterisation of 4-deoxy-beta-L-threo-hex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, **Carbohydr. Res.**, v. 272, p. 55, 1995.

TENKANEN, M.; GELLERSTEDT, G.; VUORINEN, T.; TELEMAN, A.; PERTTULA, M.; LI, J. and BUCHERT, J. Determination of Hexenuronic Acid in Softwood Kraft Pulps By Three Different Methods, **J. pulp paper sci.**, v. 25, n. 9, p.306, 1999.

TÖRNGREN, A.; GELLERSTEDT, G. The nature of organic bound chlorine from ECF – bleaching found in kraft pulp. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9 Montreal. **Proceedings...** Montreal, CPPA, p. M2-1, 1997.

VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTROM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Washington, **Proceedings...**, Washington, Tappi, p. 43, 1996.

VUORINEN, T.; FAGERSTROM, P.; RASANEN, E.; VIKKULA, A.; HENRICSON, K.; TELEMAN, A. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9 Montreal. **Proceedings...** Montreal, CPPA, p. M4-1, 1997.

VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTROM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF bleaching of kraft pulps, **J. pulp paper sci.**, v. 25, n. 5, p.155, 1999.

WALLIS, A., F., A.; WEARNE, R., H. Analysis of resin in eucalypt woods and pulps, **Appita J.**, v. 52, n. 4, p. 295, 1999.

GLOSSÁRIO

Alvura – Propriedade óptica usada para avaliar a qualidade da polpa após o branqueamento, a qual mede o fator de reflectância difusa no azul, isto é, a quantidade de luz refletida pela superfície da polpa.

Consistência – Quantidade de massa seca (em g) em 100 ml de suspensão.

ECF – Tecnologia de branqueamento de celulose sem o uso de cloro elementar (Cl_2 ou Cl).

“Kraft” – Vocabulário em alemão, que significa forte, utilizado para indicar o processamento químico da madeira, com reposição de Na_2SO_4 , que resulta em uma celulose de resistência mais elevada, desenvolvido originalmente na Alemanha, em 1879.

Número Kappa – Medida do teor de lignina residual na polpa, obtida pela quantidade de KMnO_4 que reage com a lignina residual após a etapa de cozimento, informando o grau de deslignificação da polpa analisada.

“Pitch” – Vocabulário em inglês, que significa substância resinosa preta ou marrom escura, aderente, obtida da destilação do alcatrão ou terebentina, usada para selar fissuras em barcos; [utilizado para indicar o resultado da reação da resina da madeira (extrativos) com metais (impurezas), que se acumula em equipamentos, podendo depositar na folha de celulose, formando manchas e contaminando-a].

Polpação – Processo de cozimento dos cavacos, que resulta em licor e cavacos cozidos.

Reversão – Propriedade óptica usada para medir a estabilidade da alvura da polpa branqueada.

TCF – Tecnologia de branqueamento de celulose sem o uso de cloro.

Teor de lignina residual – Propriedade usada para avaliar a intensidade da deslignificação nos estágios de pré-branqueamento, e indicar a quantidade de reagentes de branqueamento necessária nos estágios posteriores.

Viscosidade – Análise que mede a viscosidade de uma solução de pasta celulósica dissolvida em um solvente; permite conhecer o grau de degradação da fibra de celulose sofrida durante as etapas de deslignificação e branqueamento; está relacionada com o tamanho e configuração das moléculas e, sob condições experimentais apropriadas, diretamente com a massa molecular média da amostra.

APÊNDICE

APÊNDICE A

Quadro 1 A – Sequência D(EP)DP (polpa B pré-O₂)

Condições e resultados	ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO					
	D ₀	(EP)	D ₁	P		
Consistência, %	10	10	8,1	8	8	8
Temperatura, °C	60	90	78	75	75	75
Tempo, min	10	150	120	120	120	120
Pressão inicial, Kpa	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/T s.a.	-	6	-	3	5	7
O ₂ , kg/T s.a.	-	-	-	-	-	-
O ₃ , kg/T s.a.	-	-	-	-	-	-
NaOH, kg/T s.a.	-	12	-	2,5	3,5	4,5
H ₂ SO ₄ , kg/T s.a.	6	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/T s.a.	19,69	-	12	-	-	-
MgSO ₄ , kg/T s.a.	-	-	-	-	-	-
Fator Kappa	0,22	-	-	-	-	-
pH inicial	-	-	9,24	11,52	11,07	11,11
pH final	3,22	10,67	4,3	10,8	10,73	11,04
Alvura % ISO	70,3	81,6	87,7	89,0	90,1	90,1
Reversão de alvura* % ISO	-	-	-	87,3	88,6	88,3
Reversão de alvura** % ISO	-	-	-	-	80,6	-
Lignina, insolúvel %	-	-	-	-	2,96	-
Lignina, solúvel %	-	-	-	-	0,075	-
ác. Hexenurônico, mmol/kg	30,5	26,22	10,5	-	9,1	-
Número Kappa	-	4,93	-	-	-	-
Viscosidade	24,66	15,68	15,79	-	13,67	-

Teor de metais (ppm) após o estágio (P): Fe= 11,61, Cu= 1,29, Mn= 0,83, Ca= 232,18 e Mg= 117,64.

* Reversão de alvura a seco.

** Reversão de alvura úmida.

APÊNDICE B

Quadro 1 B – Sequência AZDP (polpa B pré-O₂)

Condições e resultados	ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO					
	A	Z	D ₁	P		
Consistência, %	11	11	11	11	11	11
Temperatura, °C	95	40	80	95	95	95
Tempo, min	120	1	60	45+45	45+45	45+45
Pressão inicial, Kpa	-	-	-	2,5	2,5	2,5
H ₂ O ₂ , kg/T s.a.	-	-	-	3	6	9
O ₂ , kg/T s.a.	-	-	-	-	-	-
O ₃ , kg/T s.a.	-	4,2	-	-	-	-
NaOH, kg/T s.a.	-	-	7	1,5	7	9
H ₂ SO ₄ , kg/T s.a.	7	2	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/T s.a.	-	-	25	-	-	-
MgSO ₄ , kg/T s.a.	-	-	-	1,5	1,5	1,5
Fator Kappa	-	-	-	-	-	-
pH inicial	3,57	2,8	-	11,37	11,57	11,26
pH final	3,97	3,3	3,8	9,19	10,68	10,63
Alvura % ISO	54,1	70,6	87,7	88,8	90,4	90,1
Reversão de Alvura* % ISO	-	-	-	87,5	89,5	89,0
Reversão de Alvura** % ISO	-	-	-	-	88,4	-
Lignina, insolúvel %	-	-	-	-	3,6	-
Lignina, solúvel %	-	-	-	-	0,067	-
ác. Hexenurônico, mmol/kg	27,85	10,5	1,13	-	0,22	-
Número Kappa	6,55	2,3	-	-	-	-
Viscosidade	22,82	13,34	12,92	-	10,24	-

Teor de metais (ppm) após o estágio (P): Fe= 11,15, Cu= ND, Mn= ND, Ca= 141,07 e Mg= 157,81.

* Reversão de alvura a seco.

** Reversão de alvura úmida.

APÊNDICE C

Quadro 1 C – Sequência D(EP)DP (polpa V pré-O₂)

Condições e resultados	ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO			
	D ₀	(EP)	D ₁	P
Consistência, %	10	10	8,1	8
Temperatura, °C	60	90	78	75
Tempo, min	10	150	120	120
Pressão inicial, Kpa	-	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/T s.a	-	6	-	1
O ₂ , kg/T s.a.	-	-	-	-
O ₃ , kg/T s.a.	-	-	-	-
NaOH, kg/T s.a.	-	12	0,5	2
H ₂ SO ₄ , kg/T s.a.	6	-	-	-
ClO ₂ , kg/T s.a.	22,44	-	15	-
MgSO ₄ , kg/T s.a.	-	-	-	-
Fator Kappa	0,22	-	-	-
pH inicial	-	-	9,12	11,05
pH final	2,5	10,9	3,9	10,8
Alvura % ISO	75,0	83,8	90,7	91,5
Reversão de alvura* % ISO	-	-	-	88,9
Reversão de alvura** % ISO	-	-	-	83,4
Lignina, insolúvel %	-	-	-	4,45
Lignina, solúvel %	-	-	-	0,059
ác. Hexenurônico, mmol/kg	30,52	27,15	7,34	6,2
Número Kappa	-	4,62	-	-
Viscosidade	25,35	23,96	22,91	22,53

Teor de metais (ppm) após o estágio (P): Fe= 9,18, Cu= ND, Mn= 0,58, Ca= 119,66 e Mg= 195,98.

* Reversão de alvura a seco.

** Reversão de alvura úmida.

APÊNDICE D

Quadro 1 D – Sequência AZDP (polpa V pré-O₂)

Condições e resultados	ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO					
	A	Z	D ₁	P		
Consistência, %	11	11	11	11	11	11
Temperatura, °C	95	40	80	95	95	95
Tempo, min	120	1	60	45+45	45+45	45+45
Pressão inicial, Kpa	-	-	-	2,5	2,5	2,5
H ₂ O ₂ , kg/T s.a.	-	-	-	3	6	9
O ₂ , kg/T s.a.	-	-	-	-	-	-
O ₃ , kg/T s.a.	-	4,2	-	-	-	-
NaOH, kg/T s.a.	-	-	8,5	4	7	8
H ₂ SO ₄ , kg/T s.a.	6	2	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/T s.a.	-	-	35	-	-	-
MgSO ₄ , kg/T s.a.	-	-	-	1,5	1,5	1,5
Fator Kappa	-	-	-	-	-	-
pH inicial	2,6	2,6	-	11	11,05	11,26
pH final	2,76	2,7	3,66	9,73	10,99	10,86
Alvura % ISO	59,6	66,9	87,3	89,7	91,0	91,7
Reversão de alvura* % ISO	-	-	-	89,0	90,5	90,6
Reversão de alvura** % ISO	-	-	-	-	89,6	-
Lignina, insolúvel %	-	-	-	-	4,3	-
Lignina, solúvel %	-	-	-	-	0,096	-
ác. Hexenurônico, mmol/kg	25,97	16,12	1,86	-	0,82	-
Número Kappa	7,04	4,54	-	-	-	-
Viscosidade	26,63	18,92	19,9	-	14,9	-

Teor de metais (ppm) após o estágio (P): Fe= 8,8, Cu= ND, Mn= ND, Ca= 86,81 e Mg= 250,61.

* Reversão de alvura a seco.

** Reversão de alvura úmida.