

LINCON ALMEIDA VILAS BOAS

**IDENTIFICAÇÃO DE CONSTITUINTES QUÍMICOS POTENCIALMENTE
ENVOLVIDOS NA REVERSÃO DE ALVURA DE POLPA KRAFT
BRANQUEADA PELAS SEQUÊNCIAS $OZD_{HT}(PO)D$ E OZ/EDP**

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

V697i
2005

Vilas Boas, Lincon Almeida, 1980-

Identificação de constituintes químicos potencialmente envolvidos na reversão de alvura de polpa Kraft branqueada pelas sequências OZD_{HT}(PO)D e OZ/EDP. / Lincon Almeida Vilas Boas. – Viçosa: UFV, 2005.

xx, 132f. : il. ; 29cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 111-119.

1. Celulose – Branqueamento com ozônio – Efeito da lignina residual. 2. Polpa de madeira – Branqueamento. 3. Espectrometria de massas. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

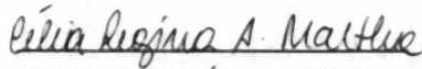
CDO adapt CDD 634.98617


LINCON ALMEIDA VILAS BOAS


IDENTIFICAÇÃO DE CONSTITUINTES QUÍMICOS POTENCIALMENTE ENVOLVIDOS NA REVERSÃO DE ALVURA DE POLPA KRAFT BRANQUEADA PELAS SEQUÊNCIAS OZDHT(PO)D E OZ/EDP

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".

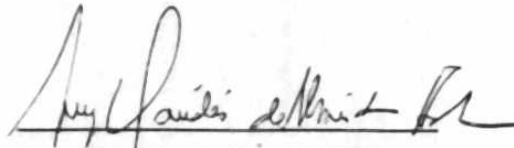
Aprovada: 18 de julho 2005.


Célia Regina Álvares Maltha
(Conselheiro)


Jorge Luiz Colodette
(Conselheiro)


Elson Santiago de Alvarenga


Tânia Márcia do Sacramento Melo


Luiz Cláudio de Almeida Barbosa
(Orientador)

A Deus,

Ao meu pai, Carlos A. Vilas Boas de Almeida

A minha mãe Maria P. Almeida Vilas Boas

A minha irmã, Mariana A. Vilas Boas

A minha namorada, Sueli F. Guimarães

Aos meus familiares

Aos meus amigos

AGRADECIMENTOS

Ao professor Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, pelos ensinamentos ministrados durante o curso de mestrado, pela orientação, pela amizade e pelo incentivo para realização deste estudo.

À professora Célia Regina A. Maltha e aos professores Jorge Luiz Colodette e Antônio Jacinto Demuner, pelas contribuições e sugestões dadas no decorrer deste trabalho e pelos ensinamentos ministrados durante o curso de mestrado.

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.

À minha namorada Sueli F. Guimarães pela compreensão, incentivo, e colaboração em todos os momentos bons e ruins do mestrado.

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

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

Aos colegas e amigos, Patrícia F. Pereira, William A. Saliba, Robson Teixeira, Silva Ribeiro, Mariluze Cruz, Carlos Eduardo, Flaviano Silvério, Romildo, Ana Márcia, Fabricia, Ulisses, Guilherme, Fabrício, Vanessa e demais colegas pelo incentivo e partilha dos momentos difíceis e alegres durante o curso.

À secretaria da pós-graduação Marisa, pela atenção e amizade.

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

BIOGRAFIA

Lincon Almeida Vilas Boas, filho de Carlos Alberto Vilas Boas de Almeida e Maria Pereira Almeida Vilas Boas, nasceu em 10 de maio de 1980, Eunápolis – BA.

Em 1999, ingressou no Curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em setembro de 2002 em Licenciatura e em março de 2003 em Bacharel.

Em agosto de 2003, ingressou no curso de pós-graduação em Agroquímica, como pesquisador da área de concentração de Química de celulose, na Universidade Federal de Viçosa.

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

CONTEÚDO

LISTA DE QUADROS E TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xvi
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	2
2.1. <i>HISTÓRIA DO PAPEL.....</i>	<i>2</i>
2.2. O MERCADO DE CELULOSE E PAPEL NO BRASIL.....	3
2.3. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CELULOSE E PAPEL.....	4
2.4. AGENTES DE BRANQUEAMENTO	6
2.5. INFLUÊNCIA DO ESTAGIO DE OZONÓLISE NO BRANQUEAMEN- TO.....	8
2.6. REVERSÃO DE ALVURA.....	9
2.6.1. FATORES EXTERNOS.....	9
2.6.2. FATORES INTERNOS.....	10
2.6.2.1. <i>LIGNINA RESIDUAL.....</i>	<i>10</i>
2.6.2.2. <i>CARBOIDRATOS OXIDADOS.....</i>	<i>12</i>
2.6.2.3. <i>ÁCIDOS HEXENURÔNICOS (AHex' s).....</i>	<i>14</i>
2.6.2.4. <i>EXTRATIVOS E RESINAS.....</i>	<i>14</i>
2.6.2.5. <i>EFEITO DOS METAIS.....</i>	<i>15</i>
2.7. <i>INFLUÊNCIA DO ESTÁGIO DE OZONÓLISE EM RELAÇÃO À REVERSÃO DE ALVURA.....</i>	<i>15</i>
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
3.1. <i>MATERIAIS.....</i>	<i>16</i>
3.2. <i>METODOLOGIA.....</i>	<i>17</i>
3.2.1. <i>TEOR ABSOLUTAMENTE SECO (a.s.).....</i>	<i>17</i>
3.2.2. <i>BRANQUEAMENTO.....</i>	<i>17</i>
3.2.2.1. <i>BRANQUEAMENTO UTILIZANDO A SEQUÊNCIA OZD_{HT}(PO)D.....</i>	<i>18</i>

3.2.2.2 BRANQUEAMENTO UTILIZANDO A SEQÜÊNCIA OZ/EDP.....	19
3.2.3. CONFECÇÃO DE FOLHAS DE CELULOSE.....	19
3.2.4. ALVURA	20
3.2.5. REVERSÃO DE ALVURA.....	20
3.2.6. CARACTERIZAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA.....	20
3.2.6.1.DETERMINAÇÃO DO NÚMERO KAPPA (NK).....	20
3.2.6.2.DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE PERMANGANATO (NP)..	22
3.2.6.3 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE.....	23
3.2.6.4.DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁCIDOS HEXENURÔNICOS.....	23
3.2.6.5. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS.....	24
3.2.6.6. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE METAIS.....	24
3.2.7. ANÁLISE PELA ESPECTROSCOPIA DE UV- VISÍVEL.....	25
3.2.8. TRATAMENTO DOS SOLVENTES.....	25
3.2.9. PREPARO DOS EXTRATOS DE POLPA CELULÓSICA.....	25
3.2.10. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	25
3.2.11. DERIVATIZAÇÃO.....	26
3.2.12. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-EM).....	26
3.2.13. ANÁLISE QUANTITATIVA DOS EXTRATOS.....	27
3.2.14. ANÁLISE POR PI- CG-EM.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA.....	28
4.2. A INFLUÊNCIA DAS SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO NA ESTABILIDA-DE DE ALVURA.....	31
4.2.1.ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO.....	31
4.2.2. CARACTERIZAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA.....	33
4.3. ANÁLISE DAS POLPAS POR ESPECTROSCOPIA DE UV-VISÍVE.....	35
4.4. PREPARO DOS EXTRATOS.....	38
4.5 EXTRAÇÃO SEQÜENCIAL COM DICLOROMETANO (DCM) E ACETATO DE ETILA (AcOEt).....	38
4.6. EXTRAÇÃO COM ÁGUA.....	41
4.7. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA POLPA CELULÓSICA PELA SEQÜÊNCIA DE BRANQUEAMENTO OZD _{HT} (PO)D.....	42

4.7.1. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	42
4.7.2. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-EM).....	52
4.7.3. ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA POR CG-EM.....	56
4.7.4 ANÁLISE POR PI-CG-EM.....	79
4.8. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA SEQÜÊNCIA OZ/EDP.....	82
4.8.1. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV).....	82
4.8.2. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-EM).....	88
4.8.3. ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA POR CG-EM.....	91
4.8.4. ANÁLISE POR PI-CG-EM.....	107
5. CONCLUSÃO.....	109
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111
APÊNDICE A.....	119
APÊNDICE B.....	128

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 – Condições de branqueamento para a seqüência OZD _{HT} (PO)D....	17
Quadro 2 – Condições de branqueamento para a seqüência OZ/EDP.....	18
Tabela 1: Fator de correção – f para consumo de 50% de KMnO ₄	22
Tabela 2 - Resultados da caracterização da polpa submetida ao branqueamento pela seqüência OZD _{HT} (PO)D.....	28
Tabela 3 - Resultados da caracterização da polpa submetida ao branqueamento pela seqüência OZ/EDP.....	29
Tabela 4: Massa (mg de extrato / 10g de polpa seca) de extratos da polpas do último estágio das seqüências OZD _{HT} (PO)D e OZ/EDP em água.....	42
Tabela 5: Constituintes químicos (mg de composto/ kg de polpa seca) identificados os extratos em DCM e AcOEt obtidos da polpa pelo estágio O da seqüência OZD _{HT} (PO)D.....	57
Tabela 6: Constituintes químicos (mg de composto/ kg de polpa seca) identificados nos extratos em DCM e AcOEt obtidos da polpa pelo estágio Z da seqüência OZD _{HT} (PO)D.....	59
Tabela 7: Constituintes químicos (mg de composto/ kg de polpa seca) identificados nos extratos em DCM e AcOEt obtidos da polpa pelo estágio D _{HT} da seqüência OZD _{HT} (PO)D.....	62
Tabela 8: Constituintes químicos (mg de composto/ kg de polpa seca) identificados nos extratos em DCM e AcOEt obtidos da polpa pelo estágio (PO) da seqüência OZD _{HT} (PO)D	64

Tabela 9: Constituintes químicos identificados (mg de composto/ kg de polpa seca) nos extratos em DCM e AcOEt obtidos da polpa pelo estágio D da seqüência OZD _{HT} (PO)D.....	67
Tabela 10: Constituintes químicos identificados por Pi-CG-EM na polpa celulósica fornecida pelo estágio de dioxidação (D) da seqüência OZD _{HT} (PO)D antes e após a reversão.....	79
Tabela 11: Constituintes químicos identificados (mg de composto/ kg de polpa seca) nos extrato em DCM e AcOEt obtidos das polpas pelo estágio de ozonólise com extração alcalina (Z/E) da seqüência OZ/EDP.....	91
Tabela 12: Constituintes químicos identificados (mg de composto/ kg de polpa seca) nos extratos em DCM e AcOEt obtidos das polpas pelo estágio de dioxidação (D) da seqüência OZ/EDP.....	94
Tabela 13: Constituintes químicos identificados (mg de composto/ kg de polpa seca) nos extratos em DCM e AcOEt obtidos das polpas pelo estágio de peroxidação “P” da seqüência OZ/EDP	97
Tabela 14: Constituintes químicos identificados na polpa celulósica por Pi-CG-EM do estágio de peroxidação (P) da seqüência OZ/EDP antes e após a reversão.....	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas do processo de produção de celulose.....	5
Figura 2: Reação de fragmentos de lignina residual sob luz e/ou calor e oxigênio.....	12
Figura 3: Formação de enedios de origem dos carboidratos.....	13
Figura 4: Reação dos ácidos hexenurônicos com ozônio.....	16
Figura 5 - Estágios de branqueamentos utilizando a seqüência OZD _{HT} (PO)D.....	18
Figura 6 - Estágios de branqueamento utilizando a seqüência OZ/EDP.....	19
Figura 7: Relação entre NCP, cromóforos (NK,NP) e ácidos hexenurônicos (AHex's), através da seqüência de branqueamento OZD _{HT} (PO)D.....	31
Figura 8: Relação entre NCP, cromóforos (NK,NP) e ácidos hexenurônicos (AHex's), através da seqüência de branqueamento seqüência OZ/EDP.....	32
Figura 9: Espectros no UV-Visível da folha de celulose obtida pela seqüência OZD _{HT} (PO)D antes e após a reversão de alvura: (A) estágio pré-O ₂ (O); (B) estágio Z; (C) estágio D _{HT} ; (D) estágio D.....	35
Figura 10: Espectros no UV-Visível da folha de celulose obtida pela seqüência OZ/EDP antes e após a reversão de alvura: (A) estágio pré-O ₂ (O); (B) estágio Z/E; (C) estágio D; (D) estágio P.....	37

Figura 11: Teor dos extratos das polpas obtidas pela seqüência OZD_{HT}(PO)D: (A) extratos em DCM e ACOEt antes da reversão; (B) extratos em DCM e ACOEt.....39

Figura 12: Teor dos extratos das polpas obtidas pela seqüência OZ/EDP: (A) extratos em DCM e ACOEt antes da reversão; (B) extratos em DCM e ACOEt antes da reversão; (C) extratos totais antes e após a reversão.....40

Figura 13: Espectros no infravermelho do extrato da polpa obtida pelo estágio pré-O₂ (O): (A) extrato em DCM antes da reversão; (B) extrato em DCM após a reversão; (C) extrato em AcOEt antes da reversão; (D) extrato em AcOEt após a reversão.....46

Figura 14: Espectros no infravermelho do extrato da polpa obtida pelo estágio D_{HT} da seqüência OZD_{HT}(PO)D: (A) extrato em DCM antes da reversão; (B) extrato em DCM após a reversão; (C) extrato em AcOEt antes da reversão; (D) extrato em AcOEt após a reversão.....47

Figura 15: Espectros no infravermelho do extrato da polpa obtida pelo estágio Z da seqüência OZD_{HT}(PO)D (A) extrato em DCM antes da reversão; (B) extrato em DCM após a reversão; (C) extrato em AcOEt antes da reversão; (D) extrato em AcOEt após a reversão.....48

Figura 16: Espectros no infravermelho do extrato da polpa obtida pelo estágio (PO) da seqüência OZD_{HT}(PO)D: (A) extrato em DCM antes da reversão; (B) extrato em DCM após a reversão; (C) extrato em AcOEt antes da reversão; (D) extrato em AcOEt após a reversão.....49

Figura 17: Espectros no infravermelho do extrato da polpa obtida pelo estágio D da seqüência OZD_{HT}(PO)D: (A) extrato em DCM antes da reversão; (B) extrato em DCM após a reversão; (C) extrato em AcOEt antes da reversão; (D) extrato em AcOEt após a reversão.....50

Figura 18: Espectros no infravermelho do extrato da polpa obtida pelo estágio D da seqüência OZD _{HT} (PO)D: (A) extrato em água antes da reversão; (B) extrato em água após a reversão.....	51
Figura 19: Cromatogramas dos extratos em DCM das polpas obtidas pelo estágio D da seqüência OZD _{HT} (PO)D: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.....	54
Figura 20: Cromatogramas dos extratos em AcOEt das polpas obtidas pelo estágio D: da seqüência OZD _{HT} (PO)D(A) antes da reversão; (B) após a reversão.....	55
Figura 21: Teor de compostos por classe química antes e após a reversão da seqüência OZD _{HT} (PO)D: (A) Hidrocarbonetos; (B) Álcoois; (C) Esteróides; (D) Ácidos graxos.....	71
Figura 22: Teor de compostos por classe química antes e após a reversão da seqüência OZD _{HT} (PO)D: (A) Ácidos graxos insaturados; (B) Ácidos graxos hidrolisados; (C) Ácidos carboxílicos de pequena massa molar; (D) Carboidratos.....	72
Figura 23: Teor de compostos por classe química antes e após a reversão da seqüência OZD _{HT} (PO)D: (A) Compostos furânicos; (B) Compostos aromáticos; (C) Compostos não identificados.....	73
Figura 24: Estrutura dos ácidos carboxílicos de pequena massa molar.....	76
Figura 25: Estrutura dos compostos furânicos.....	77
Figura 26: Estrutura química dos aromáticos encontrados na pirólise.....	81

Figura 27: Espectros no infravermelho do extrato da polpa obtida pelo estágio Z/E da seqüência OZ/EDP: (A) extrato em DCM antes da reversão; (B) extrato em DCM após a reversão; (C) extrato em AcOEt antes da reversão; (D) extrato em AcOEt após a reversão.....	84
Figura 28: Espectros no infravermelho do extrato da polpa obtida pelo estágio D da seqüência OZ/EDP: (A) extrato em DCM antes da reversão; (B) extrato em DCM após a reversão; (C) extrato em AcOEt antes da reversão; (D) extrato em AcOEt após a reversão.....	85
Figura 29: Espectros no infravermelho do extrato da polpa obtida pelo estágio P da seqüência OZ/EDP: (A) extrato em DCM antes da reversão; (B) extrato em DCM após a reversão; (C) extrato em AcOEt antes da reversão; (D) extrato em AcOEt após a reversão.....	86
Figura 30: Espectros no infravermelho do extrato da polpa fornecidos pelo estágio P da seqüência OZ/EDP: (A) extrato em água antes da reversão; (B) extrato em água após a reversão.....	87
Figura 31: Cromatogramas do extrato em DCM das polpas fornecidas pelo estágio P da seqüência OZ/EDP: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.....	89
Figura 32: Cromatogramas extrato em AcOEt das polpas fornecidas pelo estágio P: da seqüência OZ/EDP (A) antes da reversão; (B) após a reversão.....	90
Figura 33: Teor de compostos por classe química antes e após a reversão da seqüência OZ/EDP: (A) Hidrocarbonetos; (B) Álcoois; (C) Esteróides; (D) Ácidos graxos.....	101

Figura 34: Teor de compostos por classe química antes e após a reversão da seqüência OZ/EDP: (A) Ácidos graxos insaturados; (B) Ácidos graxos hidrolisados; (C) Ácidos carboxílicos de pequena massa molar; (D) Carboidratos.....102

Figura 35: Teor de compostos por classe química antes e após a reversão da seqüência OZ/EDP: (A) Compostos furânicos; (B) Compostos aromáticos hidrolisados; (C) Compostos não identificados.....103

Figura 36: Compostos aromáticos identificados no extrato das polpas fornecidas pelo estágio final P da seqüência OZ/EDP.....106

FIGURAS DO APÊNDICE A

Figura 1: Cromatogramas dos extratos em DCM das polpas obtidas pelo estágio pré-O₂ (O) da seqüência OZD_{HT}(PO)D: (A) antes da reversão ; (B) após a reversão.....120

Figura 2: Cromatogramas dos extratos em AcOEt das polpas obtidas pelo estágio pré-O₂ (O) da seqüência OZD_{HT}(PO)D: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.....121

Figura 3: Cromatogramas dos extratos em DCM das polpas obtidas pelo estágio Z da seqüência OZD_{HT}(PO)D: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.....122

Figura 4: Cromatogramas dos extratos em AcOEt das polpas obtidas pelo estágio Z da seqüência OZD_{HT}(PO)D: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.....123

Figura 5: Cromatogramas do extrato em DCM das polpas obtidas pelo estágio D_{HT} da seqüência OZD_{HT}(PO)D: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.....124

Figura 6: Cromatogramas do extrato em AcOEt das polpas obtidas pelo estágio D_{HT} da seqüência OZD_{HT}(PO)D: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.....125

Figura 7: Cromatogramas do extrato em DCM das polpas obtidas pelo estágio (PO) da seqüência OZD_{HT}(PO)D: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.....126

Figura 8: Cromatogramas do extrato em AcOEt das polpas obtidas pelo estágio do estágio (PO) da seqüência OZD_{HT}(PO)D: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.....127

FIGURAS DO APÊNDICE B

Figura 1: Cromatogramas do extrato em DCM das polpas obtidas pelo estágio do estágio Z/E da seqüência OZ/EDP : (A) antes da reversão; (B) após a reversão.....129

Figura 2: Cromatogramas do extrato em AcOEt das polpas obtidas pelo estágio Z/E da seqüência OZ/EDP , (A) antes da reversão; (B) após a reversão.....130

Figura 3: Cromatogramas do extrato em DCM das polpas obtidas pelo estágio D da seqüência OZ/EDP: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.....131

Figura 4: Cromatogramas do extrato em AcOEt: das polpas obtidas pelo estágio do estágio D da seqüência OZ/EDP (A) antes da reversão; (B) após a reversão.....133

LISTA DE ABREVIATURAS

BSTFA: *N,O*-Bis-Trimetilsilil-Trifluoroacetamida

CG-EM: Cromatografia acoplada à espectrometria de massas

***m/z*:** Razão entre a massa do fragmento e sua carga elétrica

TMS: Trimetilsilil

IV: Espectroscopia no Infravermelho

Pi-CG-EM: Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas

DCM: Diclorometano

AcOEt : Acetato de etila

O: Oxigenação - estágio de deslignificação com oxigênio (pré-O₂)

Z: Ozonólise - estágio de branqueamento com ozônio

D_{HT}: Dioxidação à quente - estágio de branqueamento com dióxido de cloro em alta temperatura

(PO): Peroxidação pressurizada – estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio e oxigênio

D: Dioxidação - estágio de branqueamento com dióxido de cloro

Z/E: Ozonólise e extração alcalina: estágio de branqueamento com ozônio e hidróxido de sódio.

P: Peroxidação - estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio

NCP: Número de cor posterior

TAPPI: Technical Association of Pulp and Paper Industry

ISO: International Organization for Standardization

RESUMO

VILAS BOAS, Lincon Almeida, M. S., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2005. **Identificação de constituintes químicos potencialmente envolvidos na reversão de alvura de polpa kraft branqueada pelas seqüências OZD_{HT}(PO)D e OZ/EDP.** Orientador: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa. Conselheiros: Célia Regina Álvares Maltha, Jorge Luiz Colodette e Antônio Jacinto Demuner.

O setor de celulose e papel contribui de forma relevante para a economia brasileira. As indústrias produzem anualmente milhões de toneladas de celulose, gerando um superávit no setor de celulose e papel de bilhões de dólares. A qualidade da celulose Kraft comercializada no mercado internacional é avaliada, principalmente pelas propriedades físicas, características anatômicas e pelos parâmetros alvura e reversão de alvura. O estudo químico detalhado sobre a reversão de alvura é de extrema importância para a indústria de polpa de celulose e papel. Entretanto, no Brasil existem poucos estudos sobre a reversão de alvura, um problema que afeta diretamente a exportação de celulose e papel. Neste trabalho foi realizado um estudo químico da polpa celulósica industrial pré-deslignificada com oxigênio (pré-O₂). Esta polpa foi branqueada em laboratório utilizando-se duas seqüências de branqueamento com ozônio, um reagente de grande poder oxidativo. Em seguida, as polpas foram submetidas ao processo de reversão de alvura. As polpas pré-deslignificadas com oxigênio foram branqueadas pelas seqüências OZD_{HT}(PO)D e OZ/EDP, que representam processos isentos de cloro elementar (ECF), sendo obtida alvura final de 90% ISO. Melhores resultados foram obtidos com a seqüência OZD_{HT}(PO)D, pois os valores de alvura e de reversão de alvura foram praticamente iguais àqueles obtidos na seqüência OZ/EDP, e com a vantagem de menor consumo de reagentes. A análise das polpas pela espectroscopia no UV-Vísivel não forneceu informações de grande relevância em relação ao processo de reversão de alvura. Após cada estágio do branqueamento, foram obtidos extratos seqüenciais das polpas em diclorometano e acetato de etila. Esses extratos foram analisados pela

espectroscopia no infravermelho. As diferenças observadas entre os espectros das polpas revertidas e não revertidas foram mais evidentes no caso dos extratos em acetato de etila. Os extratos foram analisados pela técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), que levou à identificação de hidrocarbonetos, ácidos graxos, álcoois, esteróides, carboidratos, compostos aromáticos, compostos furânicos e ácidos carboxílicos de baixa massa molar. O ácido 2-furanocarboxílico, compostos aromáticos derivados da lignina e os ácidos carboxílicos de pequena massa molar foram identificados nos extratos das polpas revertidas ao final do branqueamento. Acredita-se que eles possivelmente estão relacionados com o processo de reversão de alvura. Entretanto, estes compostos foram identificados em pequena quantidade, sendo insuficientes para explicar completamente a reversão de alvura. Os resultados da análise por CG-EM sugeriram que compostos oxidados derivados dos carboidratos e aromáticos derivados da lignina, estariam ligados à cadeia de carboidratos ou polimerizados. A pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG-EM) foi a técnica utilizada para identificar os compostos que não foram extraídos e que, possivelmente, estejam relacionados com a reversão de alvura. Esta análise permitiu a identificação de alguns compostos aromáticos (fenóis e derivados) provavelmente oriundos da lignina. Estes resultados sugerem que a lignina residual representa uma considerável parcela de contribuição para a reversão de alvura, e que possivelmente não foi extraída por estar ligada à cadeia de carboidratos ou polimerizada.

ABSTRACT

VILAS BOAS, Lincon Almeida, M. S., Universidade Federal de Viçosa, July of 2005. **Chemical representatives identification potentially involved in the reversion of whiteness of pulp kraft whitened by the sequences OZDHT(PO)D and OZ/EDP.** Adviser: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa. Committee Members: Célia Regina Álvares Maltha, Jorge Luiz Colodette and Antônio Jacinto Demuner.

The pulp and paper section significantly contributes to the Brazilian economy. The industries produces million of tons of pulp yearly, yielding superavit of billion of dollars in the section of paper and pulp. The quality of Kraft cellulose commercialized in the international marked is evaluated, mainly because of its physical properties, anatomical characteristics and the whiteness and reversion of whiteness parameters. The chemical study detailed on the reversion of whiteness is extremely important to the industry of pulp of cellulose and paper. However, there are few study on the reversion of whiteness in Brazil, a problem that directly affects the exportation of cellulose and paper. A chemical study of the industrial pulp pre-deslignified with oxygen (pre-O₂) was carried out in this study. This pulp was whitened in laboratory by using two sequences of whitened with ozone, a reagent with a great oxidative force. Following this, the pulps were submitted to the process of reversion of whiteness. The pulps deslignified with oxygen were whitened with OZD_{HT}(PO)D and OZ/EDP, which represented process free of elementary chlorine (EFC), and the final whiteness of ISO 90% was obtained. Better results were obtained with the sequence OZD_{HT}(PO)D, since values of whiteness and reversion of whiteness were almost the same of those obtained in the sequence OZ/EDP and with the advantage of a lower consumption of reagents. The analyses of pulps through spectroscopy in the Visible-UV didn't give significant information concerning to the process of reversion of whiteness. After each stage of whitened, sequential extracts from the pulps in dichloromethane e acetate de ethyla were obtained. Those extracts were analyzed through spectroscopic in the infrared. The noted differences between the spectra of the pulps reverted and non-reverted were more marked in the

case of extracts in acetate de methyla. The extract were analyzed through the gas chromatography technique coupled to the spectrometric of mass (GC-MS), which drove to the identification of hydrocarbons, fatty acid, alcohols, steroids, carbohydrates, aromatic compounds, furanciso compounds and carboxylic acids with low molecular weight. The acid 2-furanocarboxilic, aromatic compounds derived from lignin and carboxylic acids with low molar mass were identified in the extracts of pulps reverted at the end of whitened. It is believed that they are possibly related to the process of reversion of whiteness. However, those compounds were identified in a low quantity, being not sufficient to completely explain the reversion of whiteness. The results of analyses through GC-MS suggest that oxidated compounds derived from carbohydrates and aromatics derived from lignin were linked to the carbohydrates chain or polymerized. The pyrolisys coupled to the gas chromatography and mass spectrometry (Py-GC-MS) was the technique used to identify the compounds which were not extracted and that, possibly, are related to the reversion of whiteness. This analyses allowed the identification of some aromatic compounds (phenols and derived) probably originating from lignin. Those results suggest that remained lignin represents a considerable part of contribution to the reversion of whiteness, and that probably was not extracted because it was linked to the carbohydrates chain or polymerized.

1. INTRODUÇÃO

A celulose Kraft branqueada e o papel são avaliados por uma série de parâmetros tais como: alvura, viscosidade, reversão de alvura, propriedades físicas e óticas, bem como características anatômicas. A alvura é uma das medidas óticas mais utilizadas para se avaliar a qualidade de uma polpa branqueada, devido à facilidade de medição e precisão. Assim como a alvura, um outro parâmetro importante na qualidade da polpa celulósica branqueada e do papel é a estabilidade de alvura.

A estabilidade em alvura é um fator de grande importância na indústria papelreira, que vem preocupando os fabricantes e usuários de produtos derivados de polpa celulósica desde o início da industrialização do papel. Este parâmetro é determinante para atender às exigências do mercado globalizado, podendo restringir o uso destes produtos em inúmeras aplicações.

A polpa celulósica pode sofrer muitas reações químicas e térmicas durante e após o processo de produção de celulose e papel, ocasionando a reversão de alvura ou amarelecimento. Existem fatores externos e internos que podem influenciar nas reações de amarelecimento da polpa. Os fatores externos estão relacionados com a exposição da polpa às condições atmosféricas como luz, ar, umidade e produtos químicos. Já os fatores internos estão ligados aos produtos derivados da matéria-prima (lignina, celulose, hemicelulose e carboidratos) que ocasionam cor e muitas vezes não são removidos pelo processo de produção de celulose e papel.

A reversão de alvura é um dos problemas que atinge principalmente as indústrias brasileiras exportadoras de celulose. Muitas vezes, os fardos de celulose dessas indústrias são transportados por navio para regiões da Europa, América do Norte e Ásia com um tempo médio de um mês para serem entregues. Conseqüentemente, em função do longo período de viagem, pode apresentar um quadro de reversão de alvura. Este problema é tão crítico que muitas vezes pode gerar devolução do produto, resultando em sérios prejuízos para a indústria.

O domínio das causas da reversão de alvura, particularmente o conhecimento dos estágios e as condições operacionais de branqueamento que a favorecem, tem sido um grande desafio. O estudo químico é de extrema

importância para as indústrias de papel e celulose. Muitos estudos em polpas celulósicas oriundas de madeira de coníferas são realizados no exterior, porém não estão ainda completamente elucidadas as causas do processo. No Brasil, não há um estudo químico relativo à reversibilidade de alvura em polpas de Eucalipto. Há no setor industrial uma grande demanda, e as indústrias não o fazem devido à falta de equipamentos e tecnologia apropriados.

Neste intuito, o objetivo deste trabalho foi avaliar a composição química da polpa Kraft de eucalipto pré-deslignificada com oxigênio (pré-O₂) e da polpa branqueada por duas seqüências de branqueamento com ozônio, antes e após o teste de reversão de alvura, buscando identificar os principais compostos precursores responsáveis pela reversão de alvura em cada estágio de branqueamento das duas seqüências.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. HISTÓRIA DO PAPEL

Os chineses, que hoje dominam grande parte do mercado mundial, foram também os inventores do papel. Antes do advento do papel o homem registrava a história fazendo inscritos em outros tipos de materiais. Portanto, durante séculos as primeiras impressões do homem primitivo que tentava deixar seu legado à história, foram feitas em pedra e lápides de argila. O percussor do papel, o papiro, surgiu no Egito provavelmente em torno do ano 2500 antes da era Cristã, a partir da planta *Cyperus papyrus*, e se assemelhava a papéis de documentos antigos (FOELKEL, 1977).

O pergaminho passou a ser utilizado em função da escassez cada vez maior do papiro na Ásia e seu surgimento se deu na cidade de Pérgamo, por volta do século II a.C. Em virtude de sua grande resistência e da possibilidade de ser inscrito em ambas as faces, o pergaminho tornou-se o tipo de material dominante para escrita e teve grande importância até a Era Moderna. Entretanto, tornou-se dispensável diante do desenvolvimento da imprensa, e o papel passou a ocupar o lugar de destaque que mantém até hoje (FOELKEL, 1977).

A maioria dos historiadores atribuem a T'sai Lun a invenção do papel. Considera-se o ano de 105 d.C. como a data da produção de papel, produzido

a partir de fibras de cânhamo trituradas e revestidas de uma fina camada de cálcio, alumínio e sílica. Somente em 1854, foi patenteado na Inglaterra o primeiro processo químico de produção de pasta celulósica através do tratamento com soda cáustica (www.celuloseonline.com.br).

A polpa celulósica derivada do eucalipto surgiu pela primeira vez em escala industrial no início de 1960, e ainda era considerada uma "novidade" até a década de 70 (www.celuloseonline.com.br). Atualmente, a produção de celulose e papel é realizada pelo processo químico Kraft, que consiste do cozimento da madeira com uma mistura de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), e tem como principais fontes de matéria prima o eucalipto e o pinus. A maioria das indústrias brasileiras utiliza o eucalipto como matéria prima no processo de produção de celulose e papel.

2.2. O MERCADO DE CELULOSE E PAPEL NO BRASIL

O setor produtivo brasileiro de papel e celulose contribui de forma relevante para a economia nacional. O Brasil é o 7º produtor mundial de celulose e o 11º maior produtor de papel, além de ser um dos quinze maiores mercados consumidores. O conjunto de 220 empresas empregam diretamente 100 mil pessoas, sendo 64 mil na indústria e 38 mil em suas atividades florestais (www.celuloseonline.com.br).

De acordo com informações da Associação Brasileira de Celulose e Papel, BRACELPA, o setor nacional de celulose e papel apresentou, em 2003, excelentes resultados. A produção brasileira de celulose alcançou 9,0 milhões de toneladas e a de papel foi de 7,9 milhões de toneladas. A receita de exportações do setor em 2003 foi maior que a do exercício anterior, somando US\$ 3,1 bilhões, com superávit na balança comercial de US\$ 2,5 bilhões. Em 2004 essa tendência foi mantida.

O Brasil têm indústrias produtoras de celulose e papel, que produzem em grande escala. No primeiro trimestre de 2005 podemos observar a produção de algumas indústrias de grande porte: Suzano Bahia Sul Papel e Celulose S.A., produziu 204,8 mil toneladas de papéis e 129,7 mil toneladas de celulose, gerando uma receita líquida de R\$ 148,1 milhões; Aracruz Celulose S.A. produziu 661 mil toneladas de celulose, gerando uma receita líquida de R\$

791 milhões; Votorantim Celulose e Papel S.A., produziu R\$ 667 milhões de celulose e papel e gerou um lucro de R\$ 145 milhões com as vendas de 144 mil toneladas de papel e 206 mil toneladas de celulose (www.celuloseonline.com.br). Através desses números observa-se a grande produtividade deste setor.

2.3. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CELULOSE E PAPEL

O processo de produção de celulose e papel tem como principal matéria prima, a madeira. No Brasil, o eucalipto e o pinus são as principais espécies arbóreas utilizadas no processo. A madeira é constituída basicamente de celulose (40-45%), hemicelulose (20-30%), lignina (20-25%), extrativos (1-4%) e material inorgânico (0,5%) (D'ALMEIDA, 1988).

A primeira etapa do processo de produção de celulose e papel corresponde ao preparo da madeira, onde as toras são descascadas e picadas, transformando-se em cavacos. Em seguida, os cavacos são selecionados através de peneiramento e encaminhados para a polpação (D'ALMEIDA, 1988).

Atualmente, a maioria das indústrias utilizam o processo de polpação Kraft, que consiste do cozimento dos cavacos (pedaços pequenos de madeira) com uma mistura de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), conhecido como licor branco, em digestores (reatores pressurizados com alta temperatura). Após o cozimento é realizada a lavagem da polpa celulósica, retirando-se a mistura aquosa de NaOH, Na₂S, lignina e outros componentes da madeira que foram dissolvidos (licor preto diluído) que é destinado ao setor de recuperação (DENCE, 1996).

A polpa celulósica segue para a etapa de branqueamento, onde é realizada a sua limpeza. Esta limpeza envolve a eliminação de substâncias que absorvem luz, principalmente a lignina residual, cujo teor varia de 5 a 10%. O processo de branqueamento atual é realizado por meio da utilização de agentes químicos como o cloro, o dióxido de cloro, o peróxido de hidrogênio e o ozônio em seqüências de branqueamento. As seqüências de branqueamento podem ser classificadas como: convencional (que envolve a utilização de

cloro), livre de cloro elementar (ECF, elemental chlorine free) ou livre de derivados de cloro (TCF, total chlorine free) (DENCE, 1996).

A principal finalidade do branqueamento é obter uma celulose de alvura adequada para as exigências de mercado, através da remoção ou modificação de alguns componentes da polpa não-branqueada, incluindo principalmente, a lignina e os seus produtos degradados, os ácidos hexenurônicos, os extrativos e íons metálicos (COSTA *et al*, 2003).

Uma vez obtida a polpa branqueada, ela pode ser secada e comercializada, ou seguir para as máquinas de produção do papel.

Muitas indústrias realizam uma etapa de pré-branqueamento que consiste em um processo de deslignificação com oxigênio em reatores pressurizados, estágio de oxigenação - pré-O₂ (O). Esta etapa do processo é realizada entre a polpação e o branqueamento. A deslignificação com oxigênio, introduzida comercialmente nos anos setenta, é considerada uma tecnologia bem estabelecida e importante na produção de polpas ECF e TCF, com redução do impacto ambiental e com baixo custo operacional (GRATZL, 1990; COLODETTE *et al*, 1996). De acordo com PARSAD *et al*. (1994), a remoção da lignina na etapa de deslignificação com oxigênio e álcali é mais seletiva do que a polpação convencional. Quimicamente, o oxigênio atua de preferência em estruturas fenólicas livres da lignina, provocando sua fragmentação, resultando, assim, em compostos mais solúveis e de mais fácil remoção.

O processo de produção de celulose está esquematizado na Figura 1.



Figura 1: Etapas do processo de produção de celulose.

2.4. AGENTES DE BRANQUEAMENTO

A polpa celulósica resultante da polpação Kraft apresenta uma coloração escura, tornando necessária a realização do branqueamento para que a mesma alcance níveis de alvura aceitáveis para as diversas aplicações da celulose. Nas várias seqüências de branqueamento utilizadas atualmente destacam-se como os principais agentes de branqueamento os reagentes: ácido sulfúrico, dióxido de cloro, hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio e o ozônio.

A aplicação do tratamento ácido (hidrólise ácida, A_{HT}) consiste em uma hidrólise ácida à quente em pH na faixa de 3-4, com temperatura de 95-110 °C por um tempo de 60-120 minutos (COSTA *et al*, 2001). Durante a hidrólise, as ligações éter dos complexos lignina-carboidrato são mais reativas, portanto, este tratamento pode melhorar a deslignificação e a branqueabilidade da polpa (JIANG *et al*, 2002). Esta etapa é eficiente na remoção de metais e de ácidos hexenurônicos na polpa celulósica, que conseqüentemente diminui a reversão de alvura, além de reduzir o consumo de dióxido de cloro em etapas posteriores (SILVA *et al*, 2001).

Um outro estágio comumente utilizado nas seqüências de branqueamento é a extração alcalina (E), que consiste no tratamento com hidróxido de sódio (NaOH) a uma temperatura de 50-80 °C por um tempo de 1 a 2 horas. Esse estágio tem a função de remover as ligninas cloradas e oxidadas, resinas, ácidos graxos, além de limpar a polpa e aumentar a alvura (DENCE, 1996).

O dióxido de cloro (D) é o agente mais utilizado no branqueamento na maioria das fábricas modernas de celulose, por ser de grande eficiência na deslignificação e no ganho de alvura. Esse estágio de dioxidação (D) consiste no tratamento da polpa com uma solução aquosa de dióxido de cloro (ClO_2), um agente de branqueamento altamente reativo e muito seletivo para a lignina e que proporciona alto nível de alvura preservando o rendimento e as propriedades do produto. Atualmente ele substitui o cloro nas seqüências de branqueamento, resultando dessa maneira em melhorias significativas no impacto de efluentes da planta de branqueamento no meio ambiente (DENCE, 1996; SANTOS *et al*, 2001). O estágio com dióxido de cloro em alta

temperatura é representado pelo símbolo de D_{HT} (High Temperature) (SANTOS *et al*, 2001).

Outro agente de grande importância é o peróxido de hidrogênio, utilizado no estágio denominado peroxidação (P). Nesse estágio tem-se um tratamento com uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio. Nos últimos anos ocorreu a consolidação do uso de peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpas químicas. Seu uso tem aumentado substancialmente, especialmente para as polpas obtidas pelo processo Kraft, tornando-se o reagente referencial de branqueamento para as tecnologias ECF e TCF (BOMAN *et al*, 1996).

O estágio de peroxidação pressurizada (PO), consiste de um tratamento com uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio e oxigênio. A pressurização no estágio com peróxido de hidrogênio é uma medida que intensifica a deslignificação e o branqueamento da celulose, e tem sido industrialmente implementada em larga escala. O uso de estágio pressurizado com peróxido de hidrogênio pode reduzir significativamente a demanda de dióxido de cloro na seqüência de branqueamento, influenciando também a geração de compostos organoclorados no branqueamento, resultando em menores valores de organoclorados (BOMAN *et al*, 1996).

O agente de branqueamento ozônio (O_3) tem um papel fundamental na diminuição da utilização de dióxido de cloro, sendo ele muito utilizado em seqüência de branqueamento ECF "light", isto é, com baixa carga de dióxido de cloro, e em seqüências TCF, livre de derivados de cloro. O estágio de ozonólise (Z) consiste de um tratamento da polpa com ozônio contendo 2-15% de oxigênio. O ozônio atua principalmente na remoção da lignina residual e metais de transição. A ozonólise é uma das alternativas usadas atualmente em seqüências de branqueamento para minimizar a utilização de agentes de branqueamentos derivados do cloro (HANNINEN *et al*, 1999). O estágio de ozonólise pode ser combinado com uma extração alcalina, sem a lavagem, entre os estágios representado pelo símbolo Z/E.

2.5. INFLUÊNCIA DO ESTÁGIO DE OZONÓLISE (Z) NO BRANQUEAMENTO

As legislações ambientais têm levado a indústria de celulose e papel a uma redução no uso de reagentes químicos com compostos clorados, com maiores tendências direcionadas para processos de branqueamento ECF, em relação ao convencional, ou TCF. Neste sentido, reagentes químicos alternativos e novas seqüências de branqueamento têm sido pesquisadas e propostas visando atender tais demandas, produzindo celulose branqueada com qualidade adequada e por processos economicamente viáveis (BOMAN *et al*, 1996). Uma grande quantidade de estudos tem demonstrado que o uso de dióxido de cloro em combinação com ozônio, em um ou dois estágios, pode ser muito eficiente para a deslignificação (LANCHEL *et al*, 1991; JOHNSON *et al*, 1996; CHIRAT E LACHENAL *et al*, 1996)

Comparações entre seqüências de branqueamento utilizando estágios dióxido de cloro (D) e dióxido de cloro seguido de ozônio sem lavagem intermediária (DZ) ou ozônio seguido de dióxido de cloro sem lavagem intermediária (ZD), como primeira etapa de branqueamento, mostraram que a carga de dióxido de cloro pode ser significativamente substituída por ozônio, dependendo da polpa utilizada, sendo que nenhum efeito adverso foi observado nas características da polpa final. Muitos destes resultados referentes à combinação do ozônio com dióxido de cloro foram confirmados em escala piloto (CHIRAT *et al*, 1999; LANCHEL 1996, CHOUDENS *et al*, 1996).

Reduções no custo de branqueamento com produtos químicos e a formação de organoclorados na seqüência de branqueamento ECF de polpas Kraft podem ser obtidas combinando-se dióxido de cloro e ozônio (JOHNSON *et al*, 1996; CHIRAT E LACHENAL *et al*, 1996).

Vários estudos demonstraram que o ozônio é perfeitamente capaz de deslignificar, branquear e propiciar alvura às polpas celulósicas Kraft. No entanto, este reagente exige um controle da sua concentração no processo pois pode degradar mais facilmente os carboidratos.

2.6. REVERSÃO DE ALVURA

A reversão de alvura em termos laboratoriais é mensurada pela variação entre a alvura antes e após tratamento térmico em estufa (ΔR 457 %ISO) (DENCE, 1996).

Segundo MALLETT (1992), algumas substâncias parecem coloridas porque elas contêm grupos funcionais que são capazes de absorver radiação de determinados comprimentos de onda no espectro do visível. Os componentes restantes da luz branca são transmitidos, difundidos e refletidos, produzindo cor. Esses grupos funcionais que absorvem luz e conferem cor às substâncias são conhecidos como cromóforos. A maioria dos grupos cromóforos tem ligações insaturadas como C=O, C=C ou N=N, em sistemas conjugados de ligação. Polpas branqueadas contêm também uma certa quantidade de grupos leucocromóforos, ou seja, grupos funcionais que podem originar grupos cromóforos coloridos.

A reversão de alvura, ou amarelecimento, é resultado de inúmeras reações químicas e térmicas que ocorrem freqüentemente antes, durante e após o processo de fabricação de celulose e papel. Essas reações podem ser ativadas ou catalisadas na presença de vários fatores externos e internos.

2.6.1. FATORES EXTERNOS

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 (FORSSKAHL, 2000).

A lignina é a principal substância da polpa celulósica que absorve luz e, portanto, confere cor. A polpação que remove a grande parte da lignina é de fundamental importância, pois facilita a remoção restante pelo branqueamento, uma etapa que encarece o processo. Assim como na maioria das reações químicas, o calor também promove um aumento na velocidade de perda de alvura.

A perda de alvura em polpas Kraft é maior em temperaturas acima de 100 °C, e consideravelmente acelerada no intervalo de 120 a 140 °C (BEYER

et al., 1995). Portanto, o amarelecimento pela ação do calor é proporcional ao aumento de temperatura.

O ar e a umidade são fatores que influenciam na estabilidade de alvura. O ar é composto basicamente por oxigênio e nitrogênio e a umidade é caracterizada pela presença de água. Esses constituintes catalisam reações químicas que podem afetar a estabilidade de alvura.

2.6.2. FATORES INTERNOS

Os fatores internos são relacionados à presença de produtos derivados da matéria-prima (como lignina, celulose, hemicelulose e carboidratos), bem como das etapas de cozimento e branqueamento.

As polpas celulósicas branqueadas comercializadas com elevado grau de alvura contêm pequenas quantidades de grupos leucocromóforos que podem reagir resultando na formação de outras substâncias que conferem cor ao papel. Assim, a estabilidade de alvura depende principalmente destes grupos residuais presentes na polpa branqueada, tais como: (1) lignina residual, (2) carboidratos oxidados, (3) ácidos hexenurônicos (AHex's), (4) extrativos e (5) metais de transição (TENKANEN *et al*, 2002).

Além desses vários fatores que contribuem para a instabilidade de alvura das polpas branqueadas, as principais reações da reversão de alvura não estão ainda bem compreendidas. A literatura especializada julga que a estabilidade de alvura da polpa Kraft branqueada é resultante de uma matriz de variáveis (COSTA *et al*, 2003).

2.6.2.1. LIGNINA RESIDUAL

A lignina é um polímero aromático, heterogêneo, ramificado e amorfo. Tendo como estrutura básica o fenilpropano unido por ligações éter e carbono-carbono (DENCE E REEVE, 1996)..

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 contra oxidação, porém, forma alguns compostos coloridos prejudiciais à alvura. (DENCE E REEVE, 1996).

A lignina da madeira é inicialmente incolor, porém, devido a sua reatividade e tendência em formar grupos cromóforos, é responsável por grande parte da coloração desenvolvida na polpa de celulose e papel. Alguns grupos cromóforos são formados em consequência das reações de fragmentos da lignina durante a polpação e branqueamento.

O efeito da lignina sobre a alvura é geralmente atribuído à presença do grupo formil (-CHO) em conjugação com a ligação dupla C=C (fragmento de lignina), que em presença de luz e/ou calor e oxigênio podem gerar outros grupos cromóforos, pois a absorção de luz nesse tipo de estruturas é mais intensa e resulta em emissão de luz amarela (Figura 2) (DENCE e REEVE, 1996).

Para FORSSKAHL *et al.* (2000), a indução ao amarelecimento da polpa está fundamentada em reações com a lignina residual e com os carboidratos. A contribuição da lignina está mais relacionada ao amarelecimento de polpas mecânicas.

Segundo DENCE e REEVE (1996) e COLODETTE (2002), as reações da lignina residual pela luz e/ou calor e oxigênio passam pela formação de radicais e formam grupos cromóforos (Figura 2).

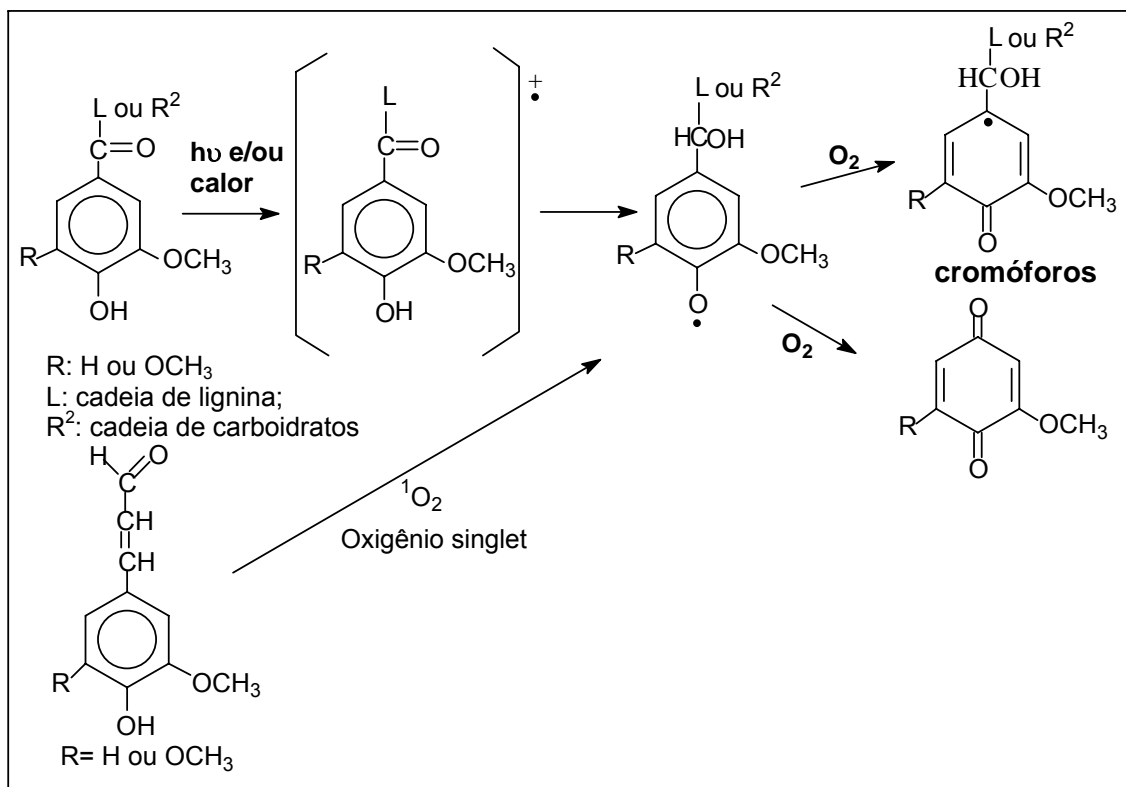


Figura 2: Reação de fragmentos de lignina residual sob luz e/ou calor e oxigênio
 DENCE e REEVE (1996); COLODETTE (2002).

2.6.2.2. CARBOIDRATOS OXIDADOS

Em condições normais os carboidratos da polpa celulósica (celulose e hemicelulose) são componentes relativamente estáveis frente à luz e ao calor. Entretanto, dependendo das condições do meio e temperatura de aquecimento, pode ocorrer a formação de furanos, enonas e fenóis que resultam no amarelecimento (GULLICHEN *et al.*, 2000).

O grupo terminal aldeídico e os grupos hidroxilas das cadeias de carboidratos são bastante reativos em meio oxidativo, formando carboxilas e carbonilas, respectivamente. Os grupos carbonilas são considerados responsáveis pela reversão de alvura da polpa, quando exposta ao calor ou à luz. Já os grupos carboxilas formados por oxidação, em especial os localizados no carbono C₆, causam reversão quando expostos ao calor. Contudo, o efeito do grupo funcional específico, quer seja carbonila (cetona ou aldeído) ou carboxila, na estabilidade de alvura ainda não é bem conhecido (CHIRAT *et al.*, 1999).

Para FORSSKAHL *et al.* (2000), a indução ao amarelecimento da polpa está fundamentada em reações com a lignina residual e com os carboidratos. A contribuição dos cromóforos derivados de carboidratos deve ser investigada em conexão com o amarelecimento de polpas químicas.

Os carboidratos da polpa sofrem reações típicas de oxidação e de hidrólise em condições extremas de pH e temperatura, e na presença de reagentes de branqueamento. Destacam-se as seguintes reações: (a) oxidação direta do grupo terminal redutor pelo oxigênio e liberação dos oxiácidos; (b) redução dos perácidos e liberação de oxiácidos; (c) formação do enediol a partir dos oxiácidos e (d) formação de compostos coloridos pela conjugação do enediol com grupos carbonílicos e carboxílicos, conforme mostrado na Figura 3 (COLODETTE *et al.*, 2003).

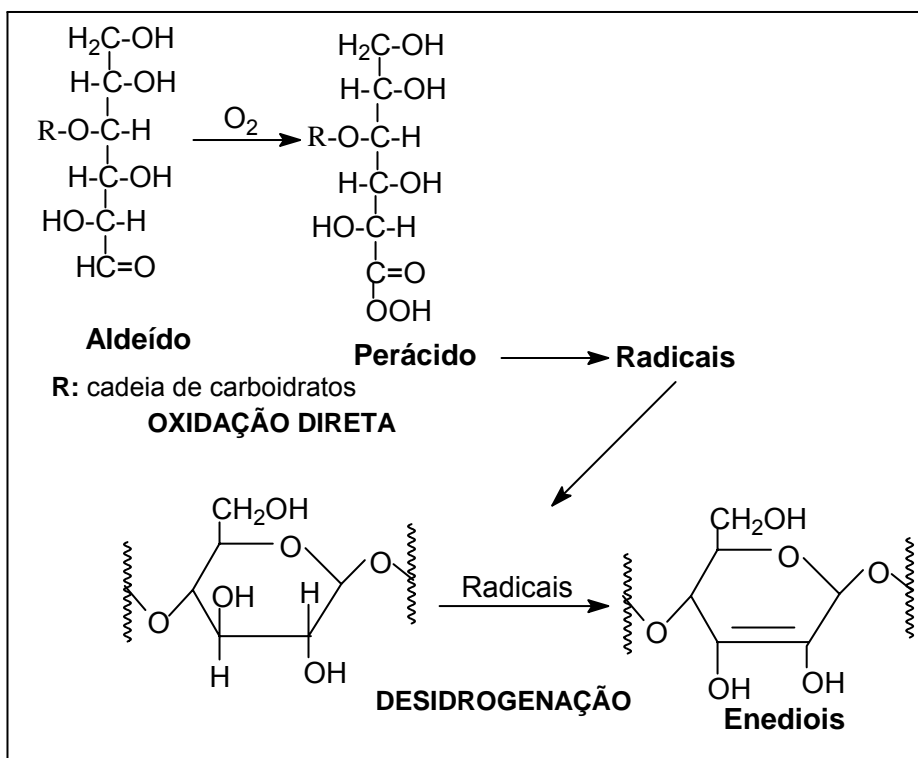


Figura 3: Formação de enedíois de origem dos carboidratos.

Estudos realizados na última década demonstram que alguns agentes utilizados no processo de branqueamento, como o oxigênio, peróxido de hidrogênio e o ozônio (em seqüências ECF e TCF) podem levar à formação de grupos oxidados na celulose e na hemicelulose, como grupos carbonílicos e carboxílicos.

2.6.2.3. ÁCIDOS HEXENURÔNICOS (AHex' s)

Os ácidos hexenurônicos são formados durante a polpação pela conversão parcial (β -eliminação de metanol) do ácido 4-O-metil-glicurônico presente nas xilanas (hemiceluloses) da madeira. Atribui-se às ligações duplas, presente na estrutura do 4-O-metil-glicurônico, o efeito sobre a reversão de alvura de polpas Kraft (BUCHERT *et al.*, 1997; VOUIORINEN *et al.*, 1999; JIANG *et al.* 2000).

A presença de ácidos hexenurônicos normalmente é maior nas polpas de eucaliptos, devido principalmente ao maior conteúdo de xilanas (hemiceluloses) nestas espécies.

De acordo com GELLERSTEDT e DAHLMAN (2003), os ácidos hexenurônicos (AHex' s) presentes nas xilanas e os compostos oxidados tipo não-ligninas (carboxilas e carbonilas na celulose) não contribuem, na sua origem, para o escurecimento da polpa. Mas, significativa mudança pode ser observada no conteúdo destes componentes durante o branqueamento, sendo essas mudanças talvez responsáveis pela reversão de alvura. Os autores citam também que é no estágio de deslignificação como oxigênio que ocorre o aumento de compostos oxidados tipo não-ligninas, porém, o conteúdo de AHex' s permanece inalterado.

Estudo realizado por EIRAS *et al.* (2003) constatou que, para uma quantidade moderada de AHex' s ao final do branqueamento, praticamente não existe influência na estabilidade de alvura. O trabalho também mostrou que seqüências com maiores quantidades de AHex' s apresentavam maiores estabilidades de alvura. Os estudos desses autores mostraram que em branqueamentos ECF os ácidos hexenurônicos não têm um papel importante em relação à reversão de alvura (EIRAS *et al.* 2003; SUESS E FILHO, 2005).

2.6.2.4. EXTRATIVOS E RESINAS

Os extrativos da madeira normalmente são incolores. Entretanto, há em algumas espécies tropicais substâncias que contêm grupos fenólicos, os quais

podem contribuir para a formação de cor após sofrerem oxidação (GULLICHSEN *et al.*, 2000).

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 (COLODETTE, 2002).

2.6.2.5. EFEITO DOS METAIS

Os íons metálicos também participam do processo de reversão de alvura, através da formação de compostos coloridos por hidratação ou combinação com outros componentes presentes na polpa como, por exemplo, os ácidos hexenurônicos e extrativos. Os íons de ferro têm um grande efeito prejudicial sobre a alvura de uma polpa celulósica branqueada, pois são íons de difícil remoção e apresentam coloração intensa (SILVA *et al.*, 2000).

A presença de metais na polpa afeta significativamente a branqueabilidade e consumo de reagentes, principalmente quando o branqueamento é realizado com reagentes derivados do oxigênio (COLODETTE *et al.*, 2002).

GELLERSTED e DAHLMAN (2003), estudaram o papel dos íons metálicos na reversão de alvura. Neste trabalho, observaram que um tratamento de envelhecimento térmico, a uma concentração de 2,3 ppm de Fe^{2+} ou de Fe^{3+} na polpa celulósica, provoca perdas de alvura na ordem de 12,5 e 9,4 respectivamente. Sob as mesmas condições, uma polpa livre de íons metálicos sofreu perda de 8,4. Esses resultados mostram que o íon Fe^{2+} tem um efeito claramente perceptível no grau de formação de compostos coloridos.

2.7 INFLUÊNCIA DO ESTÁGIO DE OZONÓLISE EM RELAÇÃO À REVERSÃO DE ALVURA

A utilização do ozônio, que reage seletivamente com os ácidos hexenurônicos (AHex's), é bastante apropriada para manter a estabilidade de

alvura. Por ser um reagente altamente eletrofílico, ataca os sítios de alta densidade eletrônica na estrutura dos AHex's (VOURINEN *et al.*,1999; WENNRSTRÖM, 2005).

Existem dois mecanismos propostos para explicar as reações de oxidação dos AHex's com o ozônio, e ambos dão origem ao ácido oxálico, dialdose e derivados de ácidos urônicos (VOURINEN *et al.*,1999).

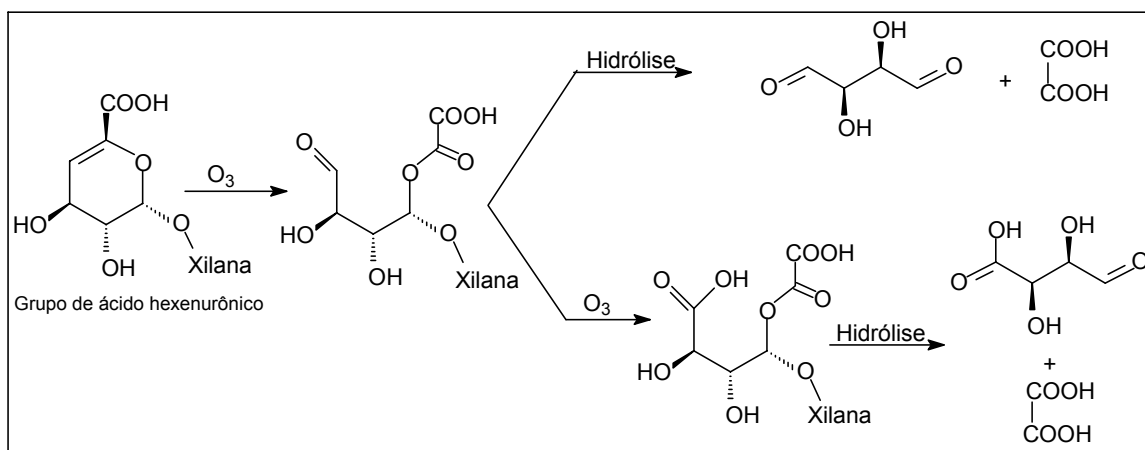


Figura 4: Reação dos ácidos hexenurônicos com ozônio

O branqueamento com ozônio forma grupos carbonilas, que podem causar 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 não explicam o fenômeno, pois estes grupos podem ser removidos em meio alcalino como o estágio de extração oxidativa com peróxido de hidrogênio (EIRAS, 2003).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

As amostras de polpa pré-branqueada com oxigênio (polpa pré- O_2) foram fornecidas pela indústria Suzano Bahia Sul Papel e Celulose S.A. e a partir das mesmas foram realizadas duas seqüências de branqueamento: $OZD_{HT}(PO)D$ e OZ/EDP .

3.2. METODOLOGIA

3.2.1. TEOR ABSOLUTAMENTE SECO (a.s.) (ABCTP M-2/71)

A determinação do teor a.s. foi realizada através da pesagem de uma certa quantidade de polpa celulósica, antes e após ser colocada em uma estufa à temperatura de 105 °C por 4 horas, onde a massa referente à água é evaporada. A amostra foi pesada a cada 4 horas até que sua massa seca estivesse constante. Após este procedimento foi calculado o teor a.s. através da fórmula:

$$\text{Teor a. s. (\%)} = \frac{m_{\text{seca}}}{m_{\text{úmida}}} \times 100$$

3.2.2. BRANQUEAMENTO

As seqüências de branqueamento OZD_{HT}(PO)D e OZ/EDP foram realizadas com 500 g de polpa pré-O₂ a.s. em condições pré-determinadas para se obter uma alvura final de 90% ISO, conforme os quadros 1 e 2. De cada estágio do branqueamento foram retiradas 100 g de polpa seca para análise química.

Quadro 1 – Condições de branqueamento para a seqüência OZD_{HT}(PO)D

Condição	Estágios de Branqueamento					
	Z	D _{HT}	(PO)	D ₁	D ₂	D ₃
Consistência, %	11	10,5	11,5	11,2	11,2	11,2
Temperatura, °C	50	85	80 – 85	75 – 80	75 – 80	75 – 80
Tempo, min.	1	120	60	120	120	120
NaOH, kg/t.a.s.	-	2,2	12,2	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.	-	-	5,6	-	-	-
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.	6,0	-	-	2,2	1,1	1,00
ClO ₂ , kg/t.a.s.	-	8,8	-	0,6	1,1	2,2
O ₃ , kg/t.a.s.	6,7	-	-	-	-	-

Quadro 2 – Condições de branqueamento para a seqüência OZ/EDP

Condição	Estágios de Branqueamento					
	Z / E		D	P ₁	P ₂	P ₃
Consistência, %	11	11	11	11	11	11
Temperatura, °C	50	75	75 – 80	80	80	80
Tempo, min.	1	40	120	120	120	120
NaOH, kg/t.a.s.	-	16,0	2,0	4,4	4,0	4,3
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.	-	-	-	2,2	3,3	4,3
H ₂ SO ₄ , kg/t.a.s.	6,0	-	-	-	-	-
ClO ₂ , kg/t.a.s.	-	-	16,6	-	-	-
O ₃ , kg/t.a.s.	6,7	-	-	-	-	-

Todas as etapas de branqueamento foram realizadas no Laboratório de Celulose e Papel – Departamento de Engenharia Florestal (DEF) da UFV.

3.2.2.1 BRANQUEAMENTO UTILIZANDO A SEQÜÊNCIA OZD_{HT}(PO)D

A primeira seqüência de branqueamento OZD_{HT}(PO)D foi realizada em quatro estágios. O primeiro estágio de branqueamento, a ozonólise (Z), foi realizado em aparelho Quantum Mark-V/Ozone Cart, à temperatura de 50 °C. Os estágios com dióxido de cloro em alta temperatura (D_{HT}) e com dióxido de cloro (D) foram realizados em sacos de polietileno e colocados em banho de vapor termostaticado. O estágio de peroxidação pressurizada (PO) foi realizado em um reator/ misturador Quantum-modelo Mark V, a uma temperatura de 80 a 85 °C por 60 minutos. A Figura 5 mostra os estágios de branqueamento.

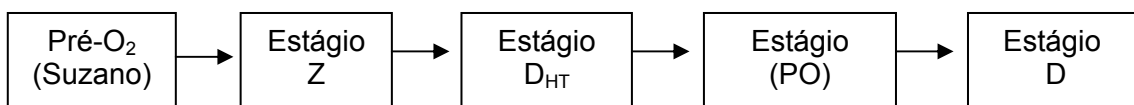


Figura 5 - Estágios de branqueamentos utilizando a seqüência OZD_{HT}(PO)D.

Ao término de cada estágio foram retiradas amostras do licor residual para análises de pH e residual oxidante. A lavagem de cada estágio de branqueamento foi efetuada com 9 m³ de água/grama de polpa seca, simulando as condições de lavagem industrial.

3.2.2.2 BRANQUEAMENTO UTILIZANDO A SEQÜÊNCIA OZ/EDP

A seqüência de branqueamento OZ/EDP foi realizada em três estágios de branqueamento. O primeiro estágio de branqueamento, a ozonólise seguida de uma extração alcalina com NaOH (Z/E), foi efetuado em aparelho Quantum Mark-V/Ozone Cart, à temperatura de 50 °C e em sacos de polietileno.

Os outros estágios com dióxido de cloro (D) e com peróxido de hidrogênio (P), foram realizados em sacos de polietileno e colocados em banho de vapor termostaticado. A Figura 6 mostra os estágios de branqueamento.

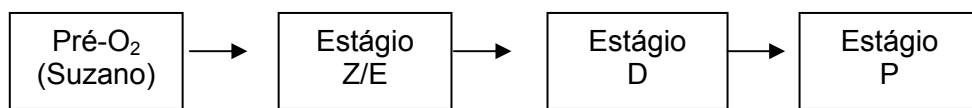


Figura 6 - Estágios de branqueamento utilizando a seqüência OZ/EDP.

Conforme o procedimento da primeira seqüência, ao término de cada estágio foram retiradas amostras do licor residual para análises de pH e residual oxidante. A lavagem de cada estágio de branqueamento foi efetuada com 9 m³ de água/grama de polpa seca, simulando as condições de lavagem industrial.

3.2.3. CONFECÇÃO DE FOLHAS DE CELULOSE (TAPPI-218 om-91)

Em 1 L de água destilada foram adicionados 5 g de polpa a.s. oriundas de cada estágio de branqueamento, sendo homogeneizada e o pH ajustado para a faixa de 5,5 a 6,0. Em seguida, a mesma foi desaguada (remoção de parte da água) e prensada em uma máquina formadora de folha, da marca REGMED. As folhas foram identificadas, transferidas para placas de fórmica e prensadas por 5 minutos. Por fim, as placas foram acomodadas em arcos e levadas para uma sala climatizada, com as condições de temperatura de 25 ± 1 °C e umidade relativa igual a 50 ± 2%, por um período de 24 h. A partir da polpa obtida de cada estágio de branqueamento foram feitas cerca de vinte folhas de polpa celulósica.

3.2.4. ALVURA (TAPPI – 525 om-86)

A alvura foi determinada pela reflectância da amostra na porção azul do espectro (457 nm) em comparação com a reflectância - no mesmo comprimento de onda - de uma espécie padrão (difusor de absoluta reflexão, ISO) em um aparelho Datacolor - Elrepho 450x acoplado ao computador.

3.2.5. REVERSÃO DE ALVURA (TAPPI UM 200)

A metodologia de reversão de alvura utilizada neste trabalho foi a reversão a seco. Foram colocadas em um suporte dez folhas de celulose correspondentes a cada estágio de branqueamento e as mesmas foram deixadas por quatro horas em uma estufa a 105 ± 3 °C. A medida de alvura foi feita antes e após a reversão a seco, e por diferença foi calculada a reversão de alvura e expressa em número de cor posterior (NCP) (TAPPI 017-10). O NCP é calculado de acordo com a equação:

$$\text{NCP: } [(1 - R_{\infty})^2 / 2 R_{\infty} \text{ após a reversão} - (1 - R_{\infty})^2 / 2 R_{\infty} \text{ antes da reversão}] \times 100$$

$$\text{onde: } (1 - R_{\infty})^2 / 2 R_{\infty} = K / S$$

R_{∞} : alvura

K: coeficiente de absorção de luz;

S: coeficiente de dispersão de luz

3.2.6. CARACTERIZAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA

A caracterização da polpa celulósica foi realizada pela determinação do número kappa, número de permanganato, da viscosidade, de ácidos hexenurônicos, do teor de cinzas e do teor de metais.

3.2.6.1.DETERMINAÇÃO DO NÚMERO KAPPA (NK) (TAPPI – 230 om-85)

A partir do conhecimento prévio do número Kappa da etapa anterior, pesou-se uma quantidade de folha de celulose suficiente para se consumir metade do KMnO_4 a ser adicionado. Em seguida, a folha de celulose, foi transferida para um liquidificador com lâmina sem corte, para ser desintegrada, juntamente com 300 mL de água. O material obtido foi transferido para um béquer de 1000 mL, adicionando os 90 mL de água destilada utilizada para lavar o liquidificador e em seguida submetido à agitação magnética por 5 minutos.

Em um béquer de 250 mL foram adicionado 50 mL de solução de permanganato de potássio (KMnO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e 50 mL de solução ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 2 mol L^{-1}) à folha de celulose desintegrada, quando o cronômetro foi acionado simultaneamente. Após 5 minutos de reação, a temperatura foi medida.

Decorridos 10 minutos, a reação foi interrompida, e então foi feita a adição de 10 mL de solução de iodeto de potássio (KI , 1 mol L^{-1}), que reagiu com o permanganato restante na solução. O iodo livre da suspensão foi titulado com solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) usando o amido como indicador. Foi feito também uma determinação em branco, usando exatamente o mesmo procedimento, sem a presença da celulose. Neste caso, a mistura foi titulada com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ imediatamente.

Os cálculos do número Kappa – K foram realizados seguindo a fórmula:

$$K = \frac{p \times f \times T}{W}$$

Onde:

$$T = (25-t) \times 0,013 + 1$$

$$p = (b-a) \times M$$

f = fator de correção para o consumo de KMnO_4 50%; de acordo com o valor de p. Os valores de f estão baseados na equação $\log K = \log p/W + 0,00093 (p-5)$, mostrados na Tabela 1.

W = massa (g) da pasta seca

p = volume (mL) da solução de KMnO_4 consumido pelo corpo de prova

b = volume (mL) da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido na prova em branco

a = volume (mL) da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido no ensaio

M = concentração (mol L^{-1}) da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

t = temperatura da solução

T = fator de correção da temperatura para 25 °C

Tabela 1: Fator de correção (f) para consumo de 50% da solução de KMnO_4 .

KMnO_4 consumido	15,0	15,5	16,0	16,5	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	19,5
f	0,958	0,960	0,962	0,964	0,966	0,968	0,970	0,973	0,975	0,977
KMnO_4 consumido	20,0	20,5	21,0	21,5	22,0	22,5	23,0	23,5	24,0	24,5
f	0,979	0,981	0,983	0,985	0,987	0,989	0,991	0,994	0,996	0,998
KMnO_4 consumido	25,0	25,5	26,0	26,5	27,0	27,5	28,0	28,5	29,0	29,5
f	1,000	1,002	1,004	1,006	1,009	1,011	1,013	1,015	1,017	1,019
KMnO_4 consumido	30,0	30,5	31,0	31,5	32,0	32,5	33,0	33,5	34,0	34,5
f	1,022	1,024	1,026	1,028	1,030	1,033	1,035	1,037	1,039	1,042

3.2.6.2.DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE PERMANGANATO (NP) (TAPPI – 214)

A determinação do número de permanganato foi utilizada em substituição ao número kappa nos estágios finais, onde a quantidade de material que será oxidado é muito pequena. Em um béquer de 1 L adicionou-se 750 mL de água destilada (temperatura de 25 °C) à 1 g de folha de celulose. A suspensão foi submetida à agitação magnética.

Foram adicionados 25 mL da solução de permanganato de potássio (KMnO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e 25 mL da solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 2 mol L^{-1}) ao béquer de 1 L com a folha de celulose desintegrada, quando o cronômetro foi acionado simultaneamente. Após 5 minutos, a reação foi interrompida com a adição de 10 mL da solução de KI (1 mol L^{-1}), que reagiu com o KMnO_4 restante na solução. O iodo livre da suspensão foi titulado com solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) usando o amido como indicador. Foi feita também a determinação em branco, usando exatamente o mesmo procedimento, sem a presença da celulose. Neste caso, a mistura foi titulada com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ imediatamente.

Os cálculos foram realizados seguindo a fórmula:

$$NP = v_1 - v_2$$

Onde: v_1 = volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido no branco

v_2 = volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido pela polpa

3.2.6.3 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE (TAPPI – 236 om-94)

Foi pesado o equivalente a $0,15 \pm 0,0001\text{g}$ da folha de celulósica a.s., sendo transferido para um frasco plástico de 50 mL, com pedaços de arame de cobre para auxiliar na homogeneização. Adicionou-se 15 mL de água destilada, colocando-a para dispersar por 10 minutos em agitador magnético. Após a dispersão da celulose, adicionou-se 15 mL de etilenodiamina cúprica, em atmosfera de nitrogênio, e novamente deixou a mesma em agitação magnética por mais 20 minutos. Após esse período, foi retirada uma fração da amostra que foi colocada em um viscosímetro capilar, e deixada em banho maria à $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ para equilíbrio da temperatura. Após o equilíbrio térmico, determinou-se o tempo do fluxo da solução. Para calcular a viscosidade dinâmica foi utilizada a seguinte fórmula:

$$V = K.d.t$$

Onde:

V = viscosidade (cP)

k = constante do viscosímetro

d = densidade da solução cúprica ($1,052 \text{ g/cm}^3$)

t = tempo de fluxo (segundos).

3.2.6.4.DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁCIDOS HEXENURÔNICOS (AHex' s)

Foi pesado 0,300g de folha de celulose a.s. obtida após cada estágio de branqueamento. As folhas pesadas foram rasgadas em pequenos pedaços e transferidas para frascos adequados à análise, juntamente com 80 mL de ácido

fórmico. Os frascos com a polpa foram vedados com tampas metálicas. Em seguida, eles foram colocados sob agitação por 6 horas em agitadores magnéticos. Após a dissolução da polpa celulósica, os frascos foram transferidos para uma panela de pressão com água onde permaneceram sob aquecimento por 1 hora a uma temperatura em torno de 100 °C. Após a reação de degradação dos carboidratos, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente (25 °C).

A solução foi filtrada em um sistema a vácuo com membranas e lavada com água deionizada. Em um balão de 250 mL foi completado o volume da mesma com água deionizada. Por fim, a solução foi transferida para um frasco rotulado e fez-se a leitura no comprimento de onda de 245 nm em um espectrofotômetro UV - Visível VARIAN-CARY 50 PROBE (TENKANEN *et al.*, 1999). Este procedimento foi realizado em duplicata.

3.2.6.5. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS (MA/IME-145)

Inicialmente os cadinhos de platina, com suas respectivas tampas, foram secados em mufla a 500 ± 25 °C por 1 hora, resfriados em dessecador e em seguida pesados. Em cada cadinho foram colocados 5 g a.s. da amostra, sendo os mesmos colocados em mufla a 500 ± 25 °C por 10 horas para calcinação. Ao término, os cadinhos foram transferidos para um dessecador. Os cadinhos com amostra calcinada foram pesados novamente e por diferença de massa foi determinado o teor de cinzas .

3.2.6.6. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE METAIS (TAPPI T 266 om-88)

Para a determinação do teor de metais, a amostra foi inicialmente calcinada, sendo em seguida realizada a digestão da mesma. Na digestão foram adicionados 2 mL de água deionizada e 5 mL da solução de ácido clorídrico 1:1 e colocados em uma chapa a 300 °C até que se reduziu o volume quase a secura. Este procedimento foi realizado em triplicata. Logo após, foram adicionados 18 mL de água deionizada e 2 mL de ácido clorídrico 1:1 e foi deixado evaporar na chapa até que o volume reduzisse pela metade. A mistura foi filtrada em papel de filtro SS faixa azul em balões volumétricos de 5 mL.

Foram feitas lavagens na cápsula e no resíduo com solução de ácido clorídrico a quente 1% e o volume completado com água deionizada. Por fim, foi feita a leitura em espectrofotômetro de absorção atômica (GBC - AVANTA) nos comprimentos de onda de acordo com cada metal analisado (ferro $\lambda= 248,3$ nm; cobre $\lambda= 324,7$ nm; cálcio $\lambda= 422,7$ nm; magnésio $\lambda= 202,6$ nm; manganês $\lambda= 279,5$ nm).

3.2.7. ANÁLISE PELA ESPECTROSCOPIA DE UV- VISÍVEL

A análise por espectroscopia de UV-Visível foi realizada nas folhas de celulose obtidas após os estágios de branqueamento antes e após a reversão. Foi realizada a medida de reflectância em um espectrofotômetro UV - Visível Cintra 20. Os dados obtidos em reflectância foram convertidos em absorbância pela equação de Kubelka-Munk (KRIVASSY E HLAVAY, 1995).

3.2.8. TRATAMENTO DOS SOLVENTES

Os solventes utilizados (diclorometano e acetato de etila) foram previamente destilados, em evaporador rotativo.

3.2.9. PREPARO DOS EXTRATOS DE POLPA CELULÓSICA

Amostras (10 g) de polpas foram acidificadas até pH~2 com solução de ácido clorídrico a 5% e extraídas, sucessivamente, em aparelho de Soxhlet por 16 horas, com diclorometano, acetato de etila e água. Os extratos com diclorometano e acetato de etila foram concentrados em evaporador rotativo. Os extratos aquosos das polpas dos últimos estágios das duas seqüências de branqueamento foram liofilizados.

3.2.10. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os espectros na região do infravermelho foram registrados em pastilhas de KBr ou como filme líquido em placas de NaCl, em espectrofotômetro Perkin

Elmer Spectrum 1000, na região de 4000 a 600 cm^{-1} . Para o preparo das pastilhas utilizou-se aproximadamente 2 mg de amostra e 200 mg de KBr.

3.2.11. DERIVATIZAÇÃO

A metodologia de derivatização utilizada nas análises das polpas foi a sililação. Em um vidro de sililação com fundo cônico, foram pesados 3 mg do extrato e adicionados ao mesmo 60 μL de piridina e 100 μL de *N,O*-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida 99% (BSTFA). Essa mistura foi aquecida em banho de glicerina à temperatura de 70 °C por 30 minutos (ORSA, 1994). As amostras derivatizadas foram analisadas por CG-EM.

3.2.12. ANÁLISE POR CG-EM

Os extratos sililados foram analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (CG-EM), em aparelho marca Shimadzu PQ5050A usando coluna capilar de sílica fundida DB-1 (30 m X 0,25 mm diâmetro; filme de 0,25 μm) usando o hélio como gás de arraste. A temperatura do injetor foi de 290 °C. A temperatura inicial da coluna foi de 80 °C por 5 minutos, aumentando de 80 °C a 285 °C na razão de 4 °C/mim. A temperatura final permaneceu em 285 °C por 40 minutos. A 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 de 70 eV e varredura de massas entre os intervalos de 30 e 600 Da.

A identificação dos compostos foi feita por comparação com os espectros de massas da biblioteca Wiley (7ª edição), pelo tipo de fragmentação e/ou com os padrões preparados com a mistura dos compostos hexadecanol, ácido hexadecanóico, ácido ferúlico, β -sitosterol, tetracosano, com concentração entre 0,1 e 1 mg/mL (GUTIÉRREZ *et al.*, 1998; DEL RÍO *et al.*, 2000).

3.2.13. 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: hexadecan-1-ol, ácido hexadecanóico, ácido *trans*-ferúlico e β -sitosterol) (GRANT, 1995). A calibração foi feita utilizando-se os padrões internos ácido hexanodióico e o tetracosano, na concentração de 0,15625 mg/mL (FREIRE *et al.* 2003). Os respectivos Fatores de Resposta Relativos (RRF) para os compostos de referência, necessários para a quantificação das áreas dos picos de cada componentes das amostras, foram calculados a partir da média de 16 análises, com os compostos na concentração de 0,15625 mg/mL após a sililação com BSTFA em piridina, conforme o procedimento descrito por CRUZ, (2004).

3.2.14. ANÁLISE POR Pi-CG-EM

A análise das polpas por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG-EM) foi realizada em aparelho marca Shimadzu PQ5050A, usando coluna capilar de sílica fundida DB-WAX (30 m X 0,25 mm de diâmetro; 0,25 μ m de filme), e hélio como gás de arraste. Aproximadamente 100 μ g de polpa foi colocada em um cadinho de platina e injetado no forno de pirólise aquecido a 610 °C. A temperatura do injetor foi de 100 °C. A temperatura inicial da coluna foi de 40 °C /min, aumentando de 40 °C a 240 °C na razão de 6 °C /min. A temperatura final permaneceu em 240 °C por 40 minutos. A temperatura do detector de captura foi de 250 °C . O detector de massas operou com ionização por impacto de elétrons de 70 eV e varredura de massas entre os intervalos de 30 e 600 Da (GONZÁLES-VILA *et al.*,1997; DEL RIO *et al.*, 2004).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA

As Tabelas 2 e 3 mostram os resultados da caracterização da polpa celulósica obtidos em cada estágio de branqueamento.

Tabela 2 - Resultados da caracterização da polpa submetida ao branqueamento pela seqüência OZD_{HT}(PO)D

Condição	Estágios de Branqueamento						
	O	Z	D _{HT}	(PO)	D ₁	D ₂	D ₃
NaOH, kg/t.a.s.	-	-	2,22	12,22	-	-	-
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.	-	-	-	5,56	-	-	-
H ₂ SO ₄ kg/t.a.s.	-	6,00	-	-	2,22	1,11	1,00
ClO ₂ kg/t.a.s.	-	-	8,80	-	0,55	1,11	2,22
O ₃ kg/t.a.s.	-	6,67	-	-	-	-	-
Parâmetros Avaliados							
pH _{final}	-	2,61	2,60	11,43	3,80	4,90	4,97
Consumo de reagente, %	-	92,3	100	100	100	100	100
Cloro ativo, kg/t.a.s.	-	16,68	23,14	11,62	1,45	-	-
Alvura, % ISO	57,6	73,3	80,6	88,5	90,4	90,9	91,4
Alvura após a reversão, % ISO	55,7	69,0	76,6	86,8	88,4	-	-
NCP	2,01	2,10	1,22	0,26	0,25	-	-
NK ^a , NP ^b	10,5 ^a	3,5 ^a	1,5 ^b	0,5 ^b	0,4 ^b	-	-
Viscosidade, cP	23,4	13,4	13,1	10,3	10,2	-	-
AHex's, mmol/kg	54,6	12,5	6,0	4,8	3,7	-	-
Teor de cinzas, %	0,45	0,3	0,2	0,2	0,1	-	-
Ferro, mg/kg	37,9	17,1	12,4	11,6	10,7	-	-
Cobre, mg/kg	1,6	0,2	0	0	0	-	-
Cálcio, mg/kg	136,0	58,6	48,5	41,0	37,3	-	-
Magnésio, mg/kg	233,3	138,0	120,4	114,5	98,7	-	-
Manganês, mg/kg	13,6	1,5	0,9	0,3	0,1	-	-

*1 kg/t.a.s. ClO₂ = 2,63 kg/t.a.s. Cl₂ ativo; 1 kg/t.a.s. H₂O₂ = 2,09 kg/t.a.s. Cl₂ ativo;

1 kg/t.a.s. O₃ = 2,5 kg/t.a.s. Cl₂ ativo.

O número cor posterior (NCP) foi um parâmetro utilizado neste estudo, pois permite realizar comparações de reversão de alvura em polpas com alvuras diferentes.

No branqueamento da seqüência OZD_{HT}(PO)D a alvura de 90% ISO, alvura padrão para a comercialização de celulose, foi estabelecida com uma carga final de dióxido de cloro de 0,55 kg/t.a.s. (D₁), não havendo a necessidade de um maior gasto de oxidante. A utilização de um estágio final com maior quantidade de reagente não foi necessária (estágio D₂ ou D₃).

Conforme os resultados do branqueamento (Tabela 2) foi necessária uma quantidade de oxidante de 52,90 kg/t.a.s. de cloro ativo total para se obter uma alvura final de 90,40% ISO. O consumo de oxidantes foi satisfatório, havendo resíduo somente no estágio inicial de ozônio.

Tabela 3 - Resultados da caracterização da polpa submetida ao branqueamento pela seqüência OZ/EDP

Condição	Estágios de Branqueamento						
	O	Z / E		D	P ₁	P ₂	P ₃
NaOH, kg/t.a.s.	-	-	16,00	2,00	4,44	4,00	4,50
H ₂ O ₂ , kg/t.a.s.	-	-	-	-	2,22	3,33	4,33
H ₂ SO ₄ kg/t.a.s.	-	6,00	-	-	-	-	-
ClO ₂ kg/t.a.s.	-	-	-	16,60	-	-	-
O ₃ kg/t.a.s.	-	6,67	-	-	-	-	-
Parâmetros Avaliados							
pH _{final}	-	-	10,80	3,12	10,52	9,70	9,95
Consumo de reagente, %	-	92,3	100	98,3	100	100	100
Cloro ativo, kg/t.a.s.	-	16,68	-	43,66	4,64	-	-
NK ^a , NP ^b	10,5 ^a	2,9 ^b	-	0,5 ^b	0,3 ^b	-	-
Alvura, % ISO	57,6	72,9	-	88,0	90,5	91,3	92,2
Alvura após a reversão, % ISO	55,7	70,1	-	84,2	88,4	-	-
NCP	2,01	1,34	-	0,66	0,26	-	-
Viscosidade, cP	23,4	15,1	-	14,5	13,4	-	-
AHex's, mmol/kg	54,6	12,3	-	3,0	2,4	-	-
Teor de cinzas, %	0,45	0,2	-	0,2	0,2	-	-
Ferro, mg/kg	37,9	20,0	-	13,3	11,7	-	-
Cobre, mg/kg	1,6	0	-	0	0	-	-
Cálcio, mg/kg	136,0	66,7	-	50,6	47,3	-	-
Magnésio, mg/kg	233,3	160,8	-	151,5	115,5	-	-
Manganês, mg/kg	13,6	6,2	-	2,7	1,4	-	-

*1 kg/t.a.s. ClO₂ = 2,63 kg/t.a.s. Cl₂ ativo; 1 kg/t.a.s. H₂O₂ = 2,09 kg/t.a.s. Cl₂ ativo; 1 kg/t.a.s. O₃ = 2,5 kg/t.a.s. Cl₂ ativo.

A alvura de 90% ISO foi estabelecida na seqüência OZ/EDP com uma carga final de peróxido de hidrogênio de 2,22 kg/t.a.s. (P₁), não havendo a necessidade de um maior gasto de oxidante. A realização de um estágio peroxidação final com maior quantidade de reagente não foi necessária (estágio P₂ ou P₃).

Observou-se que na seqüência OZ/EDP para se obter uma alvura final de 90,50% ISO, houve um gasto de oxidante de 65,0 kg/t.a.s. de cloro ativo total. O consumo de reagente foi satisfatório, sendo que os estágios de ozônio e dióxido de cloro apresentaram resíduo de reagente.

Analisando-se os resultados do estágio de ozônio em relação a polpa inicial pré-O₂, observou-se um ganho de alvura (15,7 e 15,3 pontos

percentuais) e uma remoção na quantidade de cromóforos (7 e 7,6 pontos), determinado pelo parâmetro NK, respectivamente, nas seqüências OZD_{HT}(PO)D e OZ/EDP.

No entanto, houve uma queda de viscosidade de 56,4% e 42,7% nas seqüências OZD_{HT}(PO)D e OZ/EDP respectivamente, resultado que não é tão expressivo, mas que pode afetar as propriedades de resistência mecânica da polpa e dependendo do seu uso final pode ser de grande importância.

Conforme demonstrado por LEPORINI *et al.* (2004), a redução do número de cromóforos no estágio de ozonólise pode ser explicada, principalmente pela remoção de ácidos hexenurônicos. Observou-se que nas seqüências de branqueamento OZD_{HT}(PO)D e OZ/EDP houve uma remoção de AHex's de aproximadamente 77,5% para os estágios com ozônio.

A diminuição de viscosidade provavelmente ocorre durante o estágio com ozônio, devido às reações entre o ozônio e os carboidratos envolvendo a oxidação de grupos terminais redutores a grupos carboxílicos (COOH), oxidação de grupos alcoólicos a grupos carbonilas, clivagem de ligações glicosídicas, com formação de lactonas. Todas essas reações reduzem o grau de polimerização dos carboidratos da polpa, diminuindo a viscosidade da mesma (SILVA, 1996). Portanto seqüências com estágio de ozonólise têm a tendência de apresentarem viscosidades menores (AZEVEDO, 2005).

A seqüência de branqueamento OZD_{HT}(PO)D mostrou-se mais eficiente que a OZ/EDP, pois levou a um menor gasto de oxidante (53,9 kg/t.a.s. de cloro ativo total) apresentando uma alvura final de 90,4%, praticamente igual a alvura atingida na seqüência OZ/EDP (alvura de 90,5%). O consumo de reagente em uma seqüência de branqueamento é um dos parâmetros mais avaliados e de grande importância para as indústrias de celulose e papel, pois eles representam altos custos na planta química.

O consumo de reagente não foi considerado um parâmetro de influência na reversão de alvura, pois esperaria-se que o excesso de oxidante gerasse fontes de instabilidade de alvura. No entanto, observou-se que mesmo não ocorrendo um consumo excessivo, a seqüência OZ/EDP consumiu 22,9% a mais de oxidante com os mesmos níveis de reversão de alvura. Este resultado está de acordo com o trabalho realizado por EIRAS *et al.* (2003).

Ao analisar o impacto ambiental que pode ser ocasionado pelo branqueamento, pode-se afirmar que a seqüência OZD_{HT}(PO)D tem a tendência de promover um menor impacto, pois utiliza menores quantidades de dióxido de cloro e conseqüentemente uma menor formação de organoclorados (DENCE, 1996; SPRINGER E PIRES, 2000).

4.2. A INFLUÊNCIA DAS SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO NA ESTABILIDADE DE ALVURA

4.2.1. ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO

As Figuras 7 e 8 mostram o valor do número de cor posterior (NCP), a quantidade de cromóforos e os ácidos hexenurônicos em cada estágio de branqueamento das duas seqüências.

As polpas celulósicas obtidas pelas seqüências de branqueamento OZD_{HT}(PO)D e OZ/EDP apresentaram estabilidade de alvura final praticamente iguais, e valor de NCP em torno de 0,25 (Figura 7 e 8).

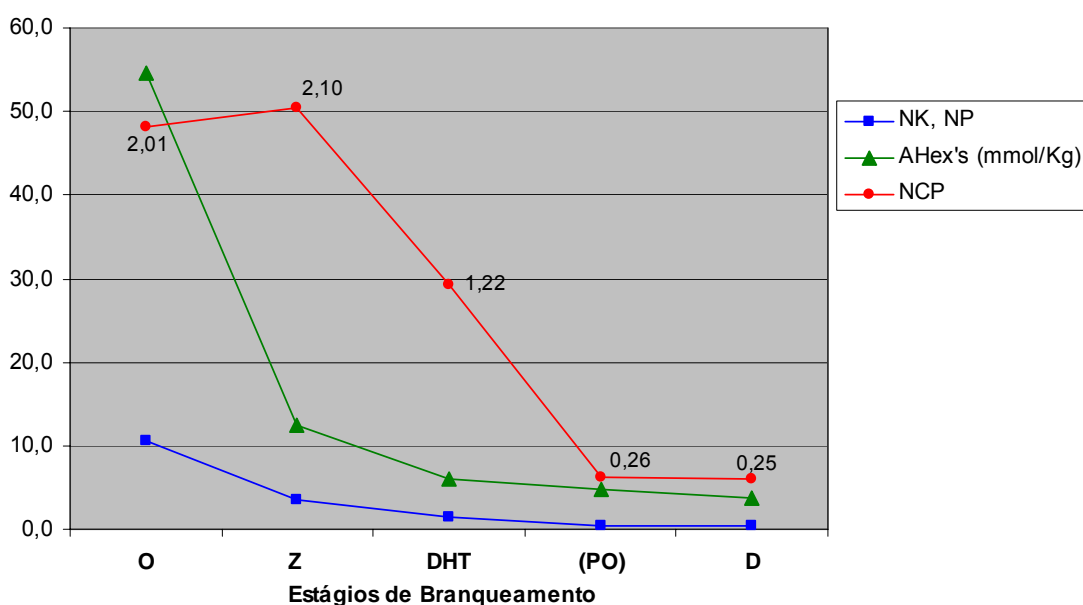


Figura 7: Relação entre NCP, cromóforos (NK, NP) e ácidos hexenurônicos (AHex's), através da seqüência de branqueamento OZD_{HT}(PO)D.

O estágio com utilização de ozônio foi o que levou à maior reversão de alvura (NCP: 2,10). A polpa no estágio de peroxidação com uma alvura de 88,5% ISO mostrou uma estabilidade de alvura próxima do estágio final de dioxidação.

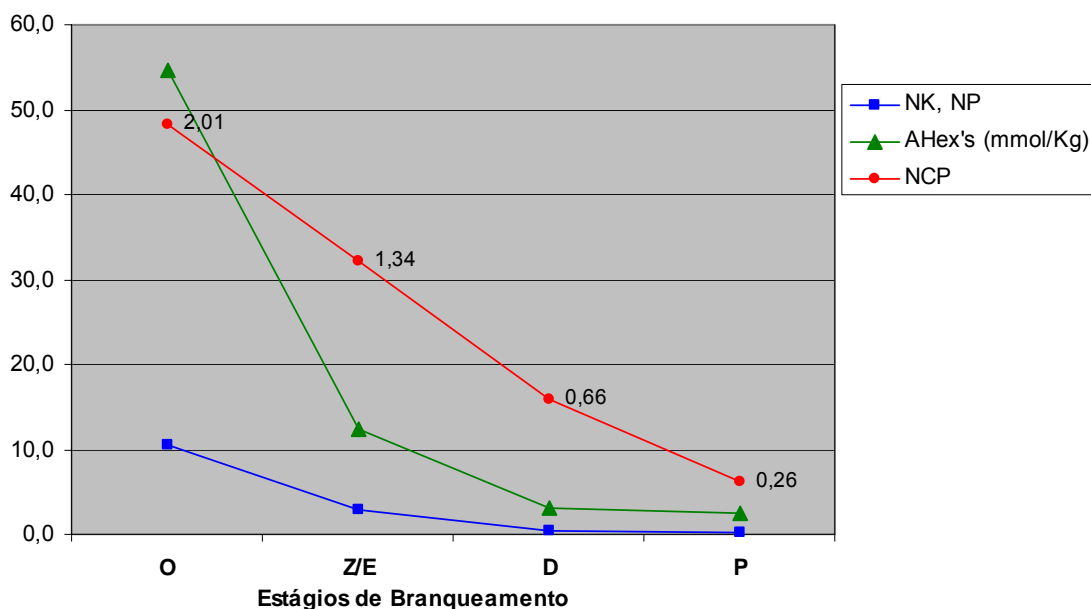


Figura 8: Relação entre NCP, cromóforos (NK, NP) e ácidos hexenurônicos (AHex's), através da seqüência de branqueamento seqüência OZ/EDP.

Observou-se que, de maneira semelhante à seqüência OZD_{HT}(PO)D a polpa no estágio com peróxido de hidrogênio na seqüência OZ/EDP apresentou uma grande eficiência na estabilidade de alvura, conforme observado na Figura 8. Esta tendência é reconhecida e aceita pela literatura especializada e, geralmente, explicada com base na solubilização de certas substâncias que causam reversão, pelo álcali presente na etapa de branqueamento com peróxido (FORSSKÅHL, 2000). Tais substâncias não seriam solúveis nas condições ácidas do estágio de dioxidação. Outros autores têm postulado que o peróxido de hidrogênio é capaz de reagir com grupos carbonilas da polpa, assim minimizando a reversão (LACHENAI & NGUYEN-THI 1993; ANDERSON & AMINI 1996).

Estágios realizados em meio ácido e em alta temperatura, como o estágio de dióxido de cloro à quente (D_{HT}), muitas vezes minimizam os níveis de reversão, explicados pelo efeito positivo das suas condições operacionais

(alta temperatura e longo tempo de reação) na eliminação de ácidos hexenurônicos da polpa (BUCHERT *et al.*, 1997; RAGNAR *et al.*, 2002, EIRAS *et al.*, 2003;). Neste estudo ao se comparar a polpa obtida após o estágio D_{HT} com o estágio anterior Z da seqüência OZD_{HT}(PO)D, verificou-se uma redução na reversão de alvura (NCP: 1,22) e uma redução de AHex's (6,0 mmol/kg) (Tabela 2, Figura 7).

4.2.2. CARACTERIZAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA

Foi observada uma diminuição contínua de viscosidade durante as etapas de branqueamento, com uma redução maior para a seqüência OZD_{HT}(PO)D. Um excesso de degradação dos carboidratos levaria à oxidação dos mesmos (oxicelulose) e conseqüentemente poderia causar reversão de alvura, o que não se observou neste trabalho. Portanto, o parâmetro de viscosidade não foi relevante para explicar o fenômeno da reversão de alvura (EIRAS *et al.*, 2003; SUESS e FILHO, 2005).

Analisando-se os resultados da quantidade de cromóforos (NK ou NP) e de ácidos hexenurônicos (AHex's) observa-se uma certa correlação (Figura 7 e 8). A quantidade de grupos cromóforos é reduzida com a diminuição dos ácidos hexenurônicos, mantendo uma correlação. Tem-se o pleno conhecimento de que uma parte da quantificação de cromóforos, principalmente em polpas de fibra curta, é proveniente dos AHex's, que reagem com o KMnO₄ utilizado nos testes de NK e NP (VUORINEN *et al.*, 1996; LI e GELLERSED, 1997; DEVENYNS e CHAUVENHEID, 1997). Mas uma outra grande contribuição da quantidade de cromóforos é devida à lignina residual.

Muitos pesquisadores consideravam que os ácidos hexenurônicos eram os principais responsáveis pela reversão de alvura, pois apresentam em sua estrutura ligações duplas conjugadas (BUCHERT *et al.*, 1997; SILVA *et al.*, 2001). No entanto, este trabalho demonstrou que a seqüência OZ/EDP, com uma menor quantidade de AHex's (2,4 mmol/kg) apresentou o mesmo nível de reversão de alvura (NCP: 0,25) que a seqüência OZD_{HT}(PO)D (NCP: 0,26). Esses resultados foram mostrados de maneira semelhante no trabalho de EIRAS *et al.* (2003), em que seqüências com maiores quantidades de AHex's apresentavam maiores estabilidades de alvura. As análises realizadas neste

estudo não foram suficientes para afirmar a influência dos AHex's na estabilidade de alvura. Entretanto, de acordo com estudos anteriores e tendências apresentadas neste trabalho, existem evidências de que os ácidos hexenurônicos não têm um papel importante em relação à reversão de alvura (EIRAS et al. 2003; SUESS e FILHO, 2005).

Analisando-se os resultados da quantidade de ácidos hexenurônicos (AHex's) e de metais observou-se uma certa correlação, onde ambos decaíram ao longo dos estágios de branqueamento. A queda no valor dos metais está relacionada com a remoção dos ácidos hexenurônicos, pois os metais estão ligados a grupos carboxílicos da polpa e com a remoção dos AHex's ocorreu uma redução dos sítios de ligações dos metais (DEVENYNS e CHAUVENHEID, 1997; JIANG *et al.*, 2000; SILVA *et al.* 2001).

Dentre os íons metálicos, os íons de ferro são os que têm efeito prejudicial sobre a alvura de uma polpa celulósica branqueada, devido à formação de compostos de coloração intensa (SILVA *et al.*, 2000). Neste trabalho, o teor de ferro encontrado nas polpas obtidas ao final do branqueamento foi de 10,7 mg/kg e 11,7 mg/kg, respectivamente para as seqüências OZD_{HT}(PO)D e OZ/EDP.

Neste estudo não foi feita uma avaliação detalhada em relação à influência dos metais na estabilidade de alvura da polpa celulósica. Alguns autores como GELLERSTED e DAHLMAN (2003), que estudaram o papel dos íons metálicos na reversão de alvura, acreditam que os íons ferro têm grande influência no amarelecimento da polpa celulósica. Entretanto, EIRAS *et al.* (2003), em um estudo sobre reversão de alvura, comprovaram que seqüências com alto teor de íons ferro apresentavam baixa reversão de alvura.

A caracterização da polpa celulósica após o branqueamento não forneceu informações suficientes para afirmar quais os fatores que afetaram a reversão de alvura. Contudo, essa caracterização sugeriu uma possível influência da lignina residual e dos carboidratos que provavelmente se oxidaram, podendo ser ou não confirmada pela caracterização química da polpa celulósica.

4.3. ANÁLISE DAS POLPAS POR ESPECTROSCOPIA DE UV-VISÍVEL

A técnica de espectroscopia em UV-Vísivel foi utilizada neste estudo como uma ferramenta adicional na tentativa de se obter mais informações dos compostos que influenciaram na estabilidade de alvura.

Os resultados obtidos pela análise de UV-Vísivel das folhas de celulose em reflectância foram convertidos em absorbância pela equação de Kubelka-Munk (KRIVASSY E HLAVAY, 1995). As Figuras 9 e 10, mostram os espectros obtidos pelo em UV-Visível das folhas da polpa celulósica obtidas do branqueamento pelas seqüências OZD_{HT}(PO)D e OZ/EDP, respectivamente.

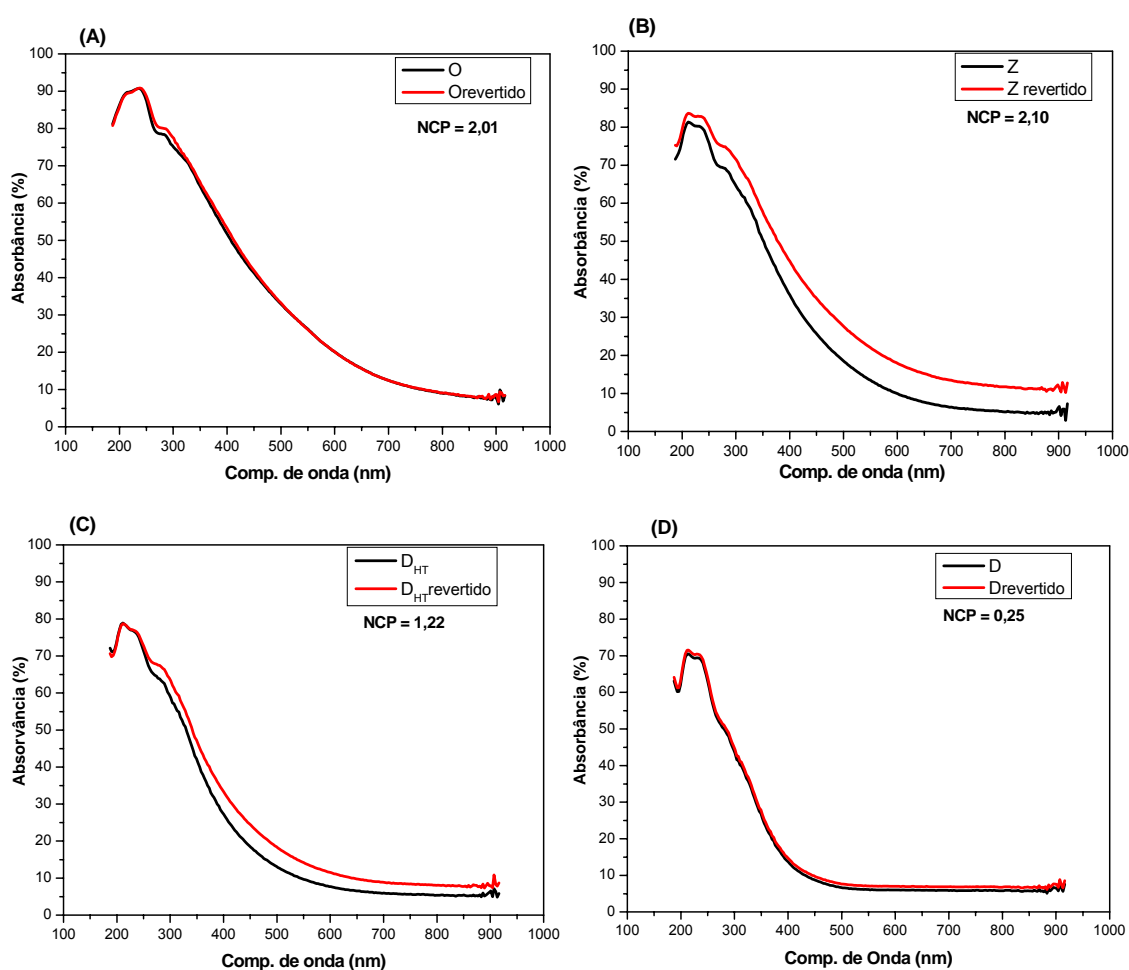


Figura 9: Espectros no UV-Visível da folha de celulose obtida pela seqüência OZD_{HT}(PO)D antes e após a reversão de alvura: (A) estágio pré-O₂ (O); (B) estágio Z; (C) estágio D_{HT}; (D) estágio D.

Uma substância branca tem por característica refletir mais e absorver menos a luz. Observou-se que as amostras de folhas de celulose que

passaram pelo teste de reversão de alvura apresentaram uma maior porcentagem de absorbância, confirmando a formação de compostos coloridos.

As polpas obtidas dos estágios de ozonólise (Z) e de dioxidação à quente (D_{HT}) foram as que apresentaram a maior diferença de absorbância entre a folha de celulose revertida e a não revertida, estando de acordo com seus altos valores de reversão (Figura 9B e 9C). O espectro de UV-Visível no estágio de peróxido de hidrogênio (PO) foi omitido, pois era praticamente igual ao estágio final de dióxido de cloro, o que está de acordo com a pequena diferença entre os valores de reversão entre eles.

Para a polpa do estágio de dioxidação (D), praticamente, não se verificou diferença de absorbância entre a amostra revertida e a não revertida, concordando com a pequena reversão de alvura (Figura 9D).

Os espectros no UV-Visível da seqüência OZ/EDP também confirmam que as amostras que foram revertidas têm uma menor absorbância. Os estágios de ozonólise com extração alcalina (Z/E) e o de dioxidação mostraram as maiores reversões de alvura desta seqüência, conseqüentemente apresentou a maior variação de absorbância entre a amostra revertida e a não revertida (Figura 10C). Já o estágio final de peroxidação, que apresentou uma baixa reversão, praticamente não mostrou diferença de absorbância.

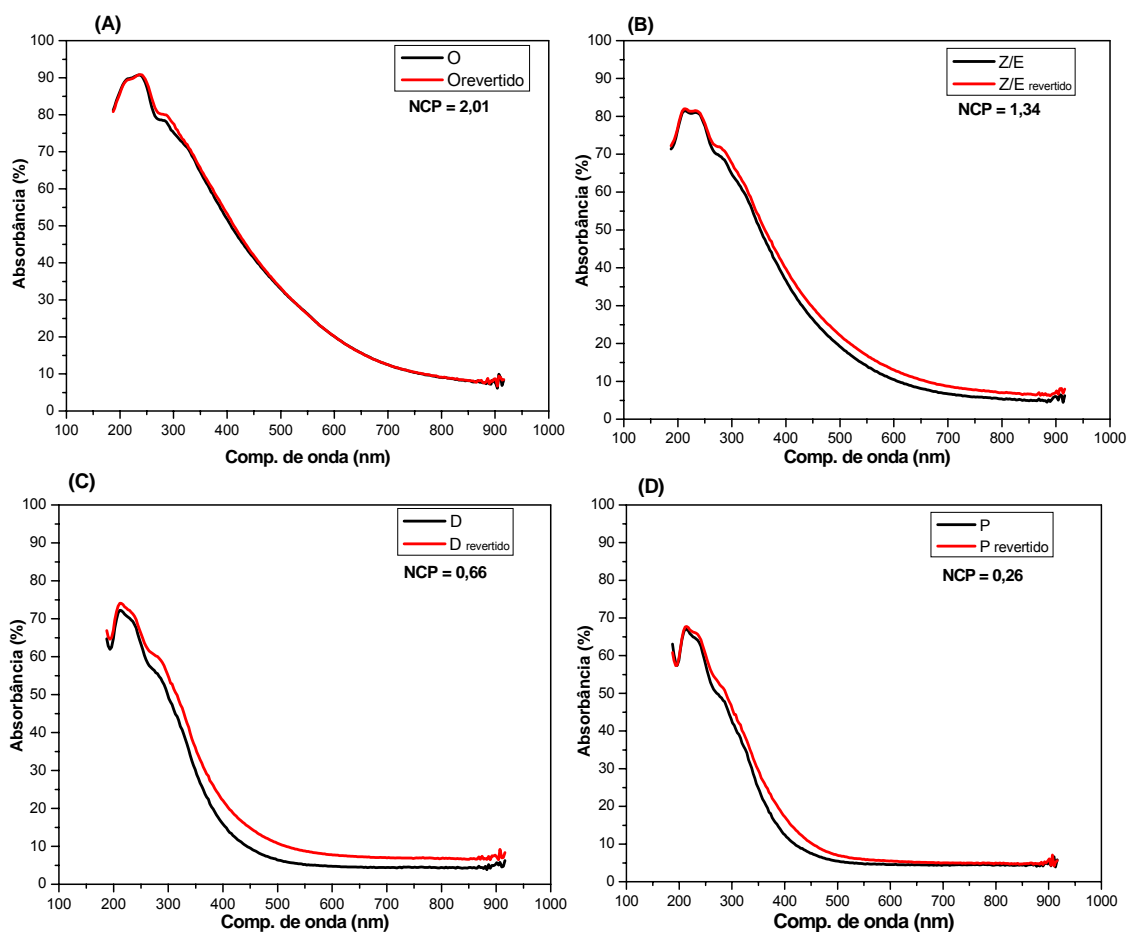


Figura 10: Espectros no UV-Visível da folha de celulose obtida pela seqüência OZ/EDP antes e após a reversão de alvura: (A) estágio pré-O₂ (O); (B) estágio Z/E; (C) estágio D; (D) estágio P.

As análises em UV-Visível confirmaram uma maior presença de cor nas amostras revertidas e também mostraram aumento de absorvância no comprimento de onda de 280 nm em alguns estágios de branqueamento, sugerindo a formação de estruturas aromáticas como proposto por GELLERSTEDT E DAHLMAN, (2003).

A técnica de espectroscopia no UV-Visível não forneceu muitas informações neste estudo sendo necessária a utilização de outras técnicas para análise química das polpas celulósicas.

4.4. PREPARO DOS EXTRATOS

Uma grande variedade de solventes e misturas de solventes têm sido utilizadas na extração de compostos de madeiras e polpa celulósicas, sendo o etanol, etanol: benzeno (1:2), etanol: tolueno (1:2), acetona, acetona: água (9:1) e o diclorometano os mais utilizados (SJÖSTROM *et al.*, 1999).

Segundo a TAPPI – (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) o diclorometano é um dos solventes mais indicados para a extração de compostos lipofílicos da madeira e de polpa celulósica.

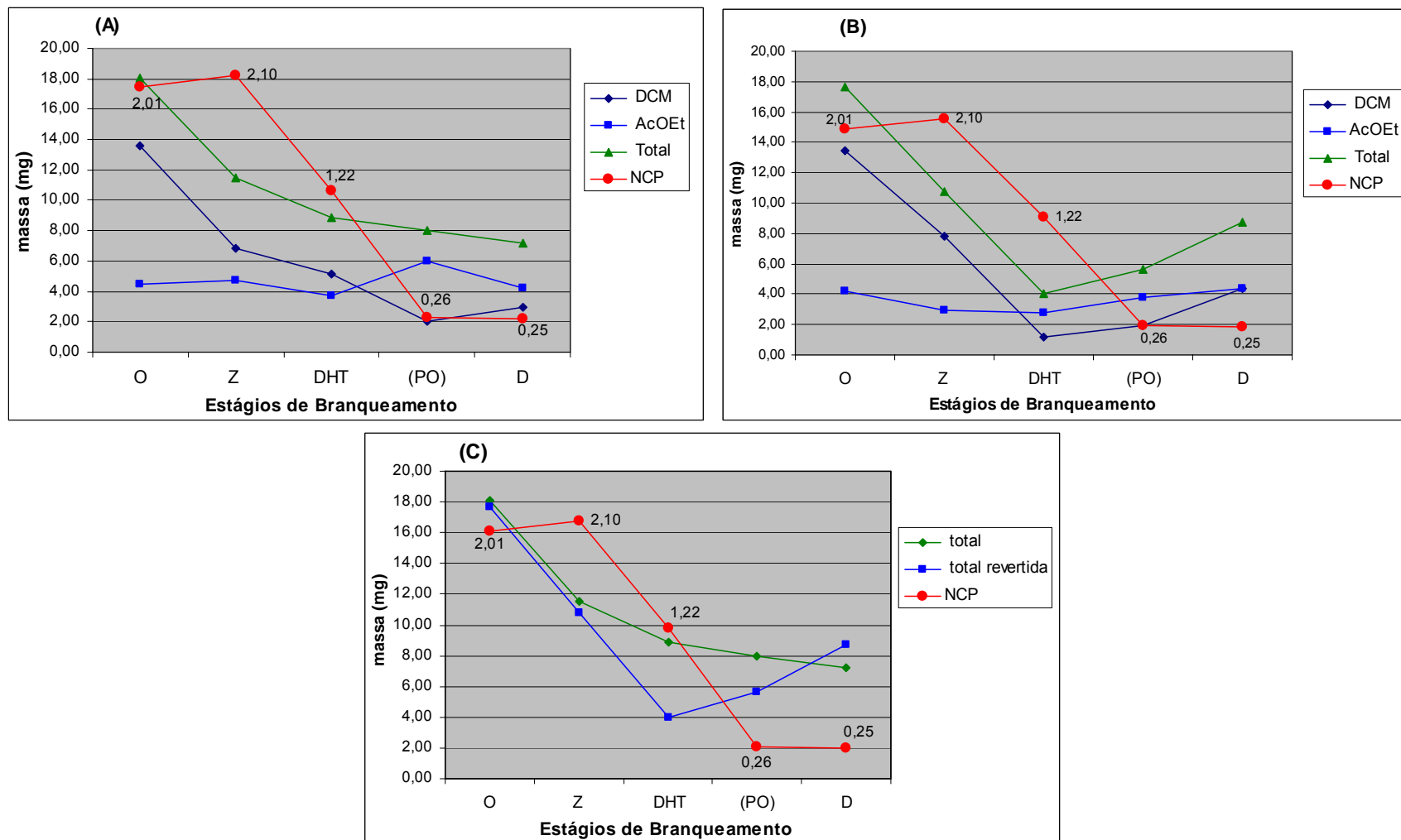
Solventes mais polares que o diclorometano, como a acetona e o acetato de etila são eficientes na extração de compostos lipofílicos, além de extraírem alguns compostos hidrofílicos como carboidratos e compostos fenólicos mais simples (SJÖSTROM *et al.*, 1999).

Neste trabalho foram escolhidos os solventes diclorometano e o acetato de etila para a extração seqüencial da polpa celulósica nos diferentes estágios de branqueamento das seqüências OZD_{HT}(PO)D e OZ/EDP. O acetato de etila foi utilizado após a extração com diclorometano para garantir uma maior extração de compostos lipofílicos, e também extrair compostos derivados de carboidratos e compostos aromáticos derivados da lignina, possíveis causadores da reversão de alvura.

4.5 EXTRAÇÃO SEQÜENCIAL COM DICLOROMETANO (DCM) E ACETATO DE ETILA (AcOEt)

Feitas as extrações após cada estágio de branqueamento antes e após a reversão, observou-se uma coloração mais amarelada para os extratos em AcOEt para as polpas submetidas ao processo de reversão.

A quantidade de extratos que foram obtidos em DCM, AcOEt e o total em cada estágio de branqueamento pelas seqüências OZD_{HT}(PO)D e OZ/EDP antes e após a reversão estão mostrados nas Figuras 11 e 12, respectivamente.



39 **Figura 11:** Teor (mg de extrato /10 g de polpa seca) dos extratos das polpas obtidas pela da seqüência OZD_{HT}(PO)D: (A) extratos em DCM e ACOEt antes da reversão; (B) extratos em DCM e ACOEt após a reversão; (C) extratos totais antes e após a reversão.

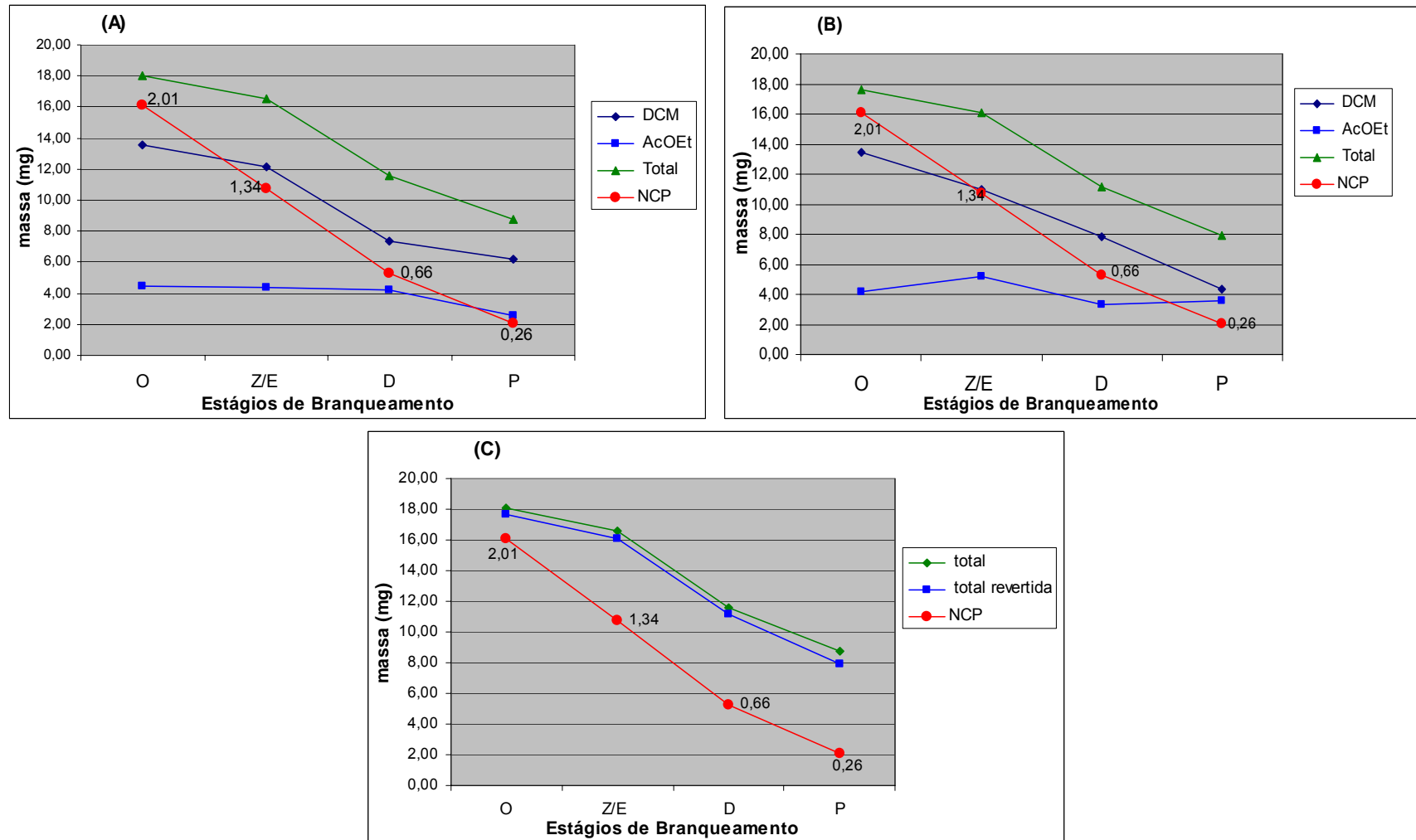


Figura 12: Teor (mg de extrato /10 g de polpa seca) dos extratos das polpas obtidas pela da seqüência OZ/EDP: (A) extratos em DCM e ACOEt antes da reversão; (B) extratos em DCM e ACOEt após a reversão; (C) extratos totais antes e após a reversão.

Os resultados da extração mostraram que, na maioria dos estágios de branqueamento, obteve-se uma maior quantidade de extrato ao se utilizar DCM, o que evidencia uma maior quantidade de compostos lipofílicos. No entanto, deve-se considerar que este foi o primeiro solvente utilizado na extração.

Nos estágios de branqueamento O, (PO) e D da seqüência OZD_{HT}(PO)D a quantidade total de compostos extraídos aumentou, enquanto a reversão diminuiu, já no estágio Z aconteceu de maneira inversa (Figura 11C). O que levanta a hipótese de que certos compostos extraídos têm influência na reversão de alvura e outros não. Entretanto, em todos estágios da seqüência OZ/EDP foi observado uma maior quantidade total de extratos na polpa revertida.

A polpa no último estágio da seqüência OZD_{HT}(PO)D mostrou um aumento da quantidade de extrato na amostra revertida e que grande parte desses compostos podem ser hidroxilados e aromáticos, extraídos em AcEOt (Figura 11C). No entanto, na seqüência OZ/EDP tem-se uma maior quantidade de compostos na amostra não revertida (Figura 12C).

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

O teor dos extratos ao longo dos estágios de branqueamento não tem uma boa correlação com a reversão, isto pode ser explicado devido à característica de cada estágio, que pode remover mais ou menos estes compostos extraíveis.

4.6. EXTRAÇÃO COM ÁGUA

A extração com água foi realizada somente no último estágio das duas seqüências de branqueamento, utilizando-se a polpa que foi submetida à extração seqüencial com DCM e AcOEt. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Massa de extrato (mg / 10 g de polpa seca) de das polpas no último estágio das seqüências OZD_{HT}(PO)D e OZ/EDP em água.

Amostra	massa
D	3,55
D revertida	2,85
P	2,20
P revertida	2,90

Nesses casos também não se observou uma relação entre o teor do extrato em água com a reversão de alvura. Na seqüência OZD_{HT}(PO)D, a amostra revertida apresentou uma maior massa de extrato, enquanto na outra seqüência aconteceu o inverso.

A quantidade de extratos não pode ser considerada como um fator relevante para explicar a reversão de alvura, sendo, portanto, necessário identificar os compostos extraídos e analisar quais influenciam na formação de cor. Para se conhecer a natureza química destes compostos foi necessária uma análise dos extratos por métodos químicos de identificação de compostos orgânicos, como análise por espectroscopia no infravermelho e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

4.7. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA POLPA CELULÓSICA PELA SEQÜÊNCIA DE BRANQUEAMENTO OZD_{HT}(PO)D

4.7.1. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV)

A análise por espectroscopia no infravermelho foi realizada com o intuito de se conhecer as classes químicas dos compostos que foram extraídos seqüencialmente em DCM, AcOEt e água, antes e após a reversão de alvura.

Os espectros no infravermelho dos extratos das polpas obtidas pelos estágios de branqueamento pela seqüência OZD_{HT}(PO)D em DCM, AcOEt e em água estão mostrados nas Figuras 13, 14, 15, 16, 17 e 18.

A análise por espectroscopia no infravermelho dos extratos das polpas em DCM e AcOEt pela seqüência OZD_{HT}(PO)D mostrou uma banda de

absorção larga entre 3365 - 3400 cm^{-1} correspondendo ao estiramento de OH. Esta absorção é indicativa da presença de álcoois e ácidos carboxílicos na amostra. Bandas intensas foram observadas em torno de 2917 e 2849 cm^{-1} devido ao estiramento de CH, que sugere a presença de compostos alifáticos. Os espectros também mostraram bandas entre 1701 - 1714 cm^{-1} (estiramento C=O), bandas próximas a 1614 cm^{-1} (estiramento de C=C), e em 1187, 1022 e 1033 cm^{-1} (estiramento de C-O). A maioria dos espectros mostraram a presença de uma ou duas bandas de absorção em torno de 722 cm^{-1} , referente à deformação angular do grupo $[\text{CH}_2]_n$ (onde $n > 4$), que indicaram a presença de compostos alifáticos de cadeia longa.

Ao se comparar os espectros no infravermelho dos extratos das polpas do estágio de pré- O_2 (O) em DCM antes e após a reversão de alvura (Figuras 13A e 13B), observou-se que a banda em 1693 cm^{-1} (C=O conjugada ao anel aromático) apresentou-se bastante intensa, enquanto a banda entre 3365 - 3400 cm^{-1} de ligação OH mostrou-se fraca (Figura 13A). Entretanto, no espectro do extrato da polpa revertida (Figura 13B) foi verificado que a banda de estiramento de ligação OH apresentou-se intensa, sugerindo que houve degradação e oxidação de compostos lipofílicos gerando compostos como os ácidos hidroxilados. Os extratos mais polares (Figura 13A e 13B) indicaram que o extrato da polpa revertida apresentou um alargamento da banda de ligação OH referente a ácidos hidroxilados. Os extratos em AcOEt também mostraram formação de ácidos hidroxilados, possivelmente formados por oxidação pelo processo de reversão de alvura.

Ao analisar os espectros no infravermelho dos extratos em DCM das polpas obtidas pelo estágio de ozonólise (Z) antes e após a reversão constatou-se que não obtiveram grandes diferenças (Figuras 14A e 14B), indicando que os compostos lipofílicos neste estágio praticamente não modificaram com o processo de reversão de alvura. No entanto, o espectro do extrato em AcOEt da polpa revertida mostrou que houve uma redução da banda em torno de 3300 cm^{-1} (estiramento de OH) e um aumento da banda em 1730 cm^{-1} referente ao estiramento C=O (Figura 14C e 14D). Nesta etapa verificou-se que a reversão de alvura promoveu a degradação dos ácidos hidroxilados.

O espectro do extrato em DCM do estágio D_{HT} após a reversão (Figura 15B) apresentou a banda entre $3365 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento de OH) mais intensa e uma banda intensa em torno de 612 cm^{-1} referente à deformação angular de OH em relação ao extrato da polpa não revertido (Figura 15B). Essas absorções mostram que, dentre os compostos lipofílicos, a reversão promoveu um aumento dos compostos hidroxilados, como os ácidos hidroxilados. Ao se comparar os extratos em AcOEt da polpa revertida e não revertida obtida pelo estágio D_{HT} (Figura 15C e 15D), verificou-se que houve uma redução da banda em torno de 3300 cm^{-1} para o extrato da polpa revertida, indicando que a reversão pode ter promovido a degradação dos ácidos hidroxilados.

Ao se analisar os espectros no infravermelho do extrato em DCM, da polpa obtida pelo estágio de peroxidação pressurizada (PO), observou-se que o extrato da polpa não revertida (Figuras 16A) apresentou bandas de ligação OH em 3446 cm^{-1} (estiramento de OH) e uma banda em torno de 600 cm^{-1} (referente à deformação angular de ligação OH), que não aparece no extrato da polpa revertida (Figuras 16B). No extrato em DCM da polpa revertida, a banda em 1700 cm^{-1} (estiramento de C=O) foi intensa. A análise dos compostos lipofílicos desse estágio mostrou que após a reversão ocorreu um aumento de compostos carbonilados. O espectro obtido a partir do extrato em AcOEt da polpa não revertida (Figura 16C) desse estágio mostrou que a banda de ligação OH foi intensa em relação à banda em torno 2900 cm^{-1} (estiramento de ligação CH) desse mesmo espectro. Entretanto, no espectro do extrato em AcOEt da polpa revertida (Figura 16D) ocorreu uma redução da banda de ligação OH e um aumento das bandas entre 2915 e 2850 cm^{-1} referentes a ligação CH. Esses resultados evidenciam a degradação dos ácidos hidroxilados devido à reversão de alvura.

Os espectros no infravermelho do extrato em DCM, da polpa do estágio de dioxidação (D), não apresentaram diferenças significativas (Figura 17A e 17B). Contudo, em relação aos extratos em AcOEt, o espectro do extrato revertido mostrou um aumento da banda em torno de 3300 cm^{-1} (estiramento de OH). Essa observação mostrou que, diferentemente dos estágios anteriores, ocorreu nesta etapa um aumento do teor de ácidos hidroxilados (Figura 17C e 17D).

Os espectros no infravermelho apresentados nas Figuras 13A, 13D, 14B, 14C, 15B, 16A, 16B, 17B, 17C, mostraram a presença de silicone nas amostras, com bandas típicas em 1261cm^{-1} (δ Si-CH₃), 1097 cm^{-1} (ν Si-O-alquil), 1034 cm^{-1} (ν Si-O-alquil) e 803 cm^{-1} (δ Si-CH₃), sendo que em algumas amostras foram mais evidentes, e em outras apareceram sobrepostas ou de fraca intensidade. A presença de silicone nessas amostras foi provavelmente proveniente de antiespumantes à base de silicone usado durante a lavagem da polpa marrom.

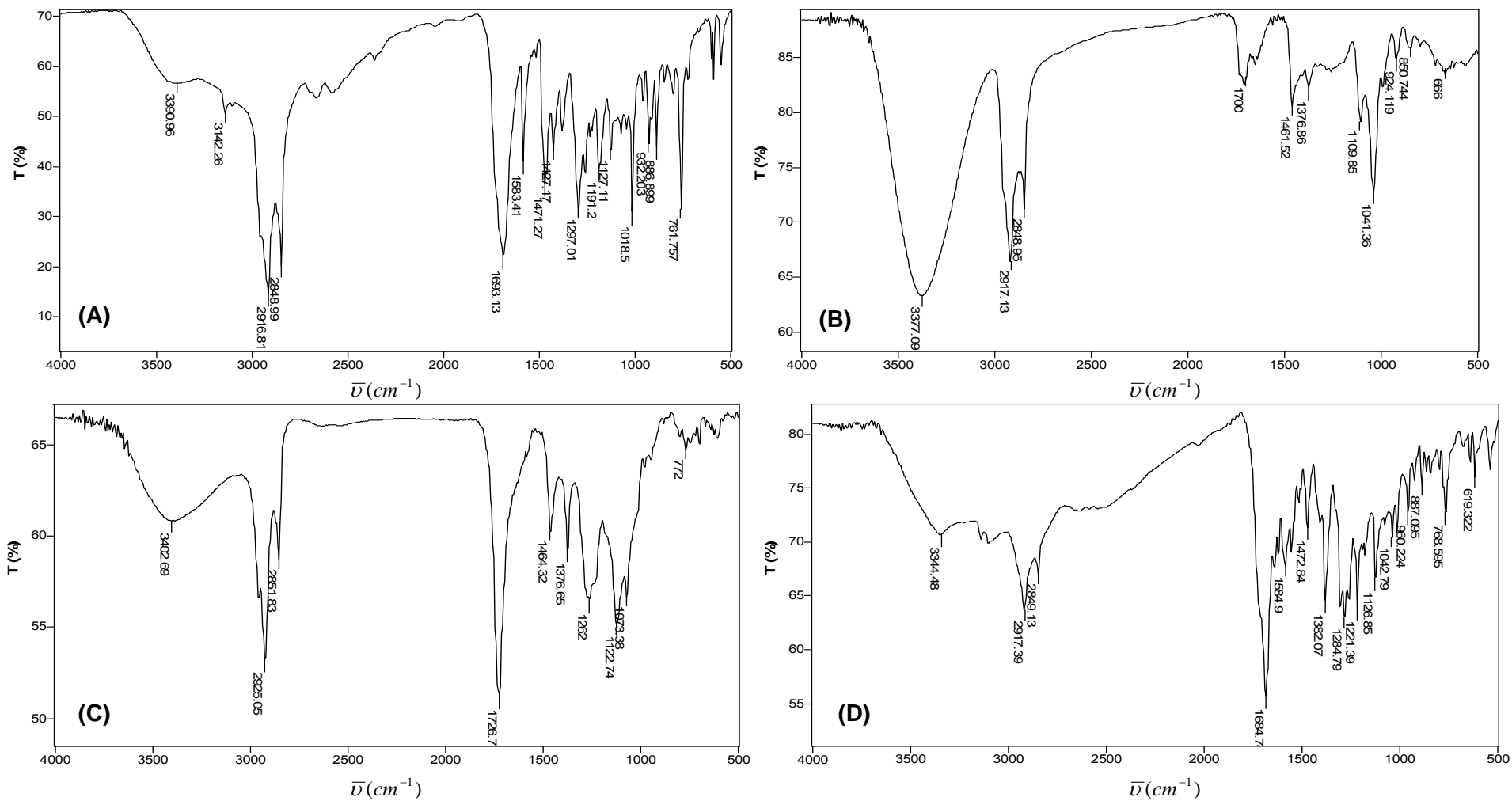


Figura 13: Espectros no infravermelho do extrato da polpa obtida pelo estágio pré-O₂ (O): (A) extrato em DCM antes da reversão; (B) extrato em DCM após a reversão; (C) extrato em AcOEt antes da reversão; (D) extrato em AcOEt após a reversão

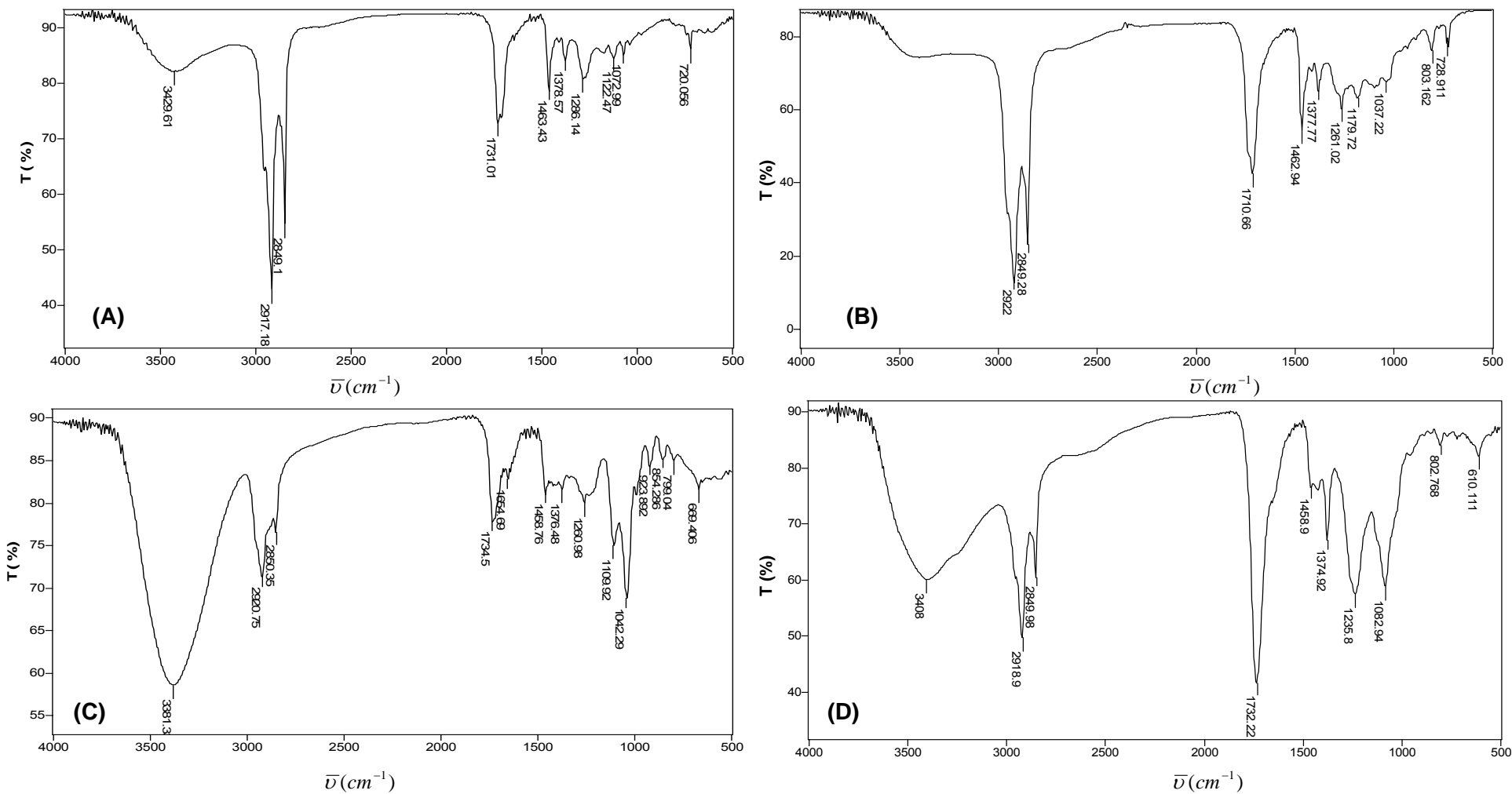


Figura 14: Espectros no infravermelho do extrato da polpa obtida pelo estágio Z: (A) extrato em DCM antes da reversão; (B) extrato em DCM após a reversão; (C) extrato em AcOEt antes da reversão; (D) extrato em AcOEt após a reversão.

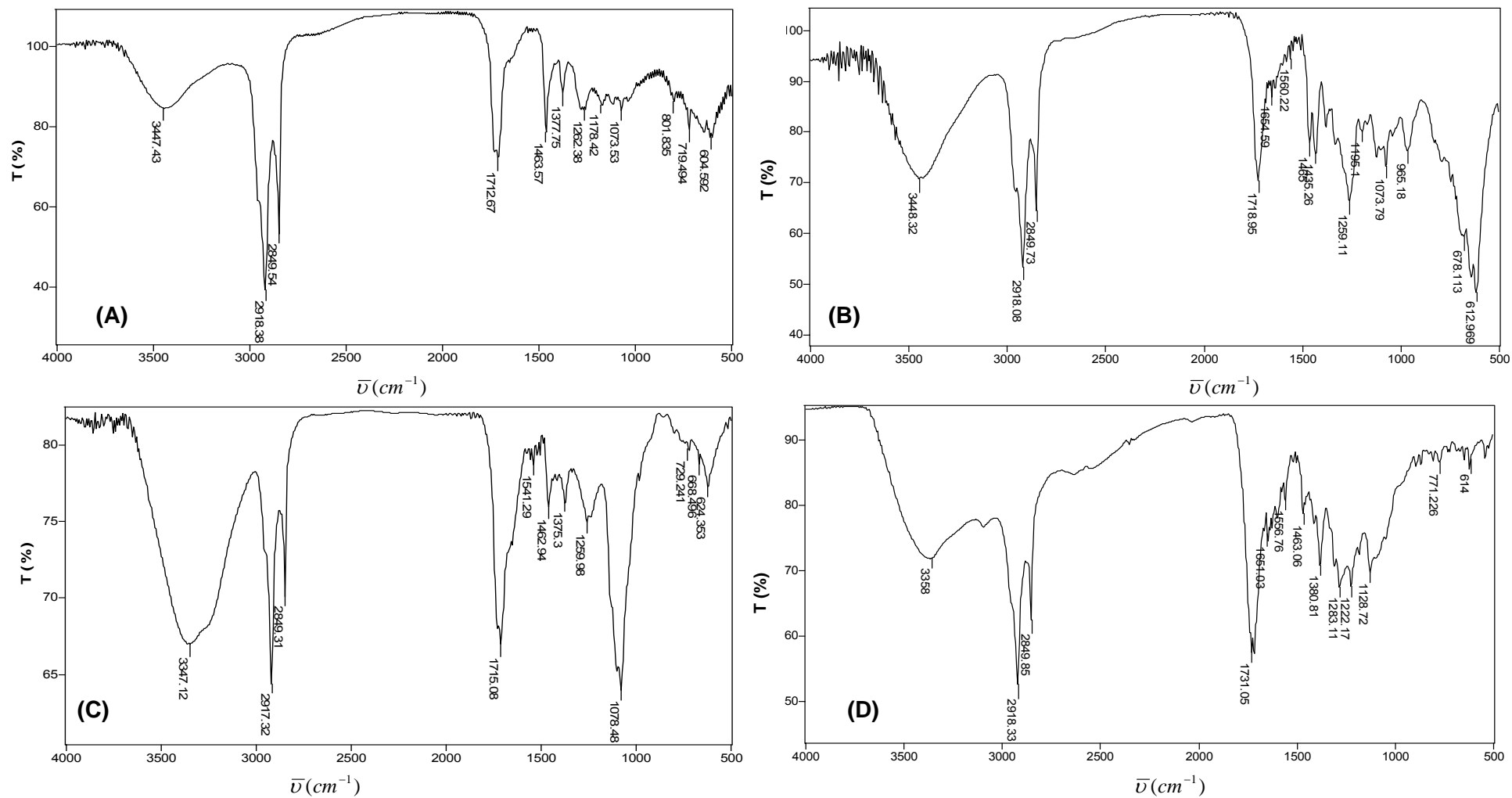


Figura 15: Espectros no infravermelho do extrato da polpa obtida pelo estágio D_{HT}: (A) extrato em DCM antes da reversão; (B) extrato em DCM após a reversão; (C) extrato em AcOEt antes da reversão; (D) extrato em AcOEt após a reversão.

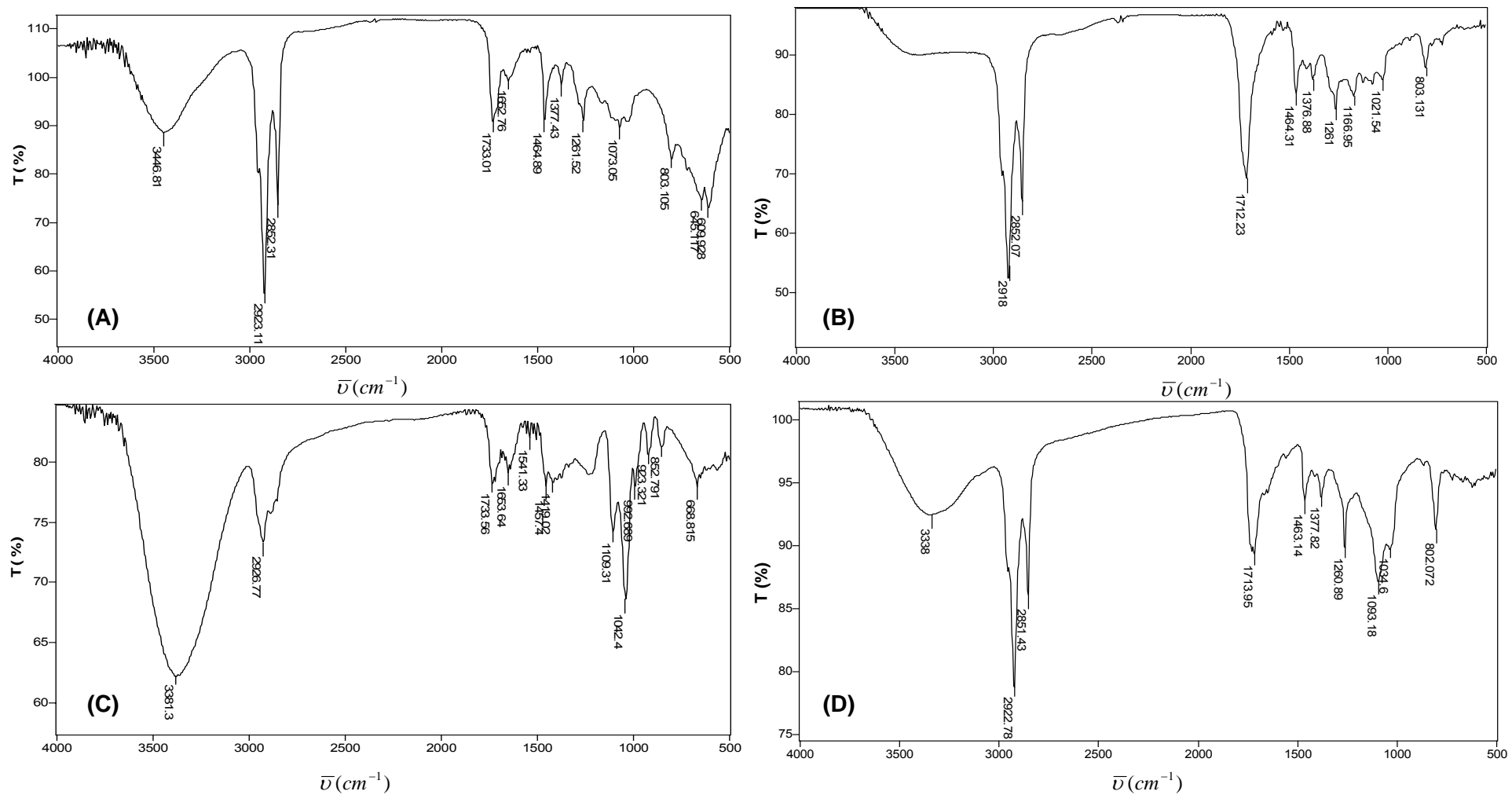


Figura 16: Espectros no infravermelho do extrato da polpa obtida pelo estágio (PO): (A) extrato em DCM antes da reversão; (B) extrato em DCM após a reversão; (C) extrato em AcOEt antes da reversão; (D) extrato em AcOEt após a reversão

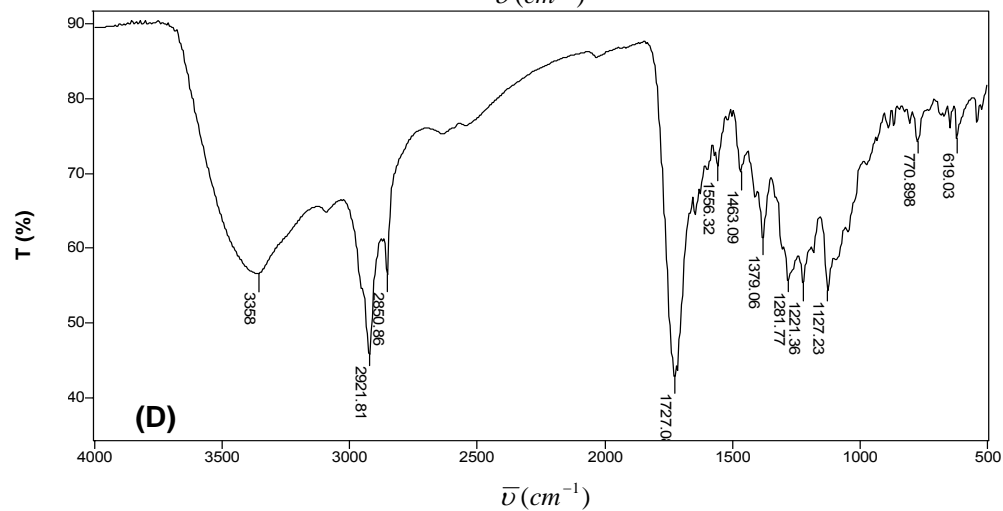
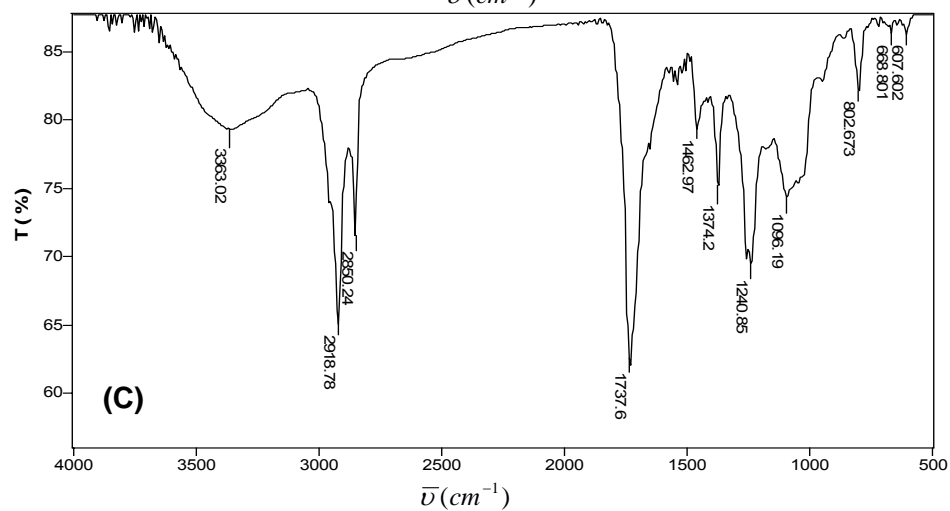
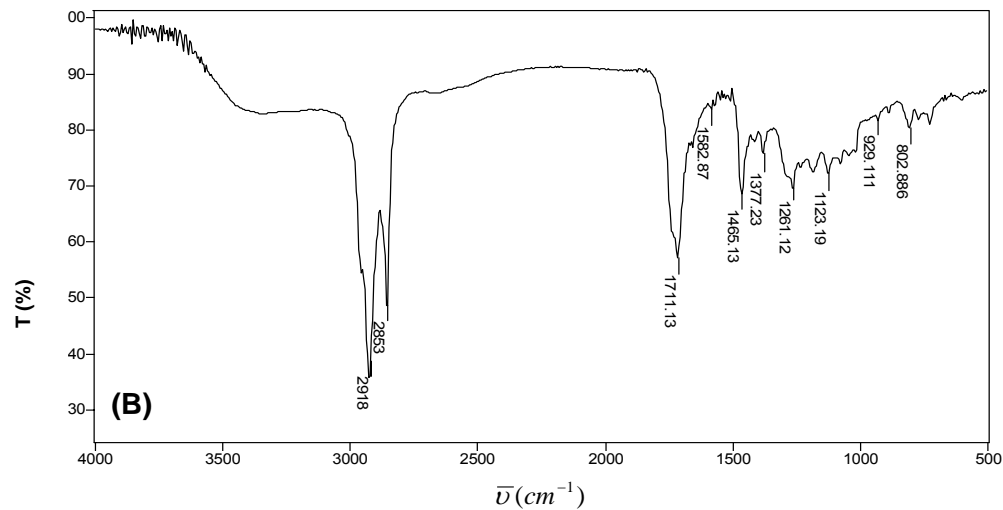
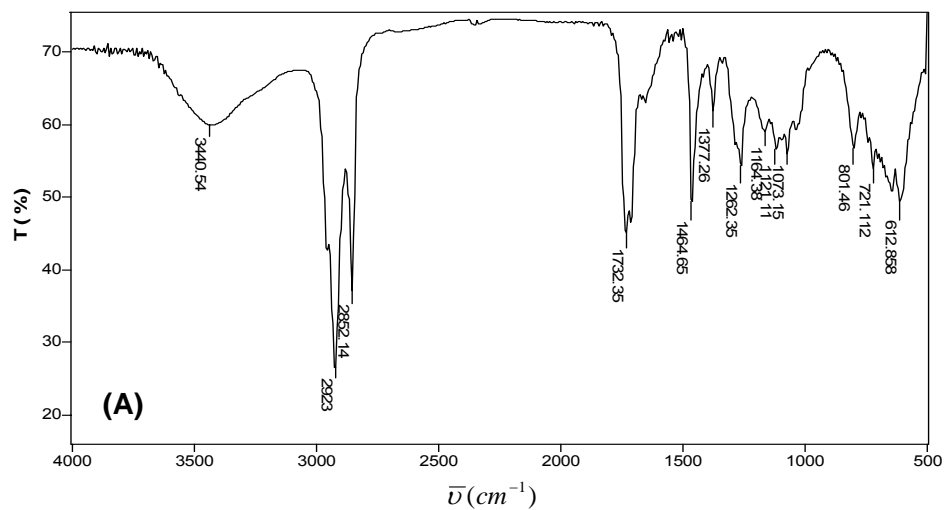


Figura 17: Espectros no infravermelho do extrato da polpa obtida pelo estágio D: (A) extrato em DCM antes da reversão; (B) extrato em DCM após a reversão; (C) extrato em AcOEt antes da reversão; (D) extrato em AcOEt após a reversão

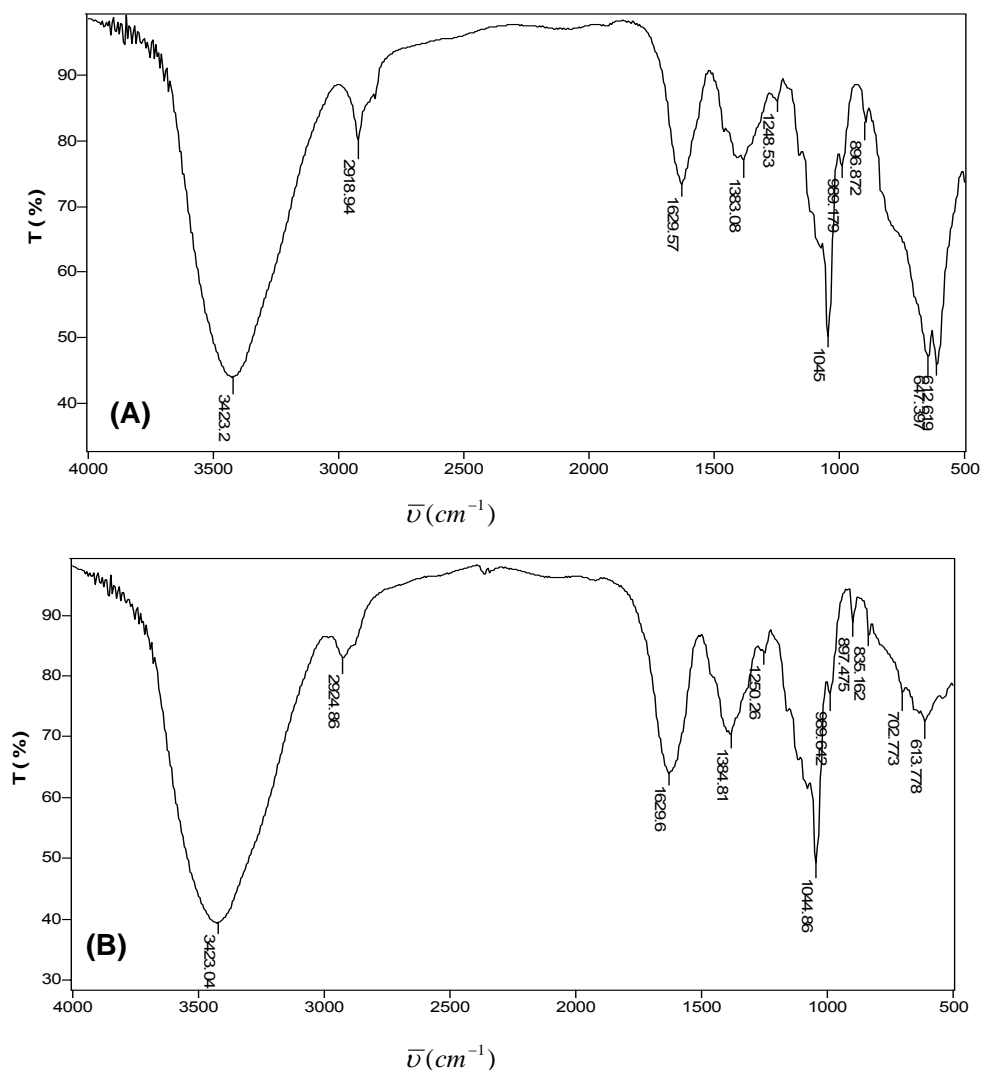


Figura 18: Espectros no infravermelho do extrato da polpa obtida pelo estágio D: (A) extrato em água antes da reversão; (B) extrato em água após a reversão.

Os espectros dos extratos obtidos em água foram muito semelhantes, confirmando a presença de hidroxila (banda intensa em $3365 - 3400 \text{ cm}^{-1}$). Esses espectros mostraram também a banda entre 2917 e 2849 cm^{-1} devido ao estiramento de CH, que sugere a presença de compostos alifáticos; banda em 1629 cm^{-1} (estiramento de C=C) e em 1250 e 1033 cm^{-1} (estiramento de C-O). O tipo de espectro no infravermelho dos extratos em água (Figura 18) evidencia a presença de derivados de carboidratos (fragmentos de carboidratos).

Apesar da técnica de espectroscopia no infravermelho ser muito eficiente na determinação dos grupos funcionais dos compostos, ela não possibilita identificar os componentes químicos em uma mistura, como é o caso

do extrato da polpa celulósica, sendo necessário o uso de uma técnica que permita a identificação dos compostos. A técnica usada neste trabalho foi a Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrometria de Massas (CG-EM), que possibilita a identificação dos constituintes químicos dos extratos das polpas celulósicas.

4.7.2. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-EM)

A análise por espectroscopia no infravermelho realizada anteriormente com os extratos obtidos mostrou a presença de compostos hidroxilados. Desse modo, a análise por cromatografia gasosa não foi realizada diretamente devido à baixa volatilidade desses compostos. Assim, para a obtenção dos cromatogramas relativos aos extratos foi necessário derivatizar os componentes do extrato para aumentar sua volatilidade ou estabilidade, já que degradações térmicas podem ocorrer durante a cromatografia, pois a temperatura varia entre 80 e 290 °C (GOTILIEB, 1968).

A derivatização utilizada neste trabalho foi a sililação com BSTFA, em que temos a adição do grupo trimetilsilil (TMS) ao grupo funcional polar do composto (LANÇAS, 1993).

Os extratos aquosos não puderam ser analisados por CG-EM, pois não dissolveram em piridina, solvente utilizado na sililação. A não dissolução desses extratos e a análise dos espectros no infravermelho dos mesmos levaram à suspeita da presença de oligômeros derivados da clivagem dos carboidratos (fragmentos de carboidratos).

Os cromatogramas obtidos da análise por CG-EM dos extratos das polpas obtidas no último estágio de branqueamento da seqüência OZD_{HT}(PO)D em DCM e AcOEt podem ser observados nas Figuras 19 e 20. Os cromatogramas dos extratos em DCM e AcOEt das polpas obtidas pelos estágios O, Z, D_{HT}, (PO) estão apresentados no apêndice A; Figuras 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8.

Ao se analisar os cromatogramas por estágio de branqueamento foi observado que não houve diferenças expressivas entre os cromatogramas dos extratos das polpas revertidas e não revertidas. No entanto, a grande

semelhança entre esses espectros não implica, necessariamente, em uma semelhança de composição química entre as polpas. Portanto, para avaliar a natureza química das polpas, foram feitas as análises qualitativa e quantitativa das mesmas, buscando-se correlacionar os resultados com o processo de reversão de alvura da polpa celulósica.

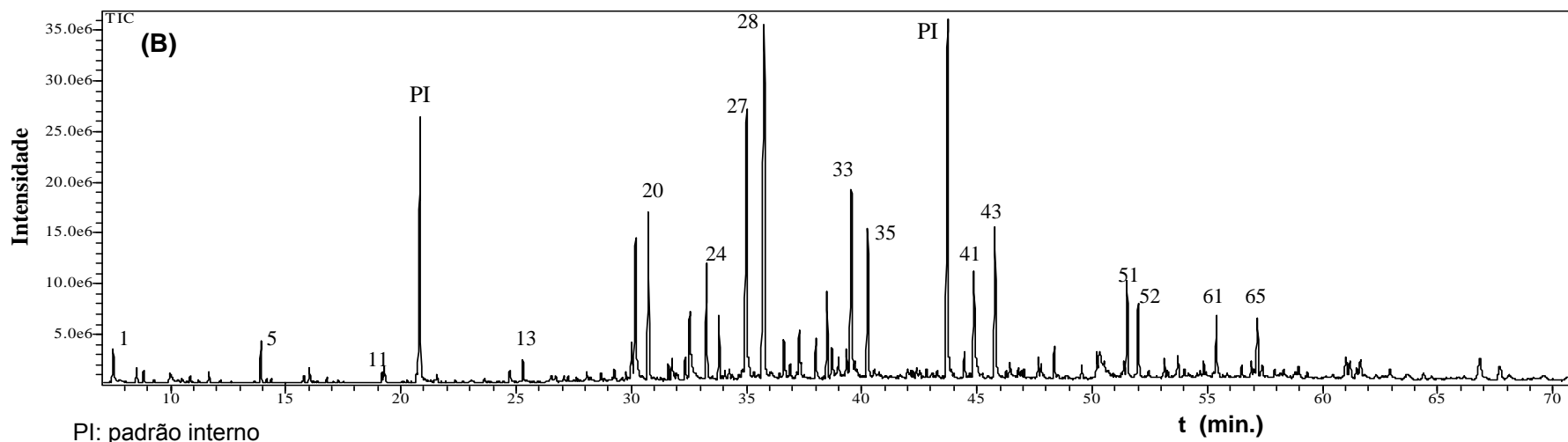
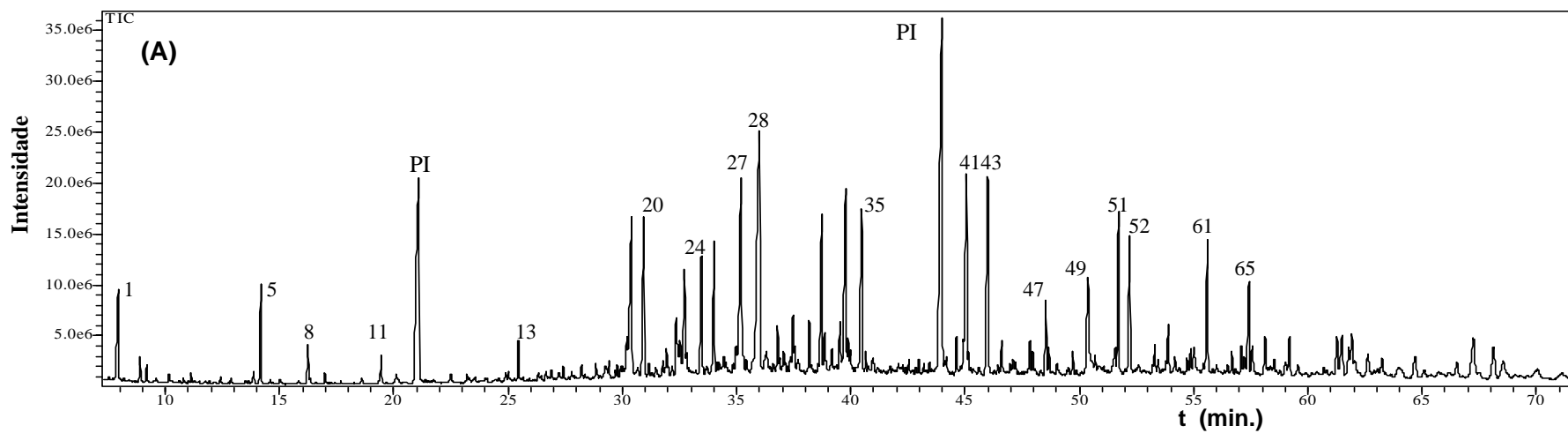
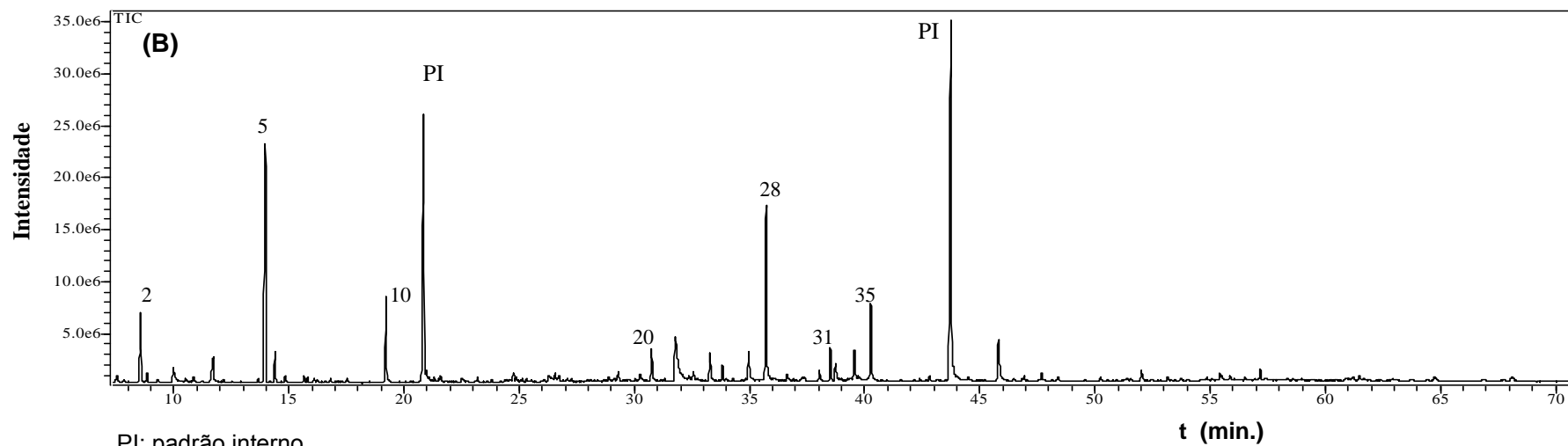
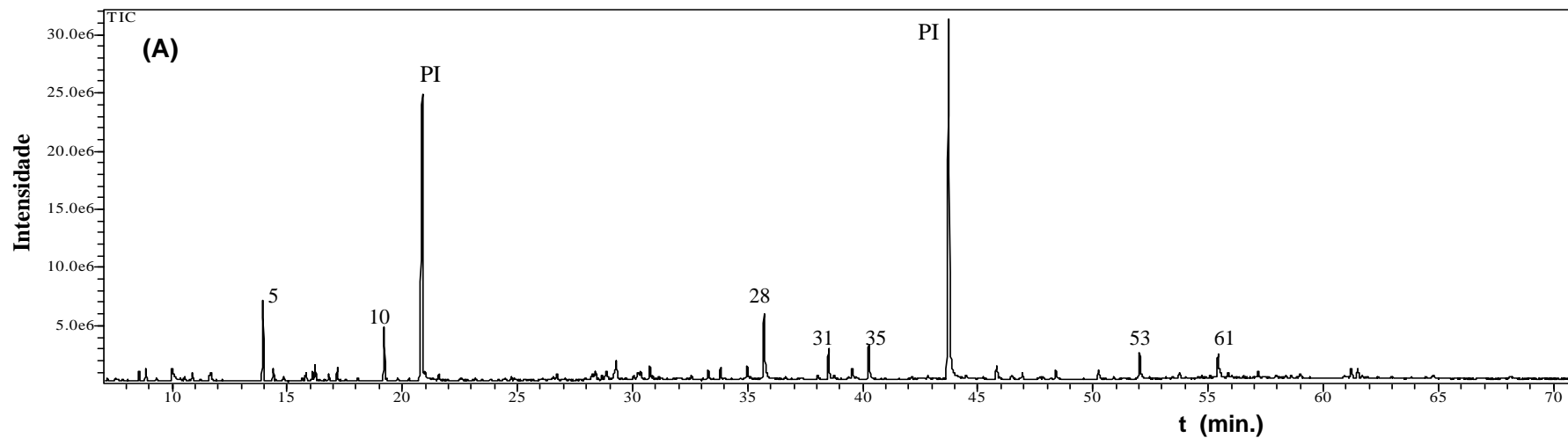


Figura 19: Cromatogramas dos extratos em DCM das polpas obtidas pelo estágio D: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.



PI: padrão interno

Figura 20: Cromatogramas dos extratos em AcOEt das polpas obtidas pelo estágio D: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.

4.7.3. ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA POR CG-EM

A identificação dos constituintes químicos presentes nos extratos (análise qualitativa) foi realizada de acordo com as fragmentações propostas a partir dos espectros de massas obtidos, por comparação com espectros existentes no banco de dados da biblioteca Wiley 7 do aparelho, e com dados da literatura.

Muitos compostos químicos tiveram identificação completa, e alguns foram identificados parcialmente. A identificação parcial consistiu na identificação da classe química do composto e foi feita pelo padrão de fragmentação da classe química. Nesses casos, não foi possível afirmar qual o composto químico, pois eles apresentaram um padrão de fragmentação muito parecido. Os carboidratos, hidrocarbonetos e esteróides são exemplos de compostos que foram identificados parcialmente.

Os compostos químicos identificados e quantificados nos extratos das polpas obtidas pelos estágios de branqueamento estão mostrados nas Tabelas 5, 6, 7, 8, 9 e 10.

Tabela 5: Constituintes químicos (mg de composto/ kg de polpa seca) identificados nos extratos em DCM e AcOEt obtidos da polpa pelo estágio O da seqüência OZD_{HT}(PO)D

Pico	TR min.	Composto	O			O revertido		
			DCM mg/kg	AcOEt mg/kg	Total mg/Kg	DCM mg/kg	AcOEt mg/kg	Total mg/Kg
1	7.980	Ácido 2-furanocarboxílico	19,73	4,96	24,69	76,29	26,4	102,69
2	8.858	Ácido 2-hidroxiopropanóico	0,58	---	0,58	---	0,73	0,73
3	11.893	Ácido oxálico	1,82	0,12	1,94	---	---	---
4	12.354	Dietilenoglicol	0,54	0,08	0,62	---	---	---
5	14.084	Glicerol	86,48	1,77	88,25	1,33	0,88	2,21
6	14.497	Ácido butanodióico	---	0,18	0,18	0,30	3,67	3,97
7	16.147	Ácido nonanóico	0,45	---	0,45	---	---	---
8	23.521	Ácido pentanodióico	---	---	---	---	0,30	0,30
9	24.183	Açúcar (derivado da furanose)	---	0,05	0,05	---	0,33	0,33
10	24.443	Ácido 2-hidroxi-pent-2-enodióico	---	---	---	---	1,77	1,77
11	25.323	Ácido dodecanóico	0,66	0,05	0,71	0,67	---	0,67
12	25.586	Ácido glicólico	---	0,45	0,45	---	0,64	0,64
13	27.475	Açúcar (derivado do alditol)	---	0,12	0,12	---	0,76	0,76
14	27.975	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	0,15	0,15	---	2,08	2,08
15	29.284	Ácido nonanodióico (ác. azelaico)	0,60	0,13	0,73	0,74	---	0,74
16	29.555	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	0,10	0,10	---	2,25	2,25
17	30.743	Ácido tetradecanóico	5,56	0,42	5,98	3,42	0,40	3,82
18	31.231	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	---	---	---	0,63	0,63
19	31,727	Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico	---	0,52	0,52	---	0,63	0,63
20	32,837	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	---	---	---	0,84	0,84
21	33.261	Ácido pentadecanóico	3,48	0,29	3,77	2,3	---	2,30
22	33.807	Hexadecan-1-ol	---	0,15	0,15	0,71	---	0,71
23	34.952	Ácido palmitoleico	7,69	0,25	7,94	5,23	0,39	5,62
24	35.726	Ácido palmítico	29,40	1,60	31,00	17,69	2,15	19,84
25	37.263	Ácido heptadecanóico	1,00	---	1,00	0,52	---	0,52
26	37.985	Ácido heptadecanóico	2,26	0,11	2,37	0,9	---	0,90
27	38.497	Octadecan-1-ol	3,18	0,37	3,55	2,45	0,54	2,99
28	39.313	Ácido linoleico	5,76	---	5,76	3,27	---	3,27
29	39.520	Ácido octadec-9-enóico	20,16	0,70	20,86	11,52	0,90	12,42
30	40.227	Ácido octadecanóico	17,11	1,15	18,26	11,79	1,32	13,11
31	42.332	Ácido nonadecanóico	1,05	---	1,05	0,79	---	0,79
32	42.763	Icosan-1-ol	---	---	---	0,77	0,50	1,27
33	42.976	Ester	---	---	---	2,21	---	2,21
34	44.133	Composto aromático	---	0,51	0,51	---	---	---
35	44.397	Ácido icosanóico	6,10	0,36	6,46	4,14	---	4,14
36	44.743	Hidrocarboneto	---	---	---	1,00	---	1,00
37	46.371	Ácido henicosanóico	5,50	0,30	5,80	3,86	---	3,86
38	46.735	Docosan-1-ol	1,19	---	1,19	1,2	0,69	1,89
39	47.590	Monopalmitina	1,62	---	1,62	1,11	---	1,11
40	48.290	Ácido docosanóico	15,29	0,65	15,94	9,98	0,40	10,38
41	49.462	Ácido 2-hidroxi-icosenanóico	---	0,07	0,07	1,13	---	1,13
42	50.120	Ácido tricosanóico	11,51	0,47	11,98	7,80	---	7,80
43	50.436	Tetracosan-1-ol	3,17	0,06	3,23	1,49	---	1,49
44	51.237	Ácido 2-hidroxi-docosanóico	5,09	0,29	5,38	4,86	0,41	5,27

45	51.422	Esqualeno	6,06	0,16	6,22	3,13	0,19	3,32
46	51.943	Ácido tetracosanóico	50,18	1,41	51,59	29,76	0,88	30,64
47	52.940	Ácido 2-hidroxitricosanóico	2,30	---	2,30	2,90	---	2,90
48	53.033	Hidrocarboneto	0,64	---	0,64	0,29	---	0,29
49	53.466	Composto aromático	---	0,25	0,25	---	---	---
50	53.622	Ácido pentacosanóico	12,24	0,36	12,60	7,31	---	7,31
51	53.894	Hexacosan-1-ol	3,25	---	3,25	1,66	---	1,66
52	54.442	Ácido 22-hidroxidocosanóico	2,19	0,19	2,38	2,75	0,47	3,22
53	54.608	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	8,39	0,43	8,82	7,65	0,48	8,13
54	54.750	Hidrocarboneto	0,69	---	0,69	---	---	---
55	55.334	Ácido hexacosanóico	65,06	1,18	66,24	34,85	0,87	35,72
56	55.721	Estigmasta-3,5-dieno	6,77	0,16	6,93	6,80	---	6,80
57	56.197	Ácido 2-hidroxi pentacosanóico	2,23	0,11	2,34	2,57	---	2,57
58	56.918	Ácido heptacosanóico	---	---	---	2,01	---	2,01
59	57.041	Colestano-3 β ,5 α -diol	8,24	0,20	8,44	4,05	0,33	4,38
60	57.206	Octacosan-1-ol	5,32	---	5,32	2,14	---	2,14
61	57.806	Ácido 24-hidroxitetracosanóico	11,36	0,74	12,10	11,09	0,38	11,47
62	57.939	Ácido 2-hidroxi hexacosanóico	---	0,27	0,27	1,82	---	1,82
63	58.901	Ácido octacosanóico	14,35	6,52	20,87	8,85	---	8,85
64	59.054	Esteróide	---	---	---	2,69	---	2,69
65	61.425	β -Sitosterol	265,48	0,91	266,39	231,55	6,22	237,77
66	61.575	β -Sitostanol	35,76	0,49	36,25	20,73	0,96	21,69
67	61.762	Estigmasta-3,5-dieno-7-ona	4,50	---	4,50	---	---	---
68	62.150	Ácido 26-hidroxi hexacosanóico	11,73	---	11,73	10,24	---	10,24
69	62.490	Esteróide	---	---	---	2,01	---	2,01
70	64.081	Esteróide	7,59	---	7,59	4,91	---	4,91
71	65.262	Esteróide	---	---	---	7,07	---	7,07
72	66.493	Ester	---	---	---	1,98	---	1,98
73	68.292	Ácido 28-hidroxi octacosanóico	---	---	---	1,15	---	1,15
74	69.160	Esteróide	---	---	---	5,44	---	5,44
Total identificados			781,95	29,81	811,76	597,73	60,39	658,12
Total não identificados			21,19	8,20	29,39	37,35	23,95	61,30

A análise qualitativa e quantitativa dos extratos da polpa obtida pelo estágio de pré-O₂ (O) (cromatogramas 1 e 2 do apêndice A) mostrou uma grande quantidade de compostos, sendo que a maioria deles já foi descrita em outros estudos com extrativos de *Eucalyptus grandis* e *E. globulus* (SIVESTRE *et al.*, 2001; CRUZ, 2004). Observou-se entre os compostos identificados (Tabela 5) que o β -sitosterol foi o componente presente em maior quantidade. Na madeira, os esteróides são os principais componentes dos extrativos, sendo o β -sitosterol o composto mais abundante dentre os esteróides (BARROS, 2003).

O resultado total de compostos identificados no extrato da polpa revertida obtida pelo estágio pré-O₂ (O) apresentou uma redução de 19%, porém para os compostos não identificados ocorreu um aumento em torno de 50% (Tabela 5). Essa observação sugere que o processo de reversão de

alvura pode ter levado à degradação de alguns compostos que não puderam ser identificados na fração do extrato da polpa que foi revertida.

A reversão de alvura no estágio O é de pouca importância e não foi analisada detalhadamente, pois a polpa ainda apresenta uma cor escura e muitos compostos serão removidos durante o branqueamento.

Nos extratos das polpas obtidas pelo estágio pré-O₂ identificou-se apenas o ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico, derivado da lignina residual. Entretanto, devido ao alto número kappa (NK=10,5) pode-se afirmar que há ainda uma grande quantidade de lignina residual, que confere uma cor escura à polpa.

A análise por CG-EM (cromatogramas 1 e 2 do apêndice A) das polpas revertidas e não revertidas desse estágio de branqueamento permitiu a identificação de compostos furânicos que podem estar ligados à formação de cor, já que os furanos são instáveis e se polimerizam facilmente. Ácidos carboxílicos de pequena massa molar também foram identificados. Esses ácidos podem estar relacionados com a reversão de alvura (GELLESTEDT E DAHLMAN, 2003).

Tabela 6: Constituintes químicos (mg de composto/ kg de polpa seca) identificados nos extratos em DCM e AcOEt obtidos da polpa pelo estágio Z da seqüência OZD_{HT}(PO)D

Pico	TR (min.)	Composto	Z			Z revertido		
			DCM mg/kg	AcOEt mg/kg	Total mg/Kg	DCM mg/kg	AcOEt mg/kg	Total mg/Kg
1	7.543	Ácido 2-furanocarboxílico	---	---	---	2,95	2,56	5,51
2	8.533	Ácido 2-hidroxipropanóico	---	0,15	0,15	---	0,93	0,93
3	11.713	Ácido oxálico	0,26	0,24	0,50	---	---	---
4	12.168	Dietilenoglicol	---	---	---	---	0,07	0,07
5	13.942	Glicerol	0,77	16,47	17,24	1,24	1,84	3,08
6	14.375	Ácido butanodióico	---	0,74	0,74	---	3,34	3,34
7	15.643	Ácido 2,3-diidroxiopropanóico	---	0,92	0,92	---	1,24	1,24
8	17.507	Ácido pentanodióico	---	---	---	---	0,13	0,13
9	17.933	3,4-diidroxi-2-furanona	---	---	---	---	0,10	0,10
10	19.201	Ácido 3,4-diidroxiбутанóico	---	---	---	---	0,09	0,09
11	22.667	5-hidroxi-2-metoxi-4H-piran-4-ona	---	---	---	---	0,17	0,17
12	24.848	Furano-2,5-dicarboxílico	---	---	---	---	0,70	0,70
13	25.328	Ácido dodecanóico	0,23	---	0,23	---	---	---
14	25.521	Ácido glicólico	---	0,77	0,77	---	0,55	0,55
15	26.535	Ácido octanodióico (ác. subérico)	---	---	---	---	0,14	0,14
16	27.099	Açúcar (derivado de lactona de carboidrato)	---	0,16	0,16	---	0,12	0,12
17	27.394	Açúcar (derivado do alditol)	---	0,12	0,12	---	0,16	0,16

18	27.873	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	0,54	0,54	---	0,90	0,90
19	28.242	Ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico	---	---	---	---	0,25	0,25
20	29.300	Ácido nonanedióico (ác. azeláico)	2,50	---	2,50	4,30	1,34	5,64
21	29.468	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	0,70	0,70	---	0,90	0,90
22	29.759	Ácido glucônico	---	0,28	0,28	---	0,25	0,25
23	30.039	Ácido miristoléico	0,28	---	0,28	0,42	---	0,42
24	30.749	Ácido tetradecanóico	1,98	0,34	2,32	2,74	0,27	3,01
25	33.278	Ácido pentadecanóico	1,37	0,33	1,70	1,78	0,18	1,96
26	33.821	Hexadecan-1-ol	0,93	0,49	1,42	1,28	---	1,28
27	34.978	Ácido palmitoleico	3,89	0,53	4,42	5,94	0,29	6,23
28	35.731	Ácido palmítico	7,74	2,55	10,29	11,36	1,61	12,97
29	37.309	Ácido heptadecenóico	0,33	---	0,33	0,43	---	0,43
30	38.035	Ácido heptadecanóico	0,43	---	0,43	0,70	---	0,70
31	38.515	Octadecan-1-ol	1,27	1,02	2,29	2,70	0,40	3,10
32	39.363	Ácido linoléico	0,66	---	0,66	---	---	---
33	39.555	Ácido octadec-9-enóico	3,22	0,57	3,79	6,42	0,55	6,97
34	40.273	Ácido octadecanóico	2,66	1,71	4,37	5,14	1,11	6,25
35	44.477	Ácido icosanóico	1,41	---	1,41	4,76	---	4,76
36	46.463	Ácido henicosanóico	1,92	---	1,92	3,67	0,28	3,95
37	46.823	Docosan-1-ol	0,22	---	0,22	---	---	---
38	48.387	Ácido docosanóico	3,88	0,88	4,76	7,91	0,76	8,67
39	49.582	Hidrocarboneto	---	---	---	0,54	---	0,54
40	50.240	Ácido tricosanóico	3,07	0,76	3,83	6,66	0,71	7,37
41	50.552	Tetracosan-1-ol	0,71	---	0,71	1,28	---	1,28
42	51.353	Ácido 2-hidroxicosanóico	1,37	0,35	1,72	3,14	0,21	3,35
43	51.541	Esqualeno	0,13	---	0,13	0,40	---	0,40
44	52.064	Ácido tetracosanóico	9,85	2,90	12,75	20,55	2,29	22,84
45	53.067	Ácido 2-hidroxitricosanóico	0,59	0,25	0,84	1,82	---	1,82
46	53.166	Hidrocarboneto	---	---	---	0,53	---	0,53
47	53.753	Ácido pentacosanóico	2,62	0,66	3,28	5,90	0,55	6,45
48	54.030	Hexacosan-1-ol	0,59	---	0,59	1,34	---	1,34
49	54.581	Ácido 22-hidroxicosanóico	0,69	0,15	0,84	1,58	0,11	1,69
50	54.739	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	2,11	0,81	2,92	5,15	0,38	5,53
51	54.869	Hidrocarboneto	---	---	---	0,46	---	0,46
52	55.092	Esteróide	0,62	0,38	1,00	0,75	---	0,75
53	55.468	Ácido hexacosanóico	11,11	2,61	13,72	22,30	2,43	24,73
54	55.889	Estigmasta-3,5-dieno	1,42	0,86	2,28	2,30	0,30	2,60
55	56.347	Ácido 2-hidroxi-pentacosanóico	0,39	---	0,39	1,23	---	1,23
56	57.097	Ácido heptacosanóico	0,45	---	0,45	1,24	---	1,24
57	57.195	Colestane-3 β ,5 α -diol	1,11	---	1,11	2,47	0,25	2,72
58	57.380	Octacosan-1-ol	0,69	---	0,69	1,26	---	1,26
59	57.978	Ácido 24-hidroxitetracosanóico	3,39	0,64	4,03	8,70	0,44	9,14
60	58.100	Ácido 2-hidroxi-hexacosanóico	0,36	---	0,36	1,24	---	1,24
61	58.608	Esteróide	0,59	---	0,59	1,33	---	1,33
62	59.025	Ácido octacosanóico	3,10	---	3,10	7,30	0,44	7,74
63	59.986	Ácido 25-hidroxi-pentacosanóico	---	---	---	1,27	---	1,27
64	59.968	Esteróide	0,95	---	0,95	---	---	0,00
65	60.885	Esteróide	0,83	---	0,83	1,53	---	1,53
66	61.331	β -Sitosterol	14,35	3,63	17,98	24,08	2,12	26,20
67	61.611	β -Sitostanol	11,04	2,32	13,36	18,72	1,18	19,90
68	62.388	Ácido 26-hidroxi-hexacosanóico	2,31	---	2,31	6,74	---	6,74
Total identificados			111,50	45,83	157,33	217,01	32,64	249,65
Total não identificados			6,83	5,72	12,55	15,39	6,98	22,37

De maneira semelhante ao estágio pré-O₂ (O), predominam nos extratos da polpa obtida pelo estágio de ozonólise (Z) os extrativos da madeira (Tabela 6). No entanto, verificou-se que, em relação ao estágio pré-O₂ (O), a quantidade de compostos que foram extraídos na polpa obtida pelo estágio Z diminuiu significativamente (em torno de 65%). O ozônio mostrou-se um reagente que remove grande parte dos extrativos ainda presentes na polpa celulósica.

Entre os compostos identificados por CG-EM a partir dos extratos das polpas obtidas pelo estágio Z (cromatogramas 3 e 4 do apêndice A) foi observado que a maioria deles são os mesmos identificados no estágio O. Contudo, no estágio Z formaram-se os seguintes compostos: ácido 2,3-diidroxiopropanóico, 3,4-diidroxi-2-furanona, ácido 3,4-diidroxi-butanóico, 5-hidroxi-2-metoxipiran-4-ona, furano-2,5-dicarboxílico e o ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico. Pelo fato de terem sido identificados em pequenas quantidades, não se pode afirmar que sejam responsáveis pelo processo de reversão de alvura.

Constatou-se neste estágio, o mesmo comportamento do estágio anterior em relação à quantidade de compostos não identificados, a polpa revertida apresentou um aumento de 78,2%. Entretanto, o teor de compostos identificados apresentou-se maior (58,8%), diferentemente do estágio anterior. Estes aumentos no número de compostos identificados e não identificados sugere que o processo de reversão pode ter levado à formação de compostos que puderam ser extraídos em DCM (Tabela 6).

A análise dos extratos das polpas obtidas pelo estágio Z levou à identificação de apenas um derivado da lignina residual (ácido 4-metil 3-metoxibenzóico). Contudo, o número kappa (NK) igual a 3,5 confirmou a presença de uma considerável quantidade de lignina residual na polpa, sendo ainda considerado a principal influência na reversão de alvura. Este fato evidencia que a lignina residual pode estar ligada à cadeia de carboidratos, ou provavelmente, o grande tamanho de seus fragmentos não permitiu que ela fosse extraída.

Foi observado no estágio Z que o ácido 2-furanocarboxílico foi identificado somente no extrato da polpa revertida e que ocorreu uma redução de 95% em relação ao estágio O (Tabelas 5 e 6). Verificou-se também que

neste estágio ocorreu uma redução de 77% no teor de ácidos hexenurônicos, em relação ao estágio O (Tabela 2). Esses resultados mostraram uma certa correlação entre o ácido 2-furanocarboxílico e os ácidos hexenurônicos (AHex's). A literatura mostra que a degradação dos AHex's promove a formação dos ácido 2-furanocarboxílico, fórmico e 5-formil-2-furóico, sendo que a constante de formação do ácido 2-furanocarboxílico é sete vezes maior que a dos outros ácidos (TELEMAN *et al.*, 1996; COSTA *et al.*, 2001). Acredita-se que o processo de reversão de alvura tenha promovido a degradação dos AHex's e conseqüentemente a formação do ácido 2-furanocarboxílico. Por experiência prática sabe-se que os furanos são poucos estáveis podendo se polimerizar e dar origem à cor.

O estágio Z apresentou uma quantidade considerável de lignina residual, podendo ainda ser a maior causadora de cor neste estágio. Por outro lado, a presença de compostos furânicos, possivelmente têm participação na reversão de alvura.

Tabela 7: Constituintes químicos (mg de composto/ kg de polpa seca) identificados nos extratos em DCM e AcOEt obtidos da polpa pelo estágio D_{HT} da seqüência OZD_{HT}(PO)D

Pico	TR min.	Composto	D _{HT}			D _{HT} revertido		
			DCM mg/kg	AcOEt mg/kg	Total mg/Kg	DCM mg/kg	AcOEt mg/kg	Total mg/Kg
1	7.532	Ácido 2-furanocarboxílico	---	---	---	0,78	0,62	1,40
2	8.545	Ácido 2-hidroxiopropanóico	---	---	---	---	0,53	0,53
3	11.723	Ácido oxálico	---	0,16	0,16	---	---	---
4	12.168	Dietilenoglicol	---	---	---	---	0,11	0,11
5	14.125	Glicerol	0,17	31,89	32,06	0,26	1,50	1,76
6	14.386	Ácido butanodóico (ác. succínico)	---	---	---	---	1,60	1,60
7	15.649	Ácido 2,3-diidroxiopropanóico	---	---	---	---	0,15	0,15
8	16.313	3,4-diidroxi-2(3H)-furano	---	---	---	---	0,10	0,10
9	17.505	Ácido pentanodióico	---	---	---	---	0,11	0,11
10	19.307	Ácido decanóico	0,19	---	0,19	---	---	---
11	25.317	Ácido dodecanóico	0,23	---	0,23	---	---	---
12	25.520	Ácido glicólico	---	---	---	---	0,17	0,17
13	26.560	Ácido octanodióico (ác. subérico)	0,35	---	0,35	---	0,28	0,28
14	28.231	Ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico	---	---	---	---	0,20	0,20
15	29.119	Ácido benzeno-1,4-dicarboxílico	---	---	---	---	0,34	0,34
16	29.292	Ácido nonanodióico (ác. azeláico)	2,38	0,20	2,58	0,66	1,58	2,24
17	29.483	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	---	---	---	0,08	0,08
18	30.738	Ácido tetradecanóico	1,81	0,28	2,09	0,47	0,41	0,88
19	32.815	Açúcar	---	---	---	---	0,07	0,07
20	33.273	Ácido pentadecanóico	1,34	---	1,34	0,30	0,30	0,60
21	33.814	Hexadecan-1-ol	0,56	---	0,56	0,22	0,18	0,40

22	34.964	Ácido hexadecenóico	0,72	---	0,72	---	---	---
23	34.971	Ácido palmitoleico	---	0,20	0,20	1,03	0,58	1,61
24	35.716	Ácido palmítico	7,19	2,08	9,27	2,06	2,70	4,76
25	35.833	Composto Aromático		0,41	0,41	---	---	---
26	38.031	Ácido heptadecanóico	0,43	---	0,43	0,10	0,19	0,29
27	38.502	Octadecan-1-ol	1,09	0,50	1,59	0,41	0,64	1,05
28	39.556	Ácido octadec-9-enóico	---	---	---	1,00	0,74	1,74
29	40.261	Ácido octadecanóico	2,69	---	2,69	---	1,33	1,33
30	40.856	Hidrocarboneto	---	0,10	0,10	---	---	---
31	44.471	Ácido icosanóico	0,74	---	0,74	0,64	0,21	0,85
32	46.450	Ácido henicosanóico	1,00	---	1,00	0,46	0,29	0,75
33	47.676	Monopalmitina	0,21	0,59	0,80	0,14	---	0,14
34	47.910	Hidrocarboneto	---	0,13	0,13	---	---	---
35	48.371	Ácido docosanóico	1,74	0,35	2,09	1,03	0,78	1,81
36	49.572	Hidrocarboneto	---	---	---	0,07	---	0,07
37	50.222	Ácido tricosanóico	1,51	---	1,51	0,83	0,69	1,52
38	50.537	Tetracosan-1-ol	0,23	---	0,23	0,16	0,10	0,26
39	51.284	Ester	---	0,40	0,40	---	---	---
40	51.337	Ácido 2-hidroxidocosanóico	0,55	---	0,55	0,37	0,11	0,48
41	51.526	Esqualeno	---	---	---	0,10	---	0,10
42	52.014	Ácido tetracosanóico	4,62	0,92	5,54	2,72	2,28	5,00
43	53.044	Ácido 2-hidroxitricosanóico	0,19	---	0,19	0,18	---	0,18
44	53.049	Hidrocarboneto	---	---	---	0,07	---	0,07
45	53.735	Ácido pentacosanóico	1,07	---	1,07	0,72	0,54	1,26
46	54.014	Hexacosan-1-ol	0,15	---	0,15	0,15	---	0,15
47	54.568	Ácido 22-hidroxidocosanóico	0,13	---	0,13	0,18	0,09	0,27
48	54.708	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	0,57	---	0,57	0,51	0,29	0,80
49	55.082	Esteróide	0,51	---	0,51	---	---	---
50	54.857	Hidrocarboneto	---	---	---	0,04	---	0,04
51	55.412	Ácido hexacosanóico	4,46	0,59	5,05	2,93	2,70	5,63
52	55.500	Esteróide	1,03	---	1,03	---	---	---
53	55.860	Estigmasta-3,5-dieno	0,75	---	0,75	0,37	0,24	0,61
54	56.327	Ácido 2-hidroxi-pentacosanóico	---	---	0,00	0,10	---	0,10
55	57.174	Colestano-3 β ,5 α -diol	0,44		0,44	0,27	0,25	0,52
56	57.354	Octacosan-1-ol	---	---	---	0,16	---	0,16
57	57.939	Ácido 24-hidroxitetracosanóico	0,84	---	0,84	0,92	0,43	1,35
58	58.578	Esteróide	0,66	---	0,66	---	---	---
59	58.979	Ácido octacosanóico	1,03	---	1,03	0,89	0,53	1,42
60	60.853	Esteróide	1,33	---	1,33	---	---	---
61	61.230	β -Sitosterol	2,56	0,43	2,99	2,65	1,06	3,71
62	61.543	β -Sitostanol	8,18	0,52	8,70	2,06	1,17	3,23
63	61.499	Esteróide	---	---	---	---	0,56	0,56
64	62.349	Ácido 26-hidroxiexacosanóico	---	---	---	0,74	---	0,74
65	64.394	Esteróide	0,49	---	0,49	---	---	---
66	64.774	Esteróide	0,75	---	0,75	---	---	---
67	68.122	Esteróide	1,81	---	1,81	---	---	---
Total identificados			57,30	39,75	97,05	26,90	27,03	53,93
Total não identificados			5,06	31,28	36,34	1,92	3,50	5,42

Assim como nos estágios anteriores, os extrativos compõem a grande maioria dos compostos identificados nos extratos das polpas obtidas pelo estágio de dioxidação à quente (D_{HT}).

A quantificação dos compostos no extrato da polpa revertida obtida pelo estágio D_{HT} indicou que ocorreu redução de 44,4% para os compostos identificados e de 85,1% entre os não identificados. Neste caso, têm-se indícios de que nesta etapa o processo de reversão promoveu uma polimerização em compostos coloridos, que não possibilitou a extração dos mesmos.

A análise por CG-EM da polpa obtida pelo estágio D_{HT} possibilitou identificar alguns compostos derivados da lignina (ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzoico, ácido benzeno-1,4-dicarboxílico). Os compostos furânicos foram identificados em pequena quantidade (1,51 mg de composto / kg de polpa seca), isto é 4,97 mg/kg a menos que o estágio Z (Tabelas 6 e 7).

A polpa obtida pelo estágio D_{HT} apresentou uma alta reversão de alvura (NCP:1,22), apesar de uma redução de 57,1% no número de cromóforos (NK) em relação ao estágio de ozonólise (Tabela 2). Portanto, pôde-se afirmar que a quantidade de lignina residual neste estágio foi baixa, mas ainda sim pode levar à formação composto coloridos.

O alto valor de reversão de alvura, em contradição com a baixa quantidade de lignina residual e de compostos furânicos, evidencia que muitos compostos derivados de carboidratos e da lignina foram oxidados e permaneceram ligados à cadeia de celulose ou hemicelulose ou formaram polímeros coloridos não extraíveis facilmente.

Tabela 8: Constituintes químicos (mg de composto/ kg de polpa seca) identificados nos extratos em DCM e AcOEt obtidos da polpa pelo estágio (PO) da seqüência OZD_{HT}(PO)D

Pico	TR min.	Composto	(PO)			(PO) revertido		
			DCM mg/kg	AcOEt mg/kg	Total mg/Kg	DCM mg/kg	AcOEt mg/kg	Total mg/Kg
1	7.391	Ácido ciclohexanocarboxílico	---	---	---	0,19	---	0,19
2	7.577	Ácido 2-furanocarboxílico	---	---	---	1,91	6,08	7,99
3	8.590	Ácido 2-hidroxipropanóico	---	---	---	0,70	3,08	3,78
4	11.713	Ácido oxálico	---	0,40	0,40	0,11	---	0,11
5	12.212	Dietilenoglicol	0,11	0,23	0,34	---	---	---
6	13.959	Glicerol	3,63	33,01	36,64	0,20	1,02	1,22
7	14.407	Ácido butanodióico	---	---	---	0,07	0,58	0,65
8	15.658	Ácido 2,3-diidroxipropanóico	---	---	---	---	1,00	1,00
9	16.063	Ácido nonanóico	---	---	---	0,17	---	0,17
10	19.224	Ácido 3,4-diidroxibutanóico	---	---	---	0,30	0,87	1,17
11	19.311	Ácido decanóico	---	---	---	0,15	---	0,15
12	24.517	Composto aromático	---	0,70	0,70	---	---	---
13	25.317	Ácido dodecanóico	---	---	---	0,25	---	0,25

14	27.867	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	---	---	---	0,16	0,16
15	28.091	Ácido tridecanóico	---	---	---	0,10	0,14	0,24
16	28.238	Ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico	---	---	---	---	0,14	0,14
17	28.706	Tetradecan-1-ol	---	---	---	0,06	---	0,06
18	29.252	Composto aromático	---	---	---	---	1,09	1,09
19	29.294	Ácido nonanodióico (ác. azelaico)	0,16	---	0,16	0,17	---	0,17
20	29.468	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	---	---	---	0,14	0,14
21	30.037	Ácido miristoléico	---	---	---	0,30	---	0,30
22	30.765	Ácido tetradecanóico	0,22	0,58	0,80	2,02	0,14	2,16
23	31.007	Hidrocarboneto	0,09	---	0,09	---	---	---
24	31.199	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	---	---	---	0,83	0,83
25	31.629	Ácido pentadecenóico	---	---	---	0,11	---	0,11
26	31.733	Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico	---	---	---	---	0,27	0,27
27	32.558	Ácido pentadecanóico (isômero)	---	---	---	1,12	0,10	1,22
28	32.810	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	---	---	---	1,23	1,23
29	33.291	Ácido pentadecanóico	0,17	---	0,17	1,61	0,41	2,02
30	33.829	Hexadecan-1-ol	0,11	0,33	0,44	0,79	0,18	0,97
31	33.975	Hidrocarboneto	0,06	0,26	0,32	0,04	---	0,04
32	34.705	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	---	---	---	0,46	0,46
33	34.809	Hidrocarboneto	0,10	---	0,10	---	---	---
34	34.815	Hidrocarboneto	---	---	---	0,19	---	0,19
35	35.003	Ácido palmitoleico	---	0,39	0,39	3,92	0,60	4,52
36	35.797	Ácido palmítico	1,41	4,67	6,08	7,85	2,05	9,90
37	37.307	Ácido heptadecenóico	---	---	---	0,59	---	0,59
38	38.028	Ácido heptadecanóico	---	---	---	0,70	---	0,70
39	38.526	Octadecan-1-ol	0,31	1,12	1,43	1,71	0,37	2,08
40	39.012	Ácido linoléico	---	---	---	0,31	---	0,31
41	39.352	Ácido oléico	---	---	---	0,32	---	0,32
42	39.546	Hidrocarboneto	0,14	0,50	0,64	---	---	---
43	39.571	Ácido octadec-9-enóico	---	---	---	3,41	0,28	3,69
44	39.716	Ácido octadecenóico	---	---	---	0,20	---	0,20
45	40.284	Ácido octadecanóico	1,13	3,85	4,98	2,90	0,97	3,87
46	40.854	Hidrocarboneto	0,11	0,31	0,42	---	---	---
47	42.820	Icosan-1-ol	---	---	---	0,14	---	0,14
48	43.919	Hidrocarboneto	0,14	0,17	0,31	---	---	---
49	44.467	Ácido icosanóico	---	---	---	0,56	---	0,56
50	45.077	Hidrocarboneto	0,07	0,17	0,24	0,40	---	0,40
51	45.169	Hidrocarboneto	0,08	0,17	0,25	0,20	---	0,20
52	46.450	Ácido henicosanóico	---	---	---	0,40	---	0,40
53	46.818	Docosan-1-ol	---	---	---	0,13	---	0,13
54	47.679	Monopalmitina	0,32	---	0,32	0,38	---	0,38
55	47.931	Hidrocarboneto	0,12	0,32	0,44	---	---	---
56	47.807	Ácido docosenóico	---	---	---	0,19	---	0,19
57	48.369	Ácido docosanóico	0,12	---	0,12	0,84	---	0,84
58	49.161	Hidrocarboneto	0,06	0,18	0,24	---	---	0,00
59	49.568	Hidrocarboneto	0,05	0,15	0,20	0,15	---	0,15
60	50.221	Ácido tricosanóico	---	---	---	0,63	---	0,63
61	50.538	Tetracosan-1-ol	---	---	---	0,18	---	0,18
62	51.295	Ester	0,24	0,98	1,22	---	---	---
63	51.394	Hidrocarboneto	---	0,88	0,88	0,19	0,10	0,29
64	51.529	Esqualeno	0,12	---	0,12	0,58	---	0,58
65	52.021	Ácido tetracosanóico	0,35	0,78	1,13	1,92	0,49	2,41

66	52.737	Hidrocarboneto	0,07	0,14	0,21	---	---	---
67	53.042	Ácido 2-hidroxitricosanóico	---	---	---	0,06	---	0,06
68	53.153	Hidrocarboneto	---	---	---	0,19	---	0,19
69	53.738	Ácido pentacosanóico	---	---	---	0,51	---	0,51
70	54.572	Ácido 22-hidroxicocosanóico	---	---	---	0,11	---	0,11
71	54.711	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	---	---	---	0,22	---	0,22
72	54.853	Hidrocarboneto	---	0,25	0,25	0,13	---	0,13
73	55.420	Ácido hexacosanóico	0,28	0,52	0,80	1,56	0,26	1,82
74	56.188	Esteróide	0,12	---	0,12	---	---	---
75	56.515	Hidrocarboneto	0,08	---	0,08	0,12	---	0,12
76	56.923	Ester	---	---	---	0,31	---	0,31
77	57.192	Colestano-3 β ,5 α -diol	---	---	---	1,46	0,29	1,75
78	57.939	Ácido 24-hidroxitetracosanóico	---	---	---	0,29	---	0,29
79	58.330	Hidrocarboneto	---	---	---	0,06	---	0,06
80	58.719	Hidrocarboneto	---	0,16	0,16	---	---	---
81	58.969	Ácido octacosanóico	---	---	---	0,43	---	0,43
82	61.016	Ester	---	---	---	0,47	---	0,47
83	61.207	β -Sitosterol	0,52	0,45	0,97	0,73	0,22	0,95
84	61.506	β -Sitostanol	0,23	0,37	0,60	0,44	0,22	0,66
85	61.649	Ester	---	---	---	0,56	---	0,56
86	66.842	Ester	---	---	---	0,75	---	0,75
87	67.721	Ester	---	---	---	0,61	---	0,61
Total identificados			10,73	52,58	63,31	50,11	24,08	74,18
Total não identificados			16,51	34,39	50,90	3,98	11,96	15,94

O total de compostos identificados no extrato da polpa revertida, obtida pelo estágio de peroxidação pressurizada (PO), revelou um aumento de 15% dos compostos identificados e uma redução de 69% entre os compostos não identificados (Tabela 8). Estas informações evidenciam que nesta etapa o processo de reversão promoveu a formação de compostos que puderam ser identificados, bem como a polimerização entre os compostos não identificados da polpa não revertida.

Pelo número de cromóforos nesta etapa (NP: 0,5) foi possível verificar que a lignina residual neste estágio era praticamente inexistente. Contudo, a presença de lignina na polpa foi confirmada pela identificação de compostos derivados da lignina residual (ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico e ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico).

Como nos estágios anteriores, compostos que podem originar cor como o ácido 2-furanocarboxílico e os ácidos carboxílicos de pequena massa molar, possíveis derivados de carboidratos, também foram identificados no extrato da polpa do estágio (PO). O ácido 2-furanocarboxílico foi identificado somente no

extrato da polpa revertida, o que sugere o seu envolvimento para o de reversão de alvura.

Este estágio de branqueamento (PO) foi de grande importância para o estudo de reversão de alvura utilizando-se a seqüência OZD_{HT}(PO)D, pois a polpa já se encontrava com uma alvura elevada (88,5% ISO). Esta etapa foi a que apresentou a menor reversão de alvura.

Os resultados mostraram que a lignina teve uma pequena contribuição na formação de cor. Uma outra possível contribuição foi a dos compostos derivados de carboidratos como os furanos e ácidos carboxílicos de pequena massa molecular. Contudo, pôde-se afirmar que uma grande parte do amarelecimento esteve associada a compostos que não foram extraídos. Esses compostos possivelmente foram polimerizados ou oxidados e permaneceram ligados às cadeias de carboidratos (celulose ou hemicelulose) ou de lignina residual.

Tabela 9: Constituintes químicos identificados (mg de composto/ kg de polpa seca) nos extratos em DCM e AcOEt obtidos da polpa pelo estágio D da seqüência OZD_{HT}(PO)D

Pico	TR min.	Composto	D			D revertido		
			DCM mg/Kg	AcOEt mg/Kg	Total mg/Kg	DCM mg/kg	AcOEt mg/Kg	Total mg/Kg
1	7.938	Ácido 2-furanocarboxílico	1,72	0,46	2,18	2,02	0,51	2,53
2	8.892	Ácido 2-hidroxiopropanóico	0,42	---	0,42	0,51	3,43	3,94
3	11.669	Ácido oxálico	---	3,61	3,61	0,40	---	0,40
4	12.167	Dietilenoglicol	---	---	---	---	0,10	0,10
5	14.184	Glicerol	2,08	4,73	6,81	1,36	11,03	12,39
6	14.397	Ácido butanodióico	---	0,56	0,56	---	1,33	1,33
7	15.648	Ácido 2,3-diidroxiopropanóico	---	---	---	---	0,30	0,30
8	16.236	Ácido nonanóico	0,79	---	0,79	0,59	---	0,59
9	17.515	Ácido pentanodióico	---	---	---	---	0,17	0,17
10	19.186	Ácido 3,4-diidroxibutanóico	---	2,57	2,57	---	2,65	2,65
11	19.444	Ácido decanóico	0,45	---	0,45	0,62	0,13	0,75
12	23.800	Ácido heptanodióico	---	---	---	---	0,12	0,12
13	25.442	Ácido dodecanóico	0,91	---	0,91	0,93	0,15	1,08
14	26.542	Ácido octanodióico	---	0,25	0,25	---	0,57	0,57
15	28.212	Ácido tridecanóico	0,28	---	0,28	0,36	---	0,36
16	28.677	Tetradecan-1-ol	---	---	---	0,24	---	0,24
17	29.200	Composto Aromático	---	0,36	0,36	---	---	---
18	29.265	Ácido nonanodióico (ác. azeláico)	---	1,18	1,18	0,34	0,44	0,78
19	30.012	Ácido meristoléico	---	---	---	1,66	---	1,66
20	30.940	Ácido tetradecanóico	4,97	0,74	5,71	7,19	1,68	8,87
21	31.154	Hidrocarboneto	0,20	---	0,20	---	---	---
22	31.769	Ácido pentadecenóico	0,24	---	0,24	0,59	---	0,59

23	32.808	Hidrocarboneto	0,18	---	0,18	---	---	---
24	33.454	Ácido pentadecanóico	3,35	0,53	3,88	5,01	1,39	6,40
25	34.015	Hexadecan-1-ol	3,06	0,58	3,64	2,21	0,66	2,87
26	34.970	Hidrocarboneto	0,36	---	0,36	---	---	---
27	35.198	Ácido palmitoleico	8,40	0,62	9,02	16,39	1,45	17,84
28	35.999	Ácido palmítico	12,73	4,88	17,61	22,98	9,03	32,01
29	37.459	Ácido heptadecenóico	1,32	---	1,32	2,32	0,19	2,51
30	38.177	Ácido heptadecanóico	1,06	---	1,06	2,00	0,65	2,65
31	38.724	Octadecan-1-ol	4,01	1,86	5,87	3,19	1,51	4,70
32	39.512	Ácido linoléico	1,45	---	1,45	1,31	---	1,31
33	39.776	Ácido octadec-9-enóico	7,96	0,86	8,82	12,26	2,07	14,33
34	39.880	Ácido octadecenóico	0,80	---	0,80	0,80	---	0,80
35	40.470	Ácido octadecanóico	5,56	2,78	8,34	7,97	4,40	12,37
36	40.647	Hidrocarboneto	0,16	---	0,16	---	---	---
37	42.374	Ácido nonadecanóico	---	---	0,00	0,55	---	0,55
38	42.966	Icosan-1-ol	0,31	---	0,31	0,35	0,22	0,57
39	44.176	Ácido ricinelaico	0,53	---	0,53	---	---	---
40	44.616	Ácido icosanóico	0,99	---	0,99	1,41	0,25	1,66
41	45.058	Hidrocarboneto	2,95	---	2,95	3,12	---	3,12
42	45.142	Hidrocarboneto	0,16	---	0,16	---	---	---
43	46.602	Ácido henicosanóico	0,77	---	0,77	0,73	---	0,73
44	46.794	Docosan-1-ol	---	---	---	0,34	---	0,34
45	47.831	Monopalmitina	0,64	---	0,64	---	0,35	0,35
46	47.950	Ácido docosenóico	0,40	---	0,40	0,59	---	0,59
47	48.526	Ácido docosanóico	1,92	0,76	2,68	1,53	0,31	1,84
48	49.708	Hidrocarboneto	0,20	---	0,20	0,23	---	0,23
49	50.373	Ácido tricosanóico	3,57	0,71	4,28	1,02	0,26	1,28
50	50.522	Tetracosan-1-ol	---	---	---	0,57	---	0,57
51	51.375	Hidrocarboneto	---	---	---	0,24	---	0,24
52	51.716	Esqualeno	1,81	---	1,81	1,82	---	1,82
53	52.195	Ácido tetracosanóico	4,53	2,20	6,73	3,67	0,79	4,46
54	52.44	Esteróide	---	---	---	0,32	---	0,32
55	53.298	Hidrocarboneto	0,23	---	0,23	0,31	---	0,31
56	53.885	Ácido pentacosanóico	1,03	0,51	1,54	0,90	0,17	1,07
57	54.169	Hexacosan-1-ol	0,32	---	0,32	---	---	---
58	54.701	Ácido 22-hidroxidocosanóico	0,32	---	0,32	---	---	---
59	54.862	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	0,53	---	0,53	0,24	---	0,24
60	55.006	Hidrocarboneto	0,25	---	0,25	0,25	---	0,25
61	55.597	Ácido hexacosanóico	3,89	1,74	5,63	2,93	0,43	3,36
62	55.875	Esteróide	---	0,42	0,42	---	0,28	0,28
63	56.673	Hidrocarboneto	0,20	---	0,20	0,21	---	0,21
64	57.078	Ester	0,80	---	0,80	0,67	---	0,67
65	57.407	Colestano-3 β ,5 α -diol	3,42	0,53	3,95	3,82	0,69	4,51
66	58.120	Ácido 24-hidroxitetracosanóico	1,08	---	1,08	0,35	---	0,35
67	58.305	Hidrocarboneto	---	---	---	0,12	---	0,12
68	59.185	Ácido octacosanóico	1,06	---	1,06	0,70	---	0,70
69	61.268	Ester	1,30	---	1,30	1,14	---	1,14
70	61.475	β -Sitosterol	2,03	1,12	3,15	1,35	0,32	1,67
71	61.775	β -Sitostanol	0,97	0,87	1,84	0,65	0,50	1,15
72	61.926	Ester	1,07	---	1,07	---	---	---
73	64.750	Esteróide	---	---	0,00	---	0,50	0,50
74	67.230	Ester	1,95	---	1,95	1,66	---	1,66
75	68.102	Ester	1,07	---	1,07	---	---	---
Total identificados			108,11	35,43	143,54	134,02	50,37	184,39
Total não identificados			2,59	8,81	11,40	14,49	16,62	31,11

A quantidade de compostos total dos extratos da polpa obtida pelo estágio de dioxidação (D) aumentou em torno de 60% com relação ao estágio anterior de peroxidação (Tabelas 8 e 9). Pela ação do dióxido de cloro, provavelmente novos compostos foram formados ou extraídos das fibras da polpa celulósica.

O último estágio de branqueamento desta seqüência, a dioxidação (D) foi de grande importância, pois após esse estágio a polpa celulósica é comercializada.

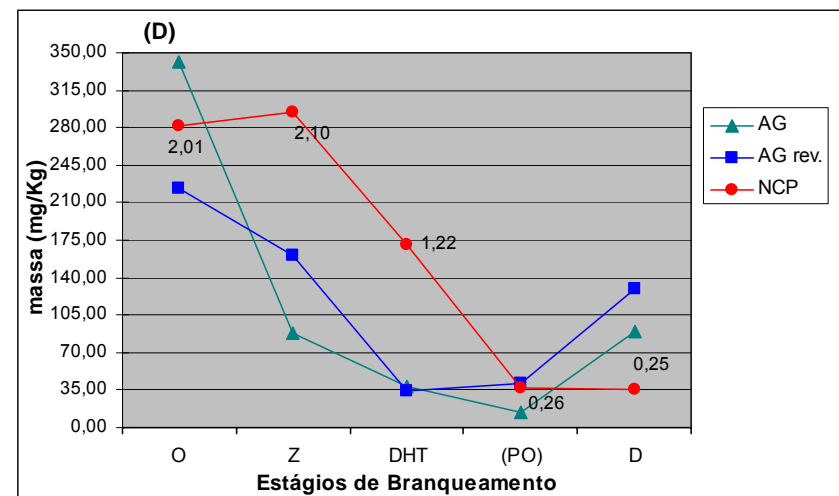
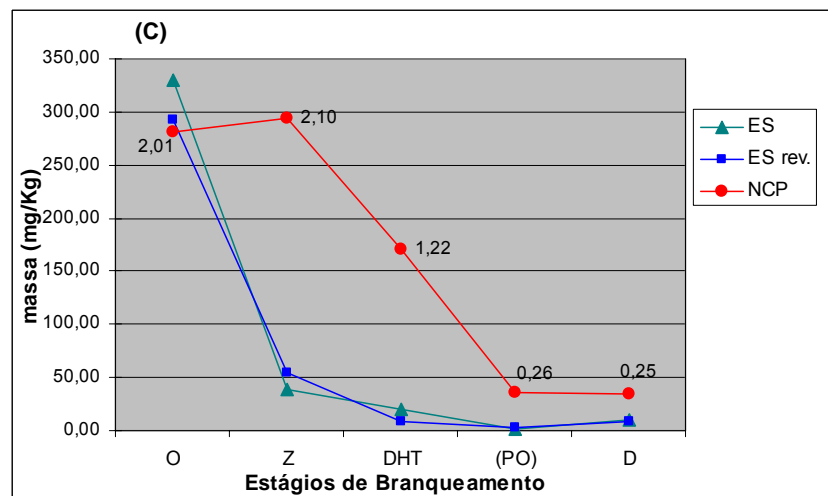
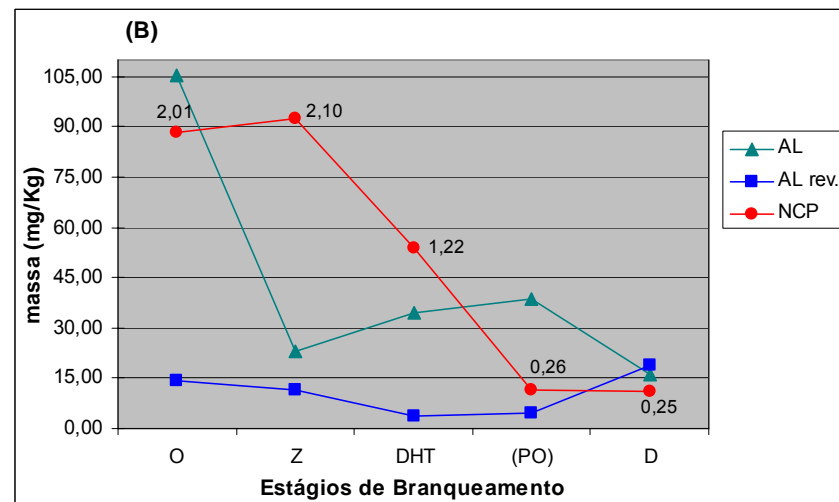
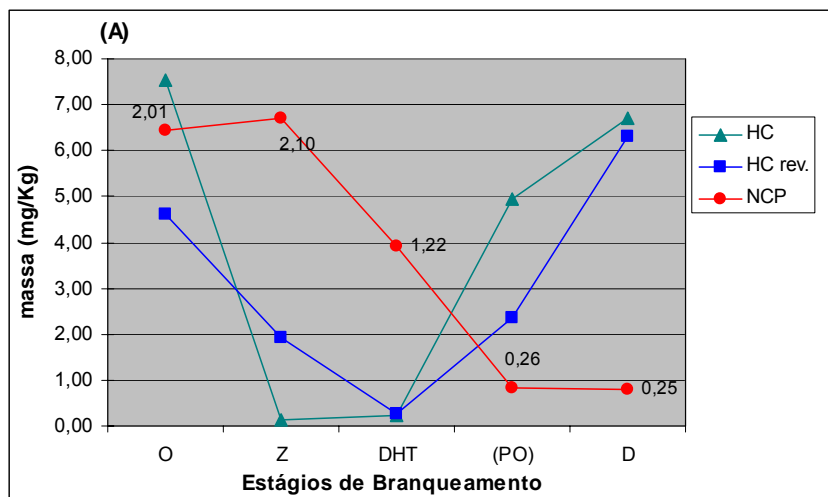
A lignina residual neste estágio D bem como no estágio de peroxidação, foi praticamente inexistente ou detectada em pequena quantidade (NP: 0,4). Somente um composto foi identificado parcialmente como aromático e como possível derivado da lignina residual (0,36 mg/kg).

O ácido 2-furanocarboxílico foi identificado no extrato da polpa revertida obtida pelo estágio final D (2,53 mg do composto/ kg de polpa seca) e em todos os outros estágios, demonstrando a sua formação em todas as etapas do processo de branqueamento. Verificou-se uma correlação deste ácido com os ácidos hexenurônicos (AHex's), pois ambos diminuem ao longo dos estágios de branqueamento. O ácido 2-furanocarboxílico é o produto principal da degradação dos AHex's, promovido principalmente pelos oxidantes que atuam em meio ácido (TELEMAN *et al.*, 1996; Costa *et al.*, 2001). Compostos furânicos têm pouca estabilidade a condições normais de temperatura e pressão e polimerizam facilmente podendo dar origem a compostos coloridos (RICE E DYER, 1975). Os ácidos carboxílicos de pequena massa molar (possíveis derivados dos carboidratos) também foram formados no estágio D em todos os estágios de branqueamento. No estágio final D esse ácidos foram identificados com teor de 7,1 mg do composto/ kg de polpa seca. Alguns autores acreditam que esses ácidos carboxílicos estão envolvidos no processo de reversão de alvura.

Semelhantemente aos demais estágios de branqueamento, no estágio final (D), foram identificados e quantificados principalmente extrativos da madeira. Estes extrativos foram relatados estudos de *Eucalyptus globulus* e *E. grandis* (SILVESTRE *et al.*, 2001; CRUZ, 2004).

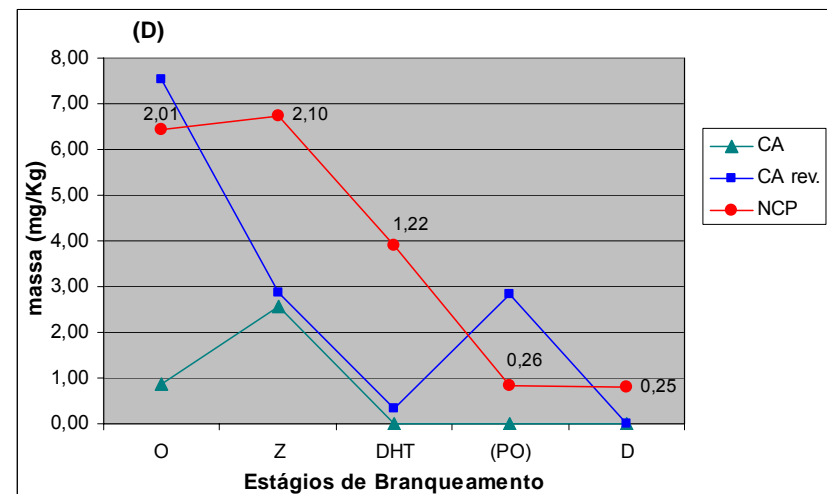
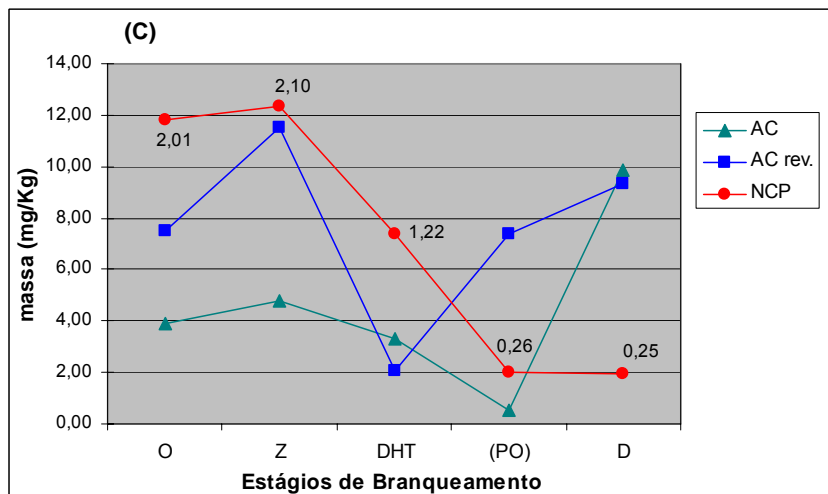
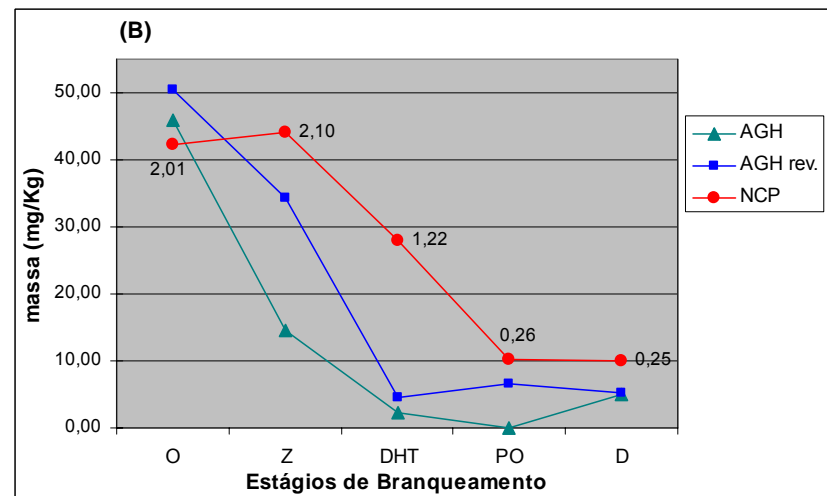
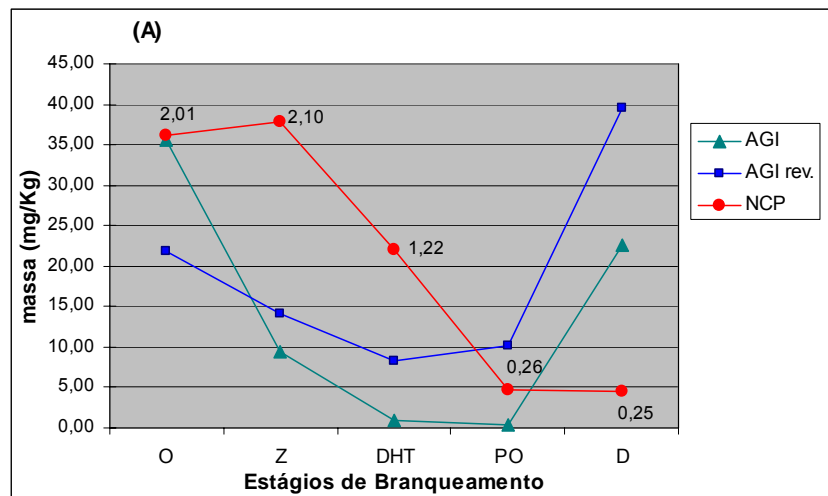
Após a identificação dos compostos químicos, eles foram agrupados de acordo com a classe química a que pertencem, conforme mostrado nas Figuras 21, 22 e 23.

O agrupamento dos compostos foi realizado de acordo com sua classe química, pois facilita a interpretação geral dos resultados obtidos após a análise qualitativa e quantitativa. Os compostos foram agrupados em ácidos graxos (AG), ácidos carboxílicos de pequena massa molar (AC), carboidratos (CA), aromáticos (AR), álcoois (AL), esteróides (ES) e hidrocarbonetos (HC). Os ácidos graxos foram subdivididos em insaturados (AGI) e hidroxilados (AGH). Os compostos furânicos (FU) e os não identificados (NI) também foram agrupados separadamente.



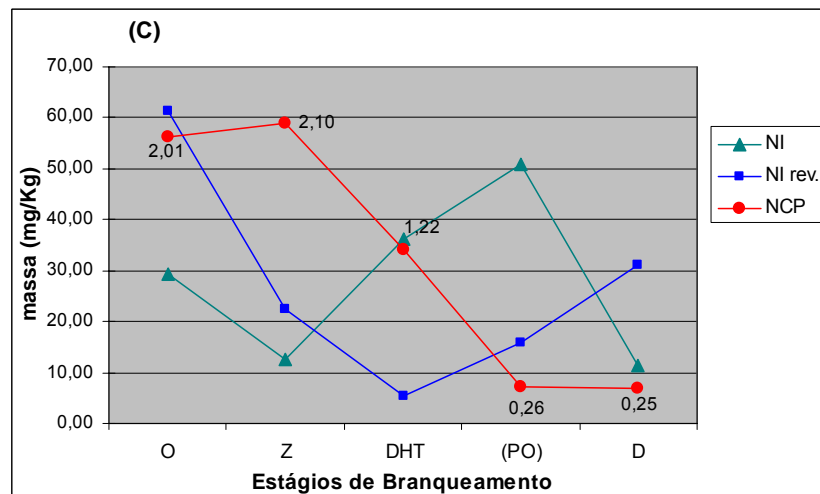
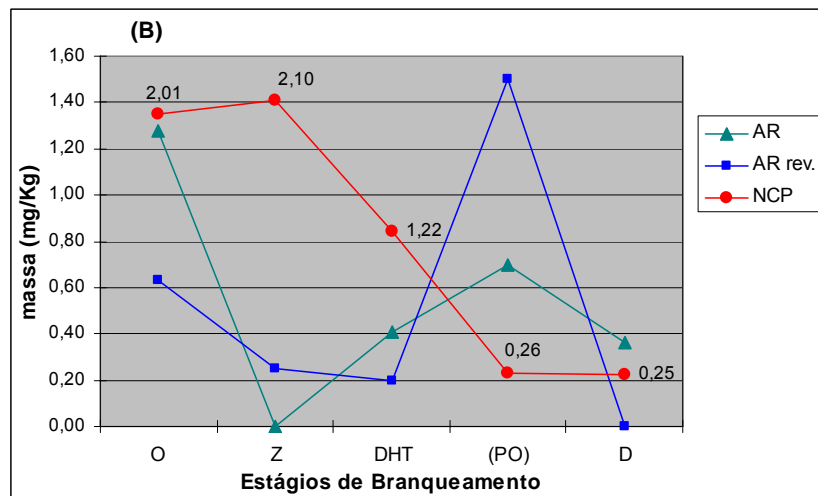
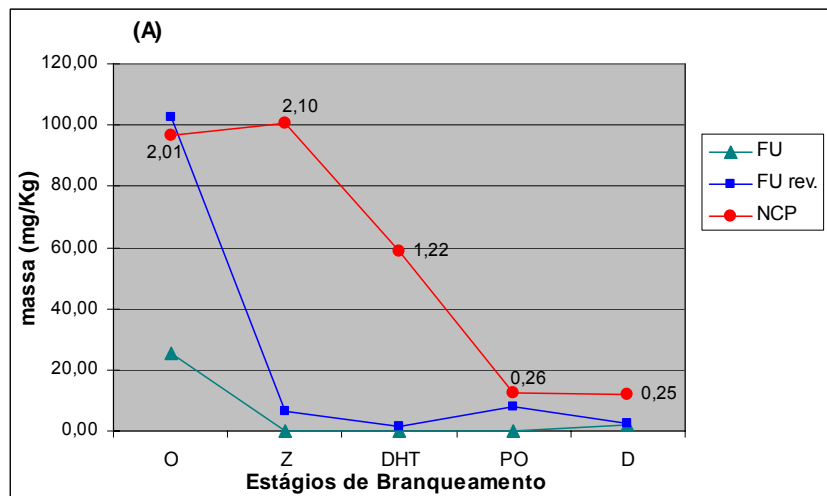
HC rev.: hidrocarbonetos revertido; AL rev.: álcoois revertido ES rev.: esteróides revertido AG rev.: ácidos graxos revertido

Figura 21: Teor de compostos por classe química antes e após a reversão: (A) Hidrocarbonetos; (B) Álcoois; (C) Esteróides; (D) Ácidos graxos.



AGI rev. : ác. graxo insaturado revertido; **AGH rev.:** ác. graxo hidrolisado revertido; **AC rev.:** ác. carboxílicos de peq. massa molar; **CA rev.:** carboidratos revertido

Figura 22: Teor de compostos por classe química antes e após a reversão: (A) Ácidos graxos insaturados; (B) Ácidos graxos hidrolisados; (C) Ácidos carboxílicos de pequena massa molar; (D) Carboidratos.



FU rev.: compostos furânicos revertido; AR rev.: compostos aromáticos revertido NI rev.: compostos não identificados revertido

Figura 23: Teor de compostos por classe química antes e após a reversão: (A) Compostos furânicos; (B) Compostos aromáticos (C) Compostos não identificados.

Os hidrocarbonetos estiveram presentes em pequena quantidade e eles foram parcialmente identificados. Esses compostos têm entre si um padrão de fragmentação muito semelhante, havendo a necessidade de injeção de padrões para uma identificação completa dos mesmos. Os hidrocarbonetos são compostos que não estão relacionados à formação de cor, já que não possuem grupos cromóforos.

A maior parte dos álcoois identificados nesta análise foram álcoois graxos. O pico do íon molecular dessa classe de compostos nem sempre está presente, mas o pico (M-15) relativo à perda de um grupo CH_3 é quase sempre intenso (SILVERSTEIN, 2002). Os fragmentos que são característicos para identificação dos álcoois são o íon m/z $[\text{M}-15]^+$ intenso e o pico base em m/z 75 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}]^+$ (CRUZ, 2004; SILVERSTEIN, 2002). Observa-se na Figura 21B que o teor de álcoois diminuiu após a reversão de alvura, para todas quase todas as etapas do processo. Isso sugere que eles foram degradados, provavelmente por oxidação.

Os esteróides por apresentarem semelhança entre seus espectros de massa, em geral, não foram identificados completamente. Os compostos identificados completamente nesta classe foram: estigmasta-3,5-dieno, colestano-3 β ,5 α -diol, estigmasta-3,5-dien-7-ona, β -sitosterol e o β -sitostanol, os quais foram identificados por comparação com dados da literatura (CRUZ, 2004). Após o estágio branqueamento Z a quantidade destes compostos diminuiu drasticamente, sendo pequena a quantidade deles ao final do branqueamento (Figura 21C).

A Figura 21C mostra o teor de esteróides na polpa revertida e não revertida ao longo dos estágios de branqueamento, contudo não se observou diferença significativa entre eles. Os esteróides forneceram poucas informações em relação a sua influência no processo de reversa de alvura.

Os ácidos graxos representam a maior parte dos compostos identificados. Além dos ácidos graxos saturados e insaturados, foram identificados vários ácidos graxos α e ω hidroxilados. Os fragmentos característicos para a sua identificação são os íons m/z $[\text{M}-15]^+$, m/z 132 $[\text{TMSOOCCH}_3]^+$, m/z 117 $[\text{TMSOOC}]^+$ intenso e o pico base m/z 73 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]^+$ (CRUZ, 2004).

Os ácidos graxos saturados são compostos que devido a sua estrutura, têm poucas possibilidades de influência na reversão de alvura.

Os ácidos graxos insaturados com duplas ligações conjugadas podem dar origem à cor. Constatou-se que eles estiveram presentes em maior quantidade no extrato revertido para o estágio final de dioxidação (D) e em todos os outros estágios de branqueamento, com exceção do pré-O₂ (Figura 22A).

Os ácidos graxos hidroxilados estiveram presentes em maior quantidade para todos os estágios de branqueamento. Estes ácidos podem ter maior influência na formação de cor quando a hidroxila está conjugada ao grupo carboxila.

Os ácidos carboxílicos de pequena massa molar foram agrupados separadamente, pois muitos desses ácidos possivelmente foram derivados de carboidratos. Observou-se que houve um aumento da quantidade dos mesmos no último estágio de branqueamento (Figura 22C). O aumento na formação desses ácidos certamente foi devido à ação do dióxido de cloro.

GELLERSTEDT e DAHLMAN (2003), em um estudo sobre reversão de alvura em polpa de folhosas identificaram em amostra revertida, os ácidos 2-hidroxiopropanóico, etanodióico, butanodióico, 2-hidroxiбутanodioico, 2-hidroxiacético e 2-hidroxipentanodióico, que são compostos relacionados à reversão de alvura. Esses compostos também foram encontrados neste trabalho pela análise por CG-EM dos espectros das polpas obtidas pela seqüência OZD_{HT}(PO)D, além de outros ácidos com as mesmas características. A Figura 25 mostra a estrutura química dos ácidos carboxílicos de pequena massa molar encontrados no último estágio de branqueamento desta seqüência.

Em alguns estágios, como no estágio final de branqueamento, a quantidade desses compostos foi maior no extrato não revertido (Figura 23D). Esse comportamento pôde ser explicado pela possível oxidação ou degradação dos mesmos, formando novos compostos que não foram identificados.

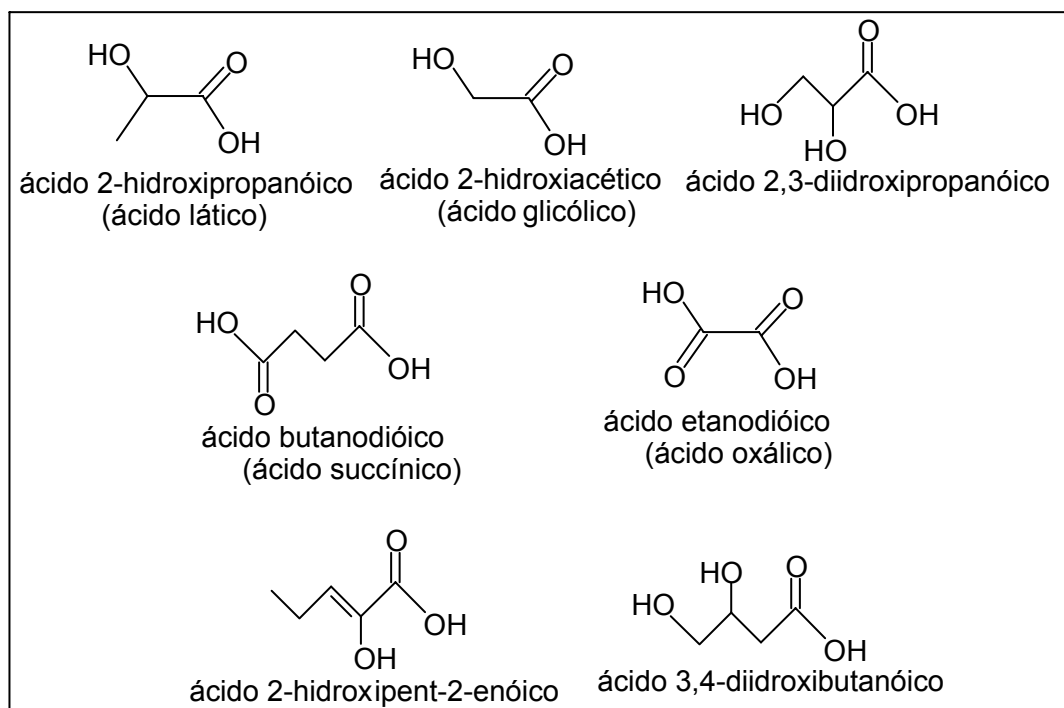


Figura 24: Estrutura dos ácidos carboxílicos de pequena massa molar

Todos os ácidos carboxílicos mostrados na Figura 24 foram encontrados no estágio de dioxidação (D), último estágio do branqueamento pela seqüência OZD_{HT}(PO)D, com exceção do ácido glicólico. Neste estágio foram identificados também os ácidos pentanodióico, octanodióico e o nonanodióico.

Contudo, a confirmação desses ácidos ao final do branqueamento mostrou que eles provavelmente estiveram unidos a outros grupos cromóforos e contribuíram para o amarelecimento da polpa celulósica.

Os carboidratos por serem compostos mais polares foram extraídos em maior quantidade nos extratos em AcOEt (Figura 22D). Em geral, foram extraídos em pouca quantidade e identificados parcialmente.

A identificação dos carboidratos pelos espectros de massas permitiu classificá-los como derivados de furanose, de alditol, piranose ou hexose, e lactona derivada de carboidratos (AZEVEDO, 2005). Verificou-se que a maioria dos carboidratos identificados são derivados de piranose ou hexose, e que a quantidade dos mesmos esteve maior para o extrato revertido (Figura 22D). Este comportamento pôde ser explicado pela quebra da cadeia de carboidratos pela ação do calor (teste de reversão de alvura) em fragmentos que foram extraídos e identificados no extrato revertido.

Esses resultados não mostraram uma relação direta dos carboidratos com o amarelecimento, todavia, existe a possibilidade de que carboidratos oxidados estavam ligados às cadeias de celulose ou hemicelulose.

Os compostos furânicos estiveram presentes nos extratos das polpas de todos os estágios de branqueamento, sendo que as polpas dos extratos revertidos estiveram em maior quantidade. Conforme relatado anteriormente esses compostos são formados pela degradação dos ácidos hexenurônicos, presente nas hemiceluloses (TELEMAN *et al.*, 1996; COSTA *et al.*, 2001). Esses compostos, ao estarem sobre ação de luz ou calor, podem polimerizar formando compostos coloridos (RICE E DYER, 1975).

Ao final do branqueamento a quantidade de compostos furânicos foi pequena (2,53 do composto/ kg de polpa seca). Entretanto, acredita-se que muitos compostos furânicos originados dos carboidratos estejam ligados à cadeia de carboidratos ou polimerizados e portanto não foram extraídos. As estruturas químicas dos compostos furânicos encontrados nesse estudo estão mostradas na Figura 25.

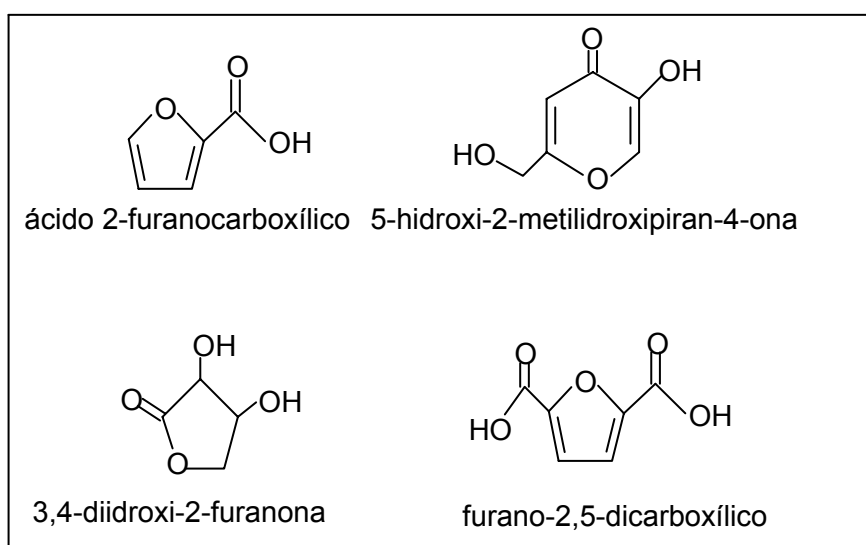


Figura 25: Estrutura dos compostos furânicos.

Outros estudos também evidenciaram a influência dos carboidratos na formação de cor. CHIRAT *et al.* (1999), relatam que o grupo terminal aldeídico e os grupos hidroxilas das cadeias de carboidratos são bastante reativos em meio oxidativo, formando carboxilas e carbonilas, respectivamente. Os grupos carbonilas são considerados responsáveis pela reversão de alvura da polpa

quando exposta ao calor ou à luz. Já os grupos carboxilas, em especial os localizados no carbono C₆, causam reversão quando expostos ao calor. COLODETTE *et al.*, 2003 descreveram que os carboidratos quando oxidados podem originar cor à polpa, levando a formação de compostos coloridos pela conjugação do enediol com as carbonilas e carboxilas.

A identificação de compostos aromáticos caracteriza a presença de lignina residual. Entretanto, eles foram extraídos em pequena quantidade (Figura 24B). A maior quantidade no extrato não revertido (estágio D final) pôde ser explicada pela degradação ou conversão desses compostos em outros compostos que não foram possíveis de serem extraídos.

O ácido 2-furanocarboxílico, apesar de ser um composto aromático, não é derivado da lignina residual, portanto neste estudo ele foi agrupado na classe dos furanos.

Os compostos aromáticos apresentaram-se em pequena quantidade. Entretanto, a presença dos mesmos evidenciou a influência da lignina residual no amarelecimento da polpa celulósica.

Muitos compostos não foram identificados, e foram agrupados como compostos não-identificados (NI), mostrados na Figura 23C. De acordo o teor de compostos não-identificados nos extratos das polpas revertidas e não revertidas, observou-se que não existe uma relação direta com a reversão de alvura, podendo existir entre os compostos não identificados compostos que tiveram participação no amarelecimento e outros que não influenciaram.

A análise por CG-EM dos extratos das polpas obtidas pela seqüência de branqueamento OZD_{HT}(PO)D possibilitou a identificação de alguns compostos que possivelmente influenciaram no processo de reversão de alvura. Contudo, supõem-se que compostos oxidados derivados dos carboidratos e aromáticos derivados da lignina que possivelmente influenciam no amarelecimento da polpa celulósica, estejam ligados à cadeia de carboidratos ou polimerizados e portanto não foram extraídos.

4.7.4 ANÁLISE POR PIRÓLISE-CG-EM

A identificação por CG-EM de alguns compostos, provavelmente relacionados à formação de cor, não foi suficiente para explicar o processo de reversão de alvura.

A pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG-EM) foi a técnica utilizada para identificar os compostos que não foram extraídos e que, possivelmente, estejam relacionados com a reversão de alvura. A Pi-CG-EM é uma técnica que permite a quebra de moléculas grandes (complexas) em moléculas pequenas utilizando somente a energia térmica (WAMPLER, 1999).

A identificação das amostras analisadas por pirólise foi realizada de acordo com as fragmentações propostas a partir dos espectros de massas obtidos, em comparação com espectros existentes no banco de dados da biblioteca Wiley 7 do aparelho e com dados da literatura (GONZÁLES-VILA *et al.*, 1997; DEL RIO *et al.*, 2004).

A Tabela 10 mostra os compostos identificados na análise pela técnica de pirólise acoplada à cromatografia gasosa e a espectroscopia de massa (Pi-CG-EM).

Tabela 10: Constituintes químicos identificados por Pi-CG-EM na polpa celulósica fornecida pelo estágio de dioxidação (D) da seqüência OZD_{HT}(PO)D antes e após a reversão

Pico	TR (min.)	Composto	Antes da reversão	Após a reversão	Origem
1	8.844	Metoxiacetaldeído	X	X	
2	9.675	Prop-1-eno-1-tiol	X	X	
3	10.795	Ciclopent-2-en-1-ona	X	X	C
4	11.076	2-Metilciclopent-2-en-1-ona	X	X	C
5	11.200	1-Hidroxibutan-2-ona	X	X	
6	12.372	Furfural	X	X	C
7	12.745	Ácido acético	X	X	
8	13.156	2-Furancarboxialdeído	X	X	C
9	13.960	Ácido fórmico	X	X	
10	14.067	2-Acetilfurano	X	X	C
11	14.406	Derivado da metilciclopentenona	X	X	C
12	14.744	Ácido propanóico	X	X	
13	14.858	5-Hidroxiheptan-2-ona	X	X	
14	15.506	5-Metilfurfural	X	X	C
15	15.731	Derivado da metilciclopentenona	X	X	C

16	16.662	Ácido butanóico	X	X	
17	17.381	2-hidroximetilfurano	X	X	C
18	17.674	Derivado da furanona	X	X	C
19	17.867	Benzeno-1,3-diol	X	X	L
20	18.467	Derivado da furanona	X	X	C
21	19.192	Derivado da furanona	X	X	C
22	19.546	Derivado da furanona	X	X	C
23	20.260	Derivado do Ácido pent-4-enóico	X	X	
24	20.674	2-Hidroxi-3-metilciclopent-2-em-1-ona	X	X	C
25	21.731	4-Metil-5H-furan-2-ona	X	X	C
26	21.881	3-Etil-2-hidroxiciclopent-2-en-1-ona	X	X	C
27	22.936	Derivado da ciclopentanoana	X	X	C
28	23.162	2-Hidroxi-3-metil-(4H)-piran-4-ona	X	X	C
29	23.778	<i>o</i> -Cresol	X	X	L
30	23.810	Fenol	X	X	L
31	23.983	2,3-Diidro -1H-Inden-1-ona	X	X	
32	25.122	2-Etilfenol	X	X	L
33	25.262	<i>m</i> -Cresol	X	X	L
34	27.300	3-Metil-2,4(3H,5H)-furandiona	X	X	C
35	31.425	5-Hidroximetildiidrofuran-2-ona	X	X	C
36	31.695	5-Hidroximetil-2-furaldeído	X	X	C
37	33.977	3-Metilbenzeno-1,2-diol (metilcatecol)	X	X	L
38	34.446	Benzeno-1,2-diol (pirocatecol)	X	X	L
39	35.483	4-metilbenzeno-1,2-diol (metilcatecol)	X	X	L
40	35,658	<i>p</i> -Hidroxibenzaldeído	X	X	L
41	37.301	Derivado de açúcar	X	X	C
42	39.858	2-Metilbenzeno-1,4-diol	X	X	L
43	40.525	Benzeno-1,4-diol (hidroquinona)	X	X	L
44	52.508	1,6-Anidro- β -D-glicopiranosose (levoglucosano)	X	X	C

C: Carboidratos; **L:** Lignina residual

Os resultados da análise por Pi-CG-EM mostraram que não existiu diferença entre os compostos identificados da amostra revertida e não revertida. Este comportamento pode ser explicado devido às condições de pirólise. A alta temperatura utilizada na técnica promove a quebra das moléculas e um rearranjo dos compostos formados e com isso apresenta resultados iguais.

A maior parte dos compostos identificados nessa análise são compostos derivados dos carboidratos, como era esperado. Entre esses compostos foram identificados muitos compostos furânicos, que podem estar relacionados com a reversão de alvura (Tabela 10). Contudo, não foi possível afirmar quais compostos eram derivados furânicos, pois a pirólise é realizada em alta temperatura. Nessas condições têm-se a quebra da cadeia de carboidratos e a formação novos compostos menores como os furanos.

Constatou-se a presença de compostos aromáticos (fenóis e derivados) provavelmente oriundos da lignina. As estruturas químicas desses compostos estão mostradas na Figura 27. Esses resultados mostraram que a lignina residual ainda presente na polpa celulósica, provavelmente estava ligada à cadeia de carboidratos ou polimerizada em fragmentos, portanto não foi extraída em DCM e AcOEt. Os compostos aromáticos de origem da lignina residual encontrados ao final do branqueamento foram suficiente para explicar grande parte da reversão de alvura.

A análise pela técnica de pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectroscopia de massas (Pi-CG-EM) foi de grande importância, pois confirmou que a maior parte da lignina residual não tinha sido extraída, possivelmente ligada à cadeia de carboidratos (celulose ou hemicelulose) ou em forma de grandes fragmentos. A quantidade de lignina residual encontrada foi suficiente para explicar grande parte do amarelecimento que acontece na polpa celulósica. No entanto, com os resultados obtidos da pirólise, não foi possível estabelecer a influência dos derivados dos carboidratos na reversão de alvura.

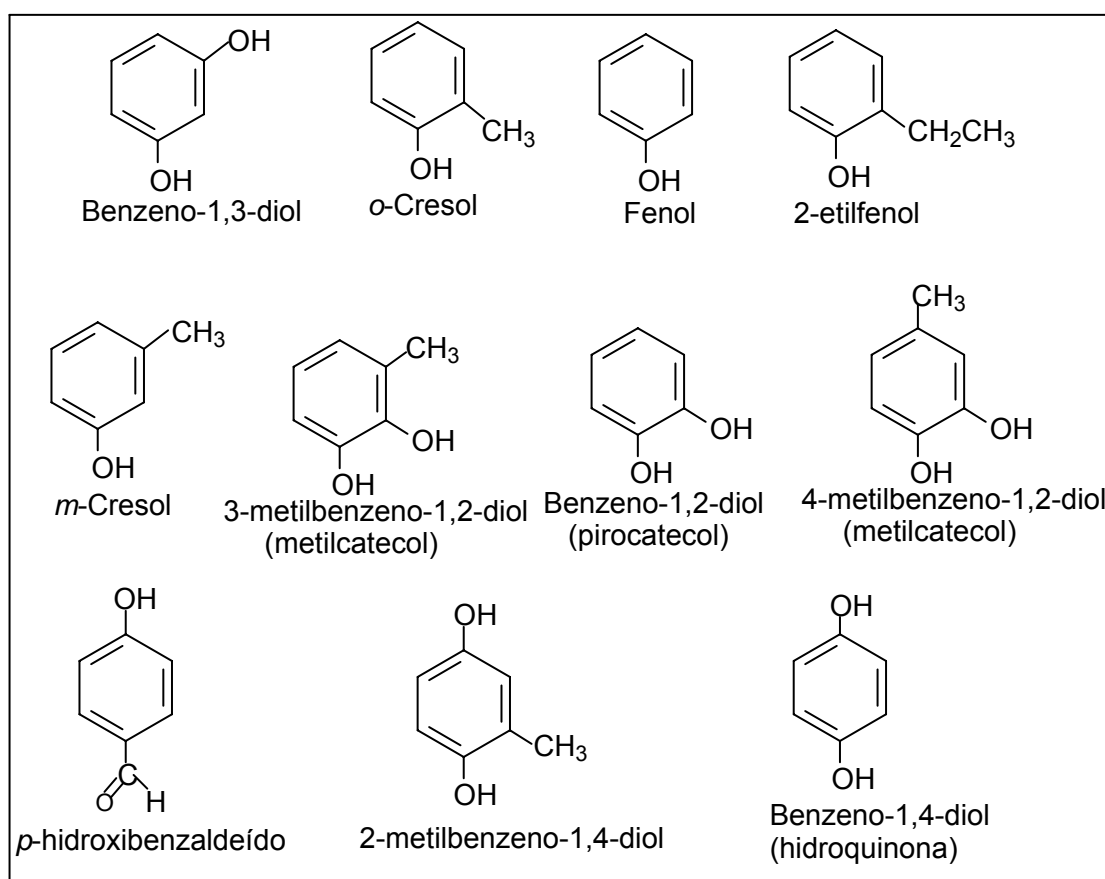


Figura 26: Estrutura química dos aromáticos encontrados na pirólise.

4.8. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA SEQÜÊNCIA OZ/EDP

4.8.1. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV)

Assim como na seqüência OZD_{HT}(PO)D, a análise por espectroscopia no IV foi realizada para obter informações sobre os compostos químicos que foram extraídos seqüencialmente em DCM, AcOEt e água, antes e após a reversão de alvura.

Os espectros dos extratos das polpas obtidas pelo estágio pré-O₂ (O) não estão mostrados nesta seqüência, uma vez que os mesmos já foram discutidos na seqüência OZD_{HT}(PO)D. Este estágio realizado na indústria Suzano Bahia Sul Papel e Celulose S.A. foi o mesmo para ambas as seqüências.

Os espectros no infravermelho dos extratos em DCM, AcOEt e água das polpas obtidas no estágios de branqueamento da seqüência OZ/EDP estão representados nas Figuras 27, 28, 29 e 30.

Todos os espectros mostraram as mesmas bandas observadas nos espectros dos extratos das polpas obtidas pela seqüência anterior: estiramento de ligação OH (3300 - 3400 cm⁻¹), estiramento de ligação CH em torno de 2917 e 2849 cm⁻¹, estiramento de C=O entre 1701 - 1714 cm⁻¹, estiramento de C=C próximo a 1614 cm⁻¹ e bandas em 1187, 1022 e 1033 cm⁻¹ (estiramento de C-O).

As Figuras 27A e 27B mostraram pouca diferença, considerando-se a feição geral dos espectros. Portanto, a análise desses espectros não fornece muitas informações em relação à reversão de alvura. Já os espectros dos extratos em AcOEt da polpa revertida e não revertida apresentam diferenças, como o aumento da banda referente a ligação OH e maior intensidade da banda em 1640 cm⁻¹ referente a compostos aromáticos (extrato revertido, Figura 27B), sugerindo que possa ter ocorrido a oxidação de compostos polares.

No próximo estágio D verificou-se que os espectros referentes aos extratos em DCM das polpas revertidas e não revertidas não apresentaram diferenças significativas (Figuras 28A e 28B). Contudo, o extrato em AcOEt da

polpa não revertida (Figura 28C) apresentou em seus espectros bandas com intensidades semelhantes. Entretanto, no espectro do extrato revertido (Figura 28D) verificou-se que ao considerar como referência as bandas de estiramento de ligação CH (compostos alifáticos), as bandas de ligação OH e a ligação C=O estiveram mais intensas. Esses resultados indicam a possibilidade de que esses compostos extraídos tenham sofrido oxidação pelo processo de reversão de alvura.

As análises dos espectros dos extratos em DCM das polpas obtidas no estágio de dioxidação não apresentaram diferenças significativas. Entretanto, como no estágio anterior, os espectros dos extratos em AcOEt mostraram diferenças. No caso do espectro do extrato da polpa revertida foi observada uma banda referente à ligação OH mais intensa, se comparada com as bandas relativas ao estiramento de ligações CH de compostos alifáticos, no mesmo espectro. Diante desta observação, é provável que tenha ocorrido, ao final do branqueamento, oxidação dos compostos da fração polar.

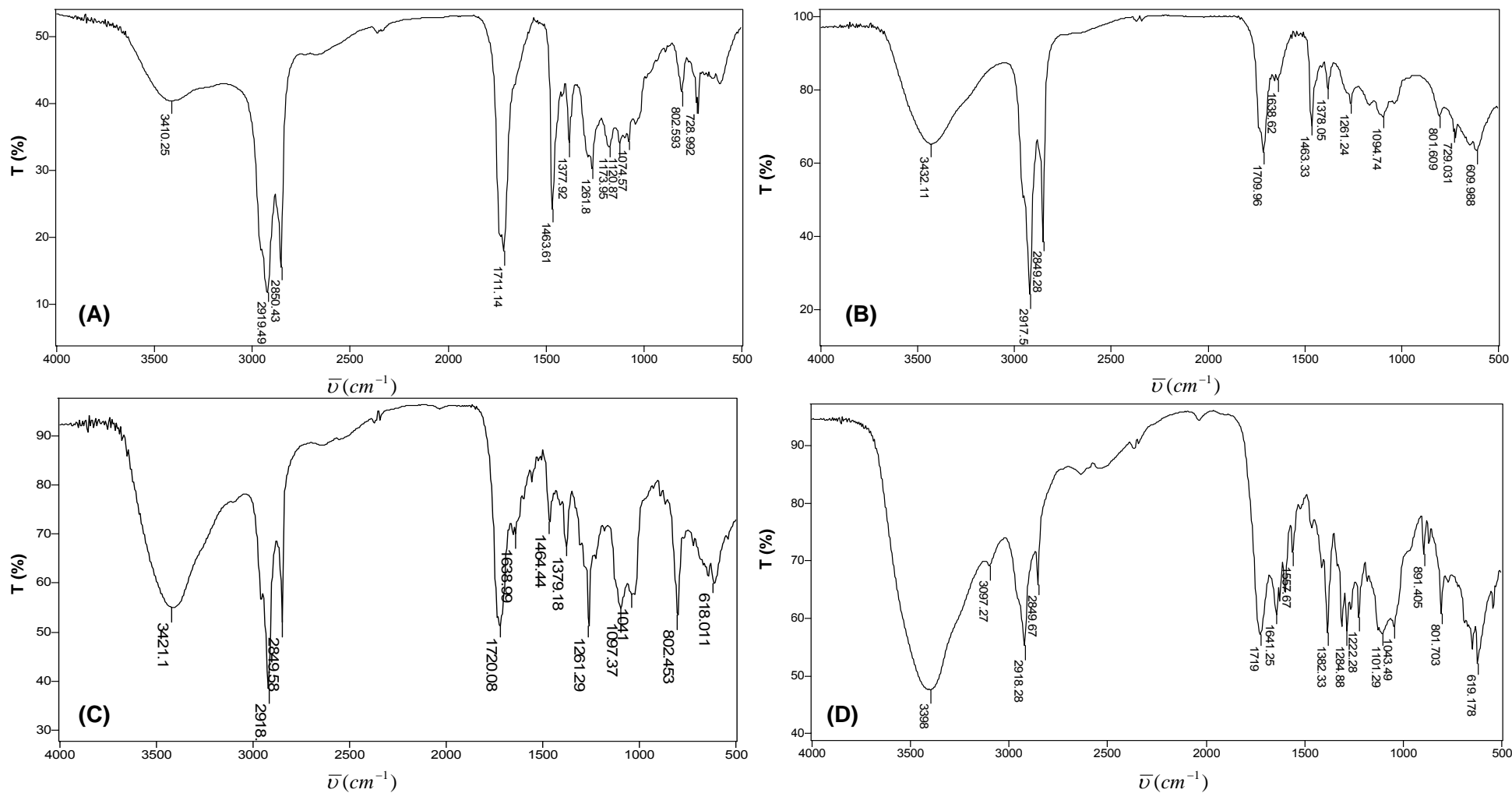


Figura 27: Espectros no infravermelho do extrato da polpa obtida pelo estágio Z/E: (A) extrato em DCM antes da reversão; (B) extrato em DCM após a reversão; (C) extrato em AcOEt antes da reversão; (D) extrato em AcOEt após a reversão.

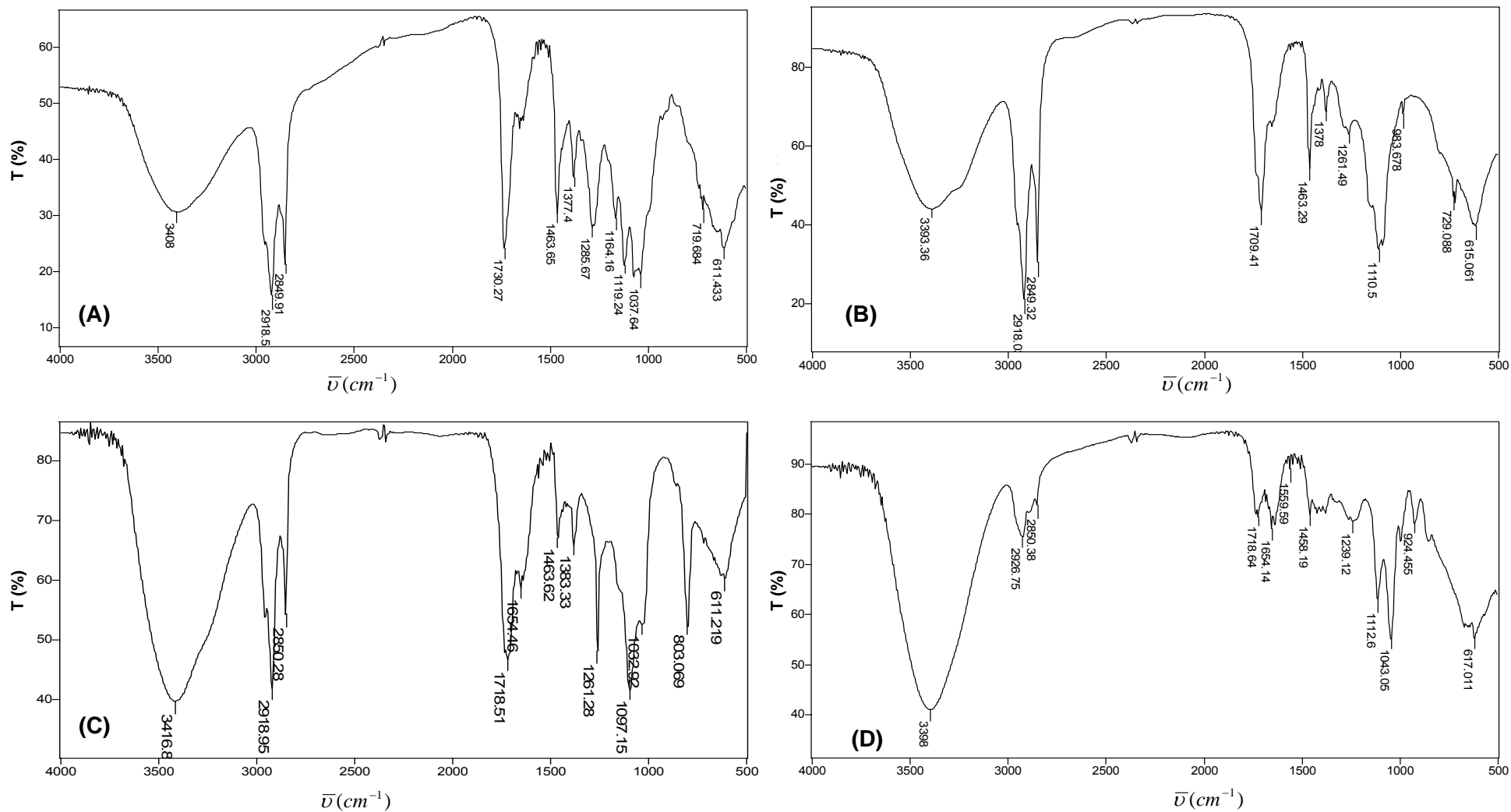


Figura 28: Espectros no infravermelho do extrato da polpa obtida pelo estágio D: (A) extrato em DCM antes da reversão; (B) extrato em DCM após a reversão; (C) extrato em AcOEt antes da reversão; (D) extrato em AcOEt após a reversão.

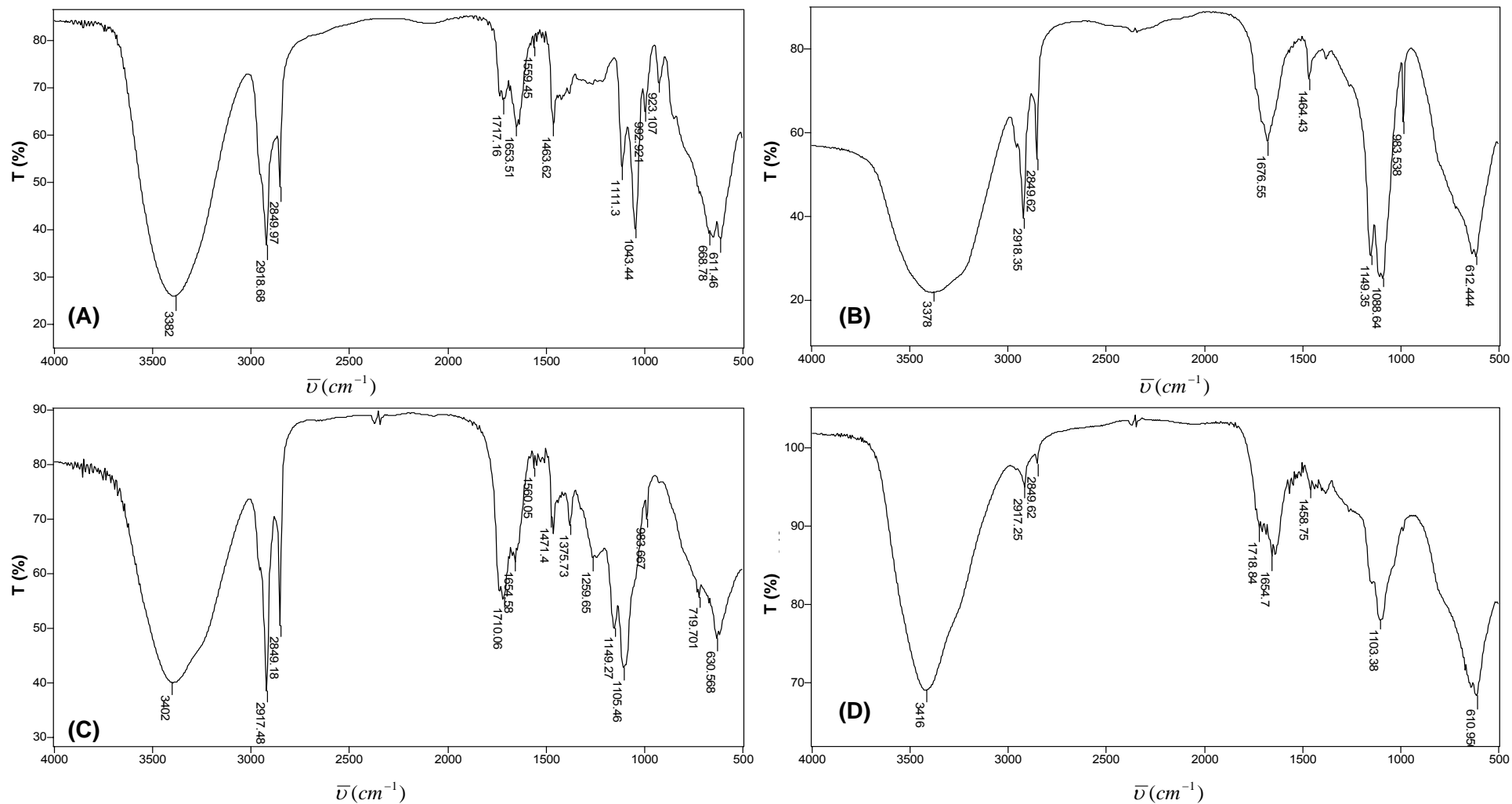


Figura 29: Espectros no infravermelho do extrato da polpa obtida pelo estágio P: (A) extrato em DCM antes da reversão; (B) extrato em DCM após a reversão; (C) extrato em AcOEt antes da reversão; (D) extrato em AcOEt após a reversão.

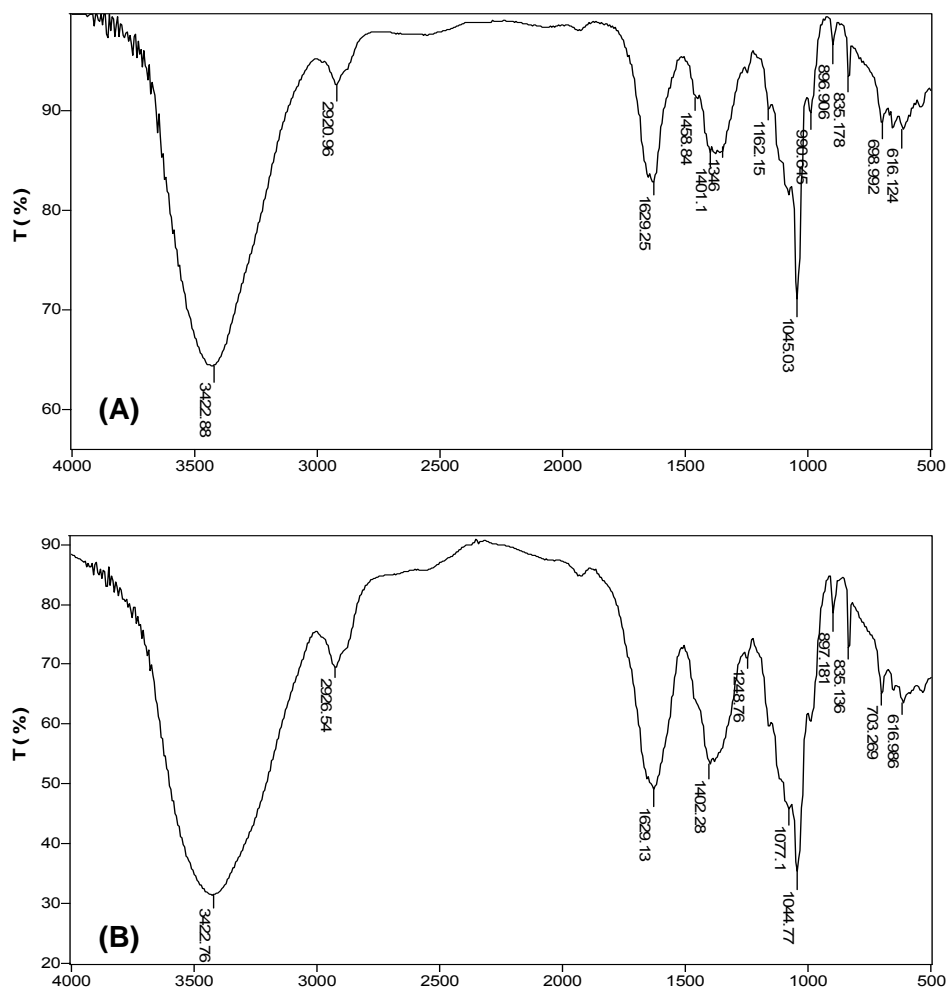


Figura 30: Espectros no infravermelho do extrato da polpa fornecidos pelo estágio P : (A) extrato em água antes da reversão; (B) extrato em água após a reversão.

As Figuras 30A e 30B são bastante semelhantes. Observou-se nesses espectros a predominância da banda referente à ligação OH em 3422 cm^{-1} , estiramento de ligação C=O em torno de 1040 cm^{-1} e 1077 cm^{-1} . Verificou-se também em ambos espectros uma banda intensa em 1629 cm^{-1} (deformação angular de OH). Esse material extraído em água provavelmente foi derivado de fragmentos de carboidratos.

Os resultados da análise dos espectros no infravermelho da polpa evidenciaram principalmente, a presença de compostos hidroxilados com carbonilas ou carboxilas, como por exemplo, ácidos graxos, álcoois, carboidratos, etc.

A técnica de espectroscopia no infravermelho forneceu informações importantes em relação aos grupos funcionais dos compostos. No entanto, foi necessário o uso da técnica de CG-EM na identificação dos compostos.

4.8.2. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-EM)

A análise por espectrometria no infravermelho realizada anteriormente com os extratos das polpas mostrou a presença de grande quantidade de compostos hidroxilados. Dessa forma, para a realização das análises por cromatografia gasosa, a amostra foi submetida ao processo de derivatização, conforme já discutido no item 3.7.2.

Os resultados da análise dos extratos das polpas obtidas no estágio pré-O₂ (O) não foram demonstrados nesta seqüência, pois estes já foram mostrados e discutidos na seqüência OZD_{HT}(PO)D.

Os extratos da polpa em água fornecidos pelo último estágio da seqüência OZ/EDP não foram solúveis em piridina (solvente orgânico bastante utilizado em diversos materiais). Portanto, não foi possível a análise por CC-EM. Este fato, juntamente com a característica dos espectros no infravermelho (Figura 30) indicou que estes materiais extraídos em água, provavelmente, são compostos de elevada massa molar derivados de carboidratos.

Os cromatogramas obtidos da análise por CG-EM dos extratos das polpas obtidas pelos estágios de branqueamento da seqüência OZ/EDP em DCM e AcOEt podem ser observados nas Figuras 31 e 32. Os cromatogramas dos extratos em DCM e AcOEt obtidos pelos estágios Z/E e D dessa mesma seqüência (OZ/EDP) estão apresentados no apêndice B, Figuras 1, 2, 3 e 4.

Verificou-se que não existiu diferença significativa entre os cromatogramas dos extratos das polpas revertidas e não revertidas. Porém, para se ter mais informações dos compostos químicos que estão relacionados com a reversão de alvura, foi necessário avaliar a composição química das polpas pela análise qualitativa e quantitativa das mesmas.

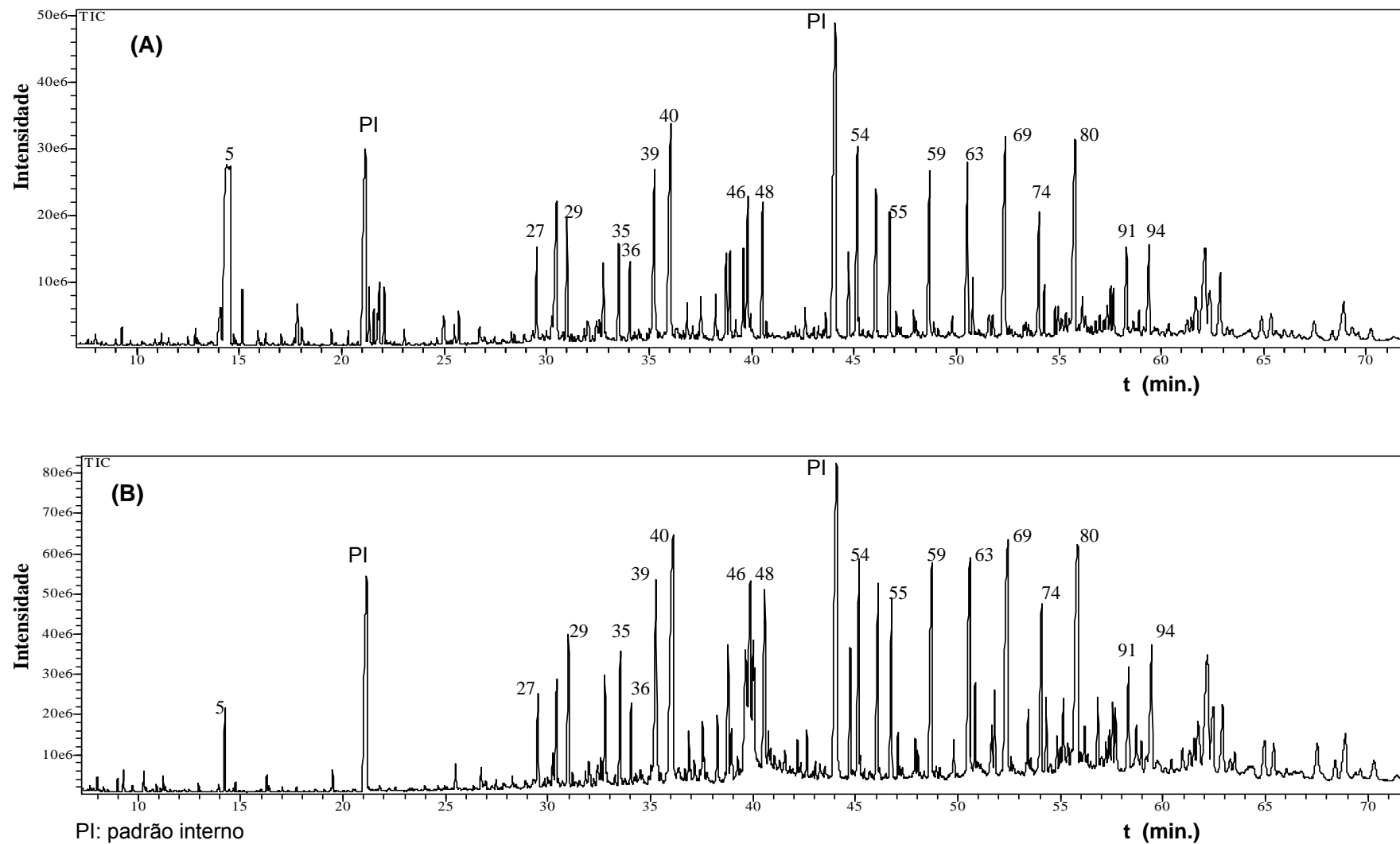
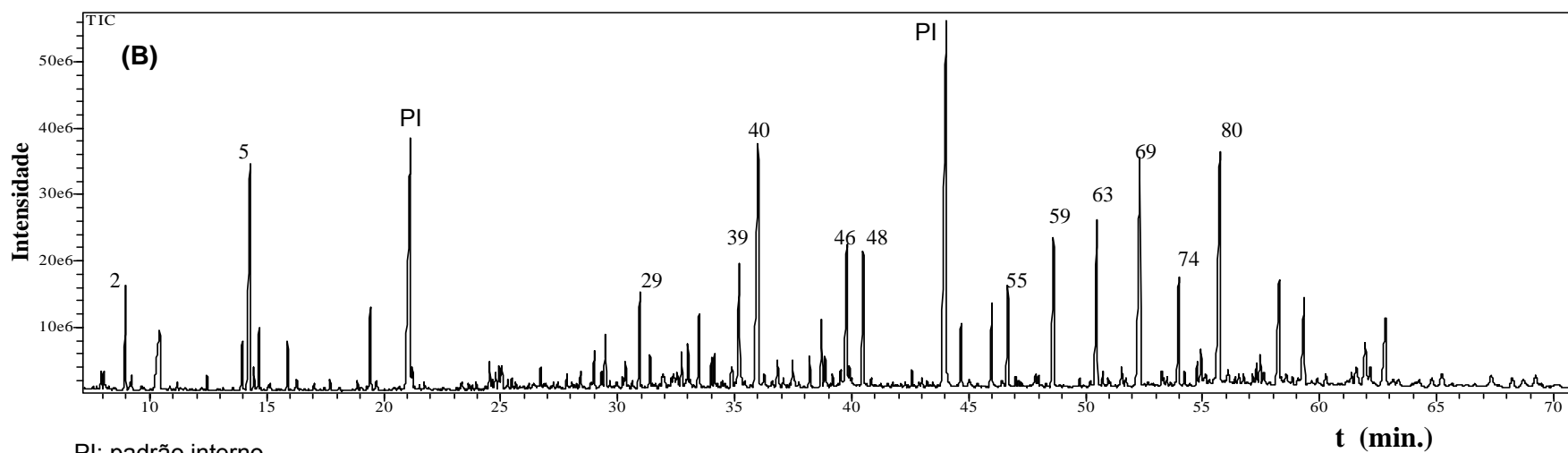
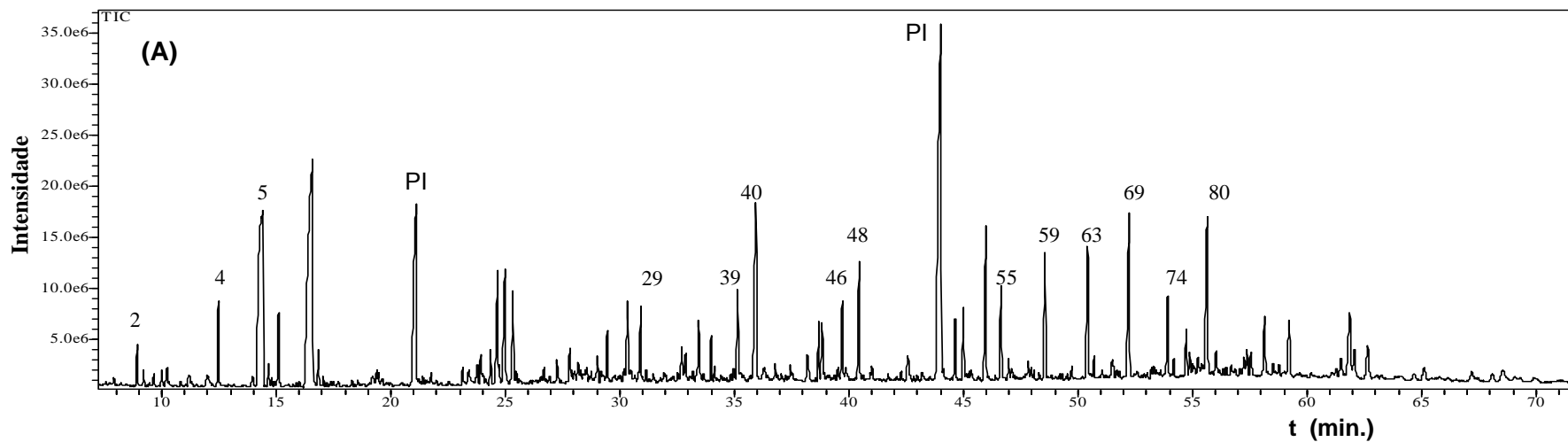


Figura 31: Cromatogramas do extrato em DCM das polpas fornecidas pelo estágio P: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.



PI: padrão interno

Figura 32: Cromatogramas extrato em AcOEt das polpas fornecidas pelo estágio P: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.

4.8.3. ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA POR CG-EM

A análise qualitativa foi realizada por comparação dos espectros de massas das amostras com os espectros de compostos da biblioteca Wiley 7 do aparelho, e com dados da literatura.

A análise quantitativa foi realizada conforme a metodologia descrita item 2.2.12.

Os compostos químicos foram identificados completamente e parcialmente. A identificação parcial consistiu na identificação da classe química do composto e foi feita pelo padrão de fragmentação da mesma, como discutido no item 3.7.3.

Os compostos químicos identificados e quantificados dos extratos das polpas fornecidas pelos estágios Z/E, D e P, referentes aos cromatogramas representados nas Figuras 1, 2, 3, 4, do apêndice B e 31 e 32, estão mostrados nas Tabelas 11, 12 e 13.

Tabela 11: Constituintes químicos identificados (mg de composto/ kg de polpa seca) nos extratos em DCM e AcOEt obtidos das polpas pelo estágio de ozonólise com extração alcalina (Z/E) da seqüência OZ/EDP

Pico	TR min.	Composto	Z/E			Z/E revertido		
			DCM mg/Kg	AcOEt mg/Kg	Total mg/Kg	DCM mg/kg	AcOEt mg/Kg	Total mg/Kg
1	8.039	Ácido 2-furanocarboxílico	11,15	5,92	17,07	9,08	38,10	47,18
2	8.947	Ácido 2-hidroxiopropanóico	1,17	1,03	2,20	0,84	4,31	5,15
3	12.463	Dietilenoglicol	---	---	---	0,36	0,97	1,33
4	12.909	Ácido octanóico	0,42	---	0,42	0,35	---	0,35
5	14.194	Glicerol	0,98	5,93	6,91	2,81	25,17	27,98
6	14.621	Ácido butanodióico	---	1,27	1,27	0,28	10,43	10,71
7	14.728	Composto aromático	---	---	---	0,39	---	0,39
8	15.167	Ácido dimetilpropanodióico	---	---	---	---	0,44	0,44
9	15.881	Ácido 2,3-diidroxiopropanóico	---	0,49	0,49	---	1,81	1,81
10	18.671	Ácido 2,4-diidroxibutanóico	---	---	0,00	---	0,49	0,49
11	19.392	Ácido 3,4-diidroxibutanóico	---	---	0,00	---	0,90	0,90
12	21.208	Ácido piroglutamico	---	0,49	0,49	---	---	---
13	16.257	Ácido nonanóico	1,07	---	1,07	0,58	---	0,58
14	17.709	Ácido pentanodióico	---	---	---	---	0,34	0,34
15	19.476	Ácido decanóico	1,12	---	1,12	0,57	---	0,57
16	22.822	5-hidroxi-2-metilidroxipiran-4-ona	---	---	---	---	0,71	0,71
17	25.472	Ácido dodecanóico	1,29	---	1,29	0,78	0,44	1,22
18	26.696	Ácido octanodióico (ác. Subérico)	0,60	0,43	1,03	1,04	1,45	2,49
19	28.052	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	0,53	0,53	---	1,55	1,55
20	28.246	Ácido tridecanóico	0,44	---	0,44	---	---	---

21	28.439	Ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzoico	---	---	---	---	2,63	2,63
22	28.870	Tetradecan-1-ol	0,29	---	0,29	---	---	---
23	29.338	Composto aromático	---	---	---	---	1,61	1,61
24	29.477	Ácido nonanodióico (ác. azeláico)	2,96	2,82	5,78	4,64	---	4,64
25	29.656	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	0,57	0,57	---	1,61	1,61
26	30.224	Ácido miristoleico	1,71	---	1,71	---	---	---
27	30.987	Ácido tetradecanóico	7,35	1,63	8,98	6,27	3,42	9,69
28	31.396	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	---	---	---	1,95	1,95
29	31.813	Ácido pentadecenóico	0,56	---	0,56	0,34	---	0,34
30	31.950	Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico	---	---	---	---	3,25	3,25
31	33.018	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	---	---	---	2,39	2,39
32	33.498	Ácido pentadecanóico	4,80	1,04	5,84	4,45	2,47	6,92
33	34.044	Hexadecan-1-ol	3,80	0,66	4,46	2,93	1,22	4,15
34	34.967	Hidrocarboneto	---	---	---	0,39	---	0,39
35	35.256	Ácido palmitoleico	14,06	2,39	16,45	12,15	5,34	17,49
36	36.050	Ácido palmítico	19,11	5,58	24,69	23,71	12,40	36,11
37	37.503	Ácido heptadecenóico	2,11	---	2,11	1,82	0,64	2,46
38	38.222	Ácido heptadecanóico	1,25	0,27	1,52	0,58	0,99	1,57
39	38.744	Octadecan-1-ol	3,12	0,97	4,09	4,75	2,80	7,55
40	39.552	Ácido linoléico	1,62	---	1,62	0,56	---	0,56
41	39.168	Ácido oléico	---	---	---	3,60	---	3,60
42	39.809	Ácido octadec-9-enóico	8,16	1,39	9,55	10,93	7,09	18,02
43	39.924	Ácido octadecenóico	0,91	1,94	2,85	1,19	1,28	2,47
44	40.508	Ácido octadecanóico	5,30	---	5,30	9,47	6,19	15,66
45	40.691	Hidrocarboneto	0,20	---	0,20	---	---	---
46	42.120	Hidrocarboneto	0,23	---	0,23	0,10	---	0,10
47	42.586	Ácido nonadecanóico	0,66	---	0,66	1,23	---	1,23
48	42.982	Icosan-1-ol	---	---	---	0,44	---	0,44
49	44.693	Ácido icosanóico	3,13	0,66	3,79	7,39	2,57	9,96
50	45.113	Hidrocarboneto	2,77	---	2,77	1,75	0,23	1,98
51	45.192	Hidrocarboneto	0,15	---	0,15	---	---	---
52	46.682	Ácido henicosanóico	3,38	0,64	4,02	7,08	2,95	10,03
53	47.023	Docosan-1-ol	0,62	---	0,62	1,07	0,42	1,49
54	48.002	Ácido docosenóico	0,83	---	0,83	---	0,53	0,53
55	48.640	Ácido docosanóico	7,25	1,55	8,80	15,53	7,28	22,81
56	49.773	Ácido 2-hidroxienicosanóico	---	---	---	---	0,88	0,88
57	50.486	Ácido tricosanóico	7,09	1,28	8,37	12,74	6,25	18,99
58	50.774	Tetracosan-1-ol	1,72	---	1,72	2,92	0,72	3,64
59	51.066	Silicone	---	---	---	---	0,19	0,19
60	51.574	Ácido 2-hidroxidocosanóico	3,41	1,11	4,52	5,81	5,36	11,17
61	51.625	Hidrocarboneto	0,28	---	0,28	---	---	---
62	51.752	Esqualeno	0,93	0,32	1,25	0,50	0,64	1,14
63	52.379	Ácido tetracosanóico	15,84	3,71	19,55	34,74	17,60	52,34
64	52.552	Pentacosan-1-ol	0,27	---	0,27	0,44	---	0,44
65	53.295	Ácido 2-hidroxitricosanóico	1,74	0,45	2,19	3,41	4,10	7,51
66	53.401	Hidrocarboneto	0,75	---	0,75	0,94	---	0,94
67	53.628	Silicone	---	---	---	---	0,26	0,26
68	54.017	Ácido pentacosanóico	5,23	1,03	6,26	10,70	5,42	16,12
69	54.274	Hexacosan-1-ol	1,68	---	1,68	3,05	0,70	3,75
70	54.807	Ácido 22-hidroxidocosanóico	1,40	0,49	1,89	3,25	1,26	4,51
71	54.987	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	3,89	1,43	5,32	8,43	9,23	17,66
72	55.128	Hidrocarboneto	0,96	---	0,96	---	---	---

73	55.358	Esteróide	4,26	---	4,26	---	---	---
74	55.501	Esteróide	3,30	---	3,30	2,69	---	2,69
75	55.796	Ácido hexacosanóico	15,40	3,83	19,23	37,36	19,38	56,74
76	56.157	Estigmasta-3,5-dieno	4,09	1,12	5,21	5,19	2,44	7,63
77	56.225	Esteróide	---	---	---	1,03	---	1,03
78	56.575	Ácido 2-hidroxipentacosanóico	1,05	0,44	1,49	3,13	2,74	5,87
79	56.767	Hidrocarboneto	0,52	---	0,52	---	---	---
80	57.159	Ester	0,43	---	0,43	0,72	---	0,72
81	57.321	Ácido heptacosanóico	1,31	---	1,31	3,04	1,33	4,37
82	57.490	Colestano-3 β ,5 α -diol	1,97	0,76	2,73	3,27	1,79	5,06
83	57.629	Octacosan-1-ol	1,66	---	1,66	3,33	0,91	4,24
84	58.282	Ácido 24-hidroxitetraacosanóico	5,18	1,23	6,41	14,14	6,69	20,83
85	58.349	Ácido 2-hidroxieacosanóico	---	---	---	2,20	1,67	3,87
86	58.864	Esteróide	0,73	---	0,73	2,20	---	2,20
87	59.399	Ácido octacosanóico	6,12	1,25	7,37	13,94	5,80	19,74
88	60.337	Esteróide	3,49	---	3,49	4,34	---	4,34
89	60.335	Ácido 25-hidroxipentacosanóico	---	---	---	1,38	1,15	2,53
90	61.517	Esteróide	1,57	---	1,57	---	---	---
91	61.767	β -Sitosterol	11,60	4,47	16,07	41,88	22,54	64,42
92	61.905	β -Sitostanol	6,94	1,94	8,88	29,18	7,84	37,02
93	62.216	Esteróide	14,99	---	14,99	---	3,79	3,79
94	62.424	Esteróide	1,83	---	1,83	---	---	---
95	62.840	Ácido 26-hidroxieacosanóico	5,12	---	5,12	14,46	5,60	20,06
96	63.188	Esteróide	---	---	---	---	1,02	1,02
97	64.760	Esteróide	---	---	---	2,42	1,30	3,72
98	65.901	Esteróide	---	---	---	2,82	1,43	4,25
99	67.392	Ester	---	---	---	---	1,04	1,04
100	68.738	Esteróide	---	---	---	13,82	2,96	16,78
101	69.189	Ácido 28-hidroxiocacosanóico	---	---	---	4,52	---	4,52
Total identificados			251,33	63,06	314,39	434,46	302,26	732,72
Total não identificados			7,66	5,50	13,16	19,65	73,74	93,39

Verificou-se entre os compostos químicos identificados e os não identificados, dos extratos das polpas revertidas fornecidas pelo estágio Z/E, um aumento de 57% e 86%, respectivamente. Este comportamento sugere que o processo de reversão formou compostos na polpa revertida que permitiram a extração dos mesmos (Tabela 11).

A análise por CG-EM dos extratos das polpas do estágio de ozonólise com extração alcalina (Z/E) permitiu a identificação de compostos furânicos e de ácidos carboxílicos de pequena massa molar que podem estar relacionados com a reversão de alvura. Observou-se que o ácido 2-furanocarboxílico foi formado em menor quantidade (102,69 mg / Kg de polpa a.s.) em relação ao estágio de pré-O₂ (47,18 mg / Kg de polpa a.s.) nas polpas revertidas (Tabela 5 e 11). Como constado anteriormente, este ácido têm uma certa correlação com os ácidos hexenurônicos (AHex's) que também foram reduzido nesta etapa

(77,5%) em relação ao estágio pré-O₂ (Tabela 3). Assim como relatado na seqüência anterior, a formação deste ácido está relacionada com a degradação dos AHex's (TELEMAN *et al.*, 1996; COSTA *et al.*, 2001).

A presença destes compostos ao final do branqueamento pode levar a problemas com a reversão de alvura.

Os ácidos 4-metil-3-metoxibenzóico, 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico foram identificados no extrato da polpa revertida obtida no estágio, eles são derivados da lignina residual. A quantidade de cromóforos (NK= 2,9) confirmou a presença de uma considerável quantidade de lignina residual na polpa do estágio Z/E.

No estágio Z/E, acredita-se que a maior contribuição em relação ao processo de amarelecimento da polpa foi da lignina residual, mas a presença de possíveis derivados de carboidratos como furanos e ácidos carboxílicos podem influenciar no processo de reversão de alvura.

A polpa celulósica no estágio Z/E ainda apresentou uma coloração escura (alvura: 72,9% ISO). Esta polpa seguira para os próximos estágios de branqueamento. Devido a este fato, este estágio não foi relevante o estudo da reversão de alvura nesta etapa.

Tabela 12: Constituintes químicos identificados (mg de composto/ kg de polpa seca) nos extratos em DCM e AcOEt obtidos das polpas pelo estágio de dioxidação (D) da seqüência OZ/EDP

Pico	TR min.	Composto	D			D revertido		
			DCM mg/Kg	AcOEt mg/Kg	Total mg/Kg	DCM mg/kg	AcOEt mg/Kg	Total mg/Kg
1	7.958	Ácido 2-furanocarboxílico	---	---	---	1,26	1,98	3,24
2	8.959	Ácido 2-hidroxiopropanóico	---	0,60	0,60	0,37	2,57	2,94
3	11.535	Diidroxiacetona	---	0,33	0,33	---	---	---
4	12.457	Dietilenoglicol	---	2,85	2,85	0,21	0,38	0,59
5	12.910	Ácido octanóico	---	---	---	0,38	---	0,38
6	14.201	Glicerol	19,98	80,18	100,16	1,57	9,49	11,06
7	14.614	Ácido butanodióico (ác. Succinico)	---	---	---	0,13	3,59	3,72
8	15.137	Ácido pirotartático	---	---	---	---	0,30	0,30
9	15.883	Ácido 2,3-diidroxiopropanóico	---	---	---	---	2,26	2,26
10	16.246	Ácido nonanóico	0,28	---	0,28	0,78	---	0,78
11	17.709	Ácido pentanodióico	---	---	---	---	0,31	0,31
12	19.454	Ácido decanóico	0,46	---	0,46	0,66	0,22	0,88
13	21.186	Ácido piroglutâmico	---	---	---	---	1,22	1,22
14	23.646	Ácido 2-hidroxi-pentanodióico	---	---	---	---	0,55	0,55
15	25.447	Ácido dodecanóico	0,62	---	0,62	0,92	---	0,92

16	26.686	Ácido octanodióico	---	---	---	1,09	0,78	1,87
17	28.066	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	---	---	---	0,33	0,33
18	28.220	Ácido tridecanóico	---	---	---	0,34	---	0,34
19	28.429	Ácido 4-hidroxi- 3-metoxibenzóico	---	---	---	---	2,28	2,28
20	28.846	Tetradecan-1-ol	---	---	---	0,25	---	0,25
21	29.028	Composto aromático	---	1,12	1,12	---	1,58	1,58
22	29.495	Ácido nonanodióico (ác. azelaico)	---	1,57	1,57	7,21	4,22	11,43
23	29.669	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	---	---	---	0,47	0,47
24	29.951	Ácido glucônico	---	---	---	---	0,35	0,35
25	29.785	Hidrocarboneto	---	---	---	0,11	---	0,11
26	30.200	Ácido miristoléico	0,59	---	0,59	1,59	0,35	1,94
27	30.939	Ácido tetradecanóico	3,75	1,66	5,41	6,14	2,26	8,40
28	31.389	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	---	---	---	0,84	0,84
29	31.774	Ácido pentadecenóico	---	---	---	0,43	---	0,43
30	31.930	Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico	---	---	---	---	1,92	1,92
31	32.337	N,N-dimetilpentadecilamina	---	---	---	1,10	---	1,10
32	33.007	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	---	---	---	0,90	0,90
33	33.456	Ácido pentadecanóico	2,68	1,58	4,26	4,59	1,79	6,38
34	33.999	Hexadecan-1-ol	2,03	0,81	2,84	2,87	1,26	4,13
35	34.964	Hidrocarboneto	---	---	---	0,31	---	0,31
36	35.205	Ácido palmitoleico	6,64	1,19	7,83	12,75	4,67	17,42
37	36.004	Ácido palmítico	6,27	6,09	12,36	18,99	9,04	28,03
38	37.462	Ácido heptadecenóico	0,87	---	0,87	2,10	0,51	2,61
39	38.179	Ácido heptadecanóico	0,66	0,81	1,47	1,54	0,76	2,30
40	38.742	Octadecan-1-ol	1,98	0,73	2,71	4,78	3,00	7,78
41	39.510	Ácido linoléico	---	---	---	1,32	---	1,32
42	39.761	Ácido octadecenóico	---	---	---	9,11	---	9,11
43	39.974	Ácido octadec-9-enóico	4,52	1,09	5,61	0,26	4,01	4,27
44	40.473	Ácido octadecanóico	3,64	2,35	5,99	6,89	4,63	11,52
45	41.711	Hidrocarboneto	---	---	---	0,08	0,09	0,17
46	42.125	Hidrocarboneto	---	---	---	---	0,08	0,08
47	42.546	Ácido nonadecanóico	0,61	---	0,61	1,38	0,48	1,86
48	42.825	Ácido diidroabietico	---	---	---	0,29	---	0,29
49	42.968	Icosan-1-ol	---	---	---	0,43	0,34	0,77
50	43.431	Ácido icosan-11,14-dienóico	---	---	---	0,31	---	0,31
51	44.661	Ácido icosanóico	2,79	0,93	3,72	5,86	2,16	8,02
52	45.048	Hidrocarboneto	1,93	---	1,93	2,75	---	2,75
53	46.690	Ácido henicosanóico	4,95	1,89	6,84	9,87	3,63	13,50
54	46.989	Docosan-1-ol	0,33	0,24	0,57	1,08	0,35	1,43
55	47.950	Ácido docosenóico	---	---	---	0,37	0,41	0,78
56	48.648	Ácido docosanóico	8,08	2,36	10,44	15,45	6,67	22,12
57	49.035	Hidrocarboneto	---	---	---	0,09	---	0,09
58	49.718	Hidrocarboneto	---	---	---	0,44	0,10	0,54
59	50.513	Ácido tricosanóico	8,84	2,73	11,57	17,14	7,50	24,64
60	50.748	Tetracosan-1-ol	0,99	0,40	1,39	2,53	0,60	3,13
61	51.067	Silicone	---	---	---	---	0,10	0,10
62	51.517	Ácido 2-hidroxidocosanóico	---	---	---	1,86	---	1,86
63	51.567	Hidrocarboneto	---	---	---	0,38	---	0,38
64	51.701	Esqualeno	---	---	---	0,93	0,15	1,08
65	52.368	Ácido tetracosanóico	14,22	3,75	17,97	24,85	12,63	37,48
66	52.520	Pentacosan-1-ol	---	---	---	0,40	---	0,40
67	52.628	Composto aromático	---	---	---	2,03	---	2,03

68	53.238	Ácido 2-hidroxitricosanóico	---	---	---	1,17	0,32	1,49
69	53.334	Hidrocarboneto	---	---	---	0,58	0,16	0,74
70	53.628	Silicone	---	---	---	---	0,20	0,20
71	53.993	Ácido pentacosanóico	4,75	1,41	6,16	10,45	4,14	14,59
72	54.231	Hexacosan-1-ol	0,87	0,26	1,13	2,61	0,54	3,15
73	54.760	Ácido 22-hidroxicocosanóico	0,75	0,89	1,64	2,61	0,64	3,25
74	54.915	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	0,51	0,22	0,73	2,86	0,78	3,64
75	55.295	Esteróide	---	---	---	---	0,72	0,72
76	55.779	Ácido hexacosanóico	14,25	3,05	17,30	25,41	12,46	37,87
77	56.083	Estigmasta-3,5-dieno	1,45	---	1,45	3,51	1,57	5,08
78	56.217	Esteróide	0,46	---	0,46	1,61	---	1,61
79	56.379	Ácido 23-hidroxitricosanóico	---	---	---	1,25	---	1,25
80	56.530	Ácido 2-hidroxi-pentacosanóico	---	---	---	1,38	---	1,38
81	56.914	Esteróide	---	---	---	2,07	---	2,07
82	57.120	Ácido hecosan-9-enóico	---	---	---	1,24	---	1,24
83	57.292	Ácido heptacosanóico	0,92	---	0,92	2,91	0,81	3,72
84	57.448	Colestano-3 β ,5 α -diol	1,40	0,70	2,10	3,82	1,47	5,29
85	57.593	Octacosan-1-ol	1,03	0,43	1,46	2,91	---	2,91
86	58.275	Ácido 24-hidroxitetracosanóico	3,96	1,13	5,09	10,29	2,89	13,18
87	58.576	Silicone	---	---	---	---	0,75	0,75
88	58.832	Esteróide	1,52	---	1,52	3,08	0,67	3,75
89	59.362	Ácido octacosanóico	4,66	0,89	5,55	10,68	3,23	13,91
90	60.320	Ácido 25-hidroxi-pentacosanóico	---	---	---	1,47	---	1,47
91	61.139	Esteróide	---	---	---	2,55	0,97	3,52
92	61.433	Ester	0,37	---	0,37	---	---	---
93	61.584	β -Sitosterol	2,11	0,37	2,48	5,00	1,93	6,93
94	62.145	β -Sitostanol	9,4	1,41	10,81	24,09	5,66	29,75
95	62.311	Esteróide	6,32	---	6,32	13,26	2,56	15,82
96	62.849	Ácido 26-hidroxiexacosanóico	3,53	0,87	4,40	10,86	2,49	13,35
97	64.816	Esteróide	---	---	---	6,27	---	6,27
98	65.258	Esteróide	1,57	---	1,57	4,94	1,81	6,75
99	65.930	Esteróide	---	---	---	3,19	---	3,19
100	67.322	Ester	---	---	---	4,61	---	4,61
101	68.249	Ester	---	---	---	1,61	---	1,61
102	68.793	Esteróide	---	---	---	10,52	---	10,52
103	69.199	Ácido 28-hidroxi-octacosanóico	---	---	---	3,12	---	3,12
Total identificados			157,54	126,89	284,43	361,66	154,67	516,33
Total não identificados			5,02	46,13	51,15	17,98	31,73	49,71

O total de compostos identificados no extrato da polpa revertida do estágio D (Tabela 12) mostrou um aumento de 45%, já os compostos não identificados praticamente não variou. A reversão neste caso, como em etapas anteriores promoveu a formação de compostos que foram extraídos no extrato da polpa revertida.

O estágio de dioxidação (D) apresentou uma quantidade de cromóforos pequena (NP: 0,5), indicando neste estágio a quantidade de lignina foi muito pouca. A identificação dos ácidos 4-hidroxi-3-metoxibenzóico (2,28 mg do composto/ kg de polpa seca) e 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico (1,92 mg do

composto/ kg de polpa seca) derivados da lignina, confirmam a presença de lignina residual na polpa.

O ácido 2-furanocarboxílico foi formado neste estágio de branqueamento em quantidades menores que o estágio anterior (3,24 mg do composto/ kg de polpa seca), e foi identificado somente no extrato da polpa revertida (Tabela 12). Conforme descrito na seqüência anterior, os compostos furânicos podem se polimerizar e formar compostos coloridos. Os ácidos carboxílicos de pequena massa molar também foram identificados (Tabela 12). Estes compostos possivelmente influenciam na reversão de alvura.

Neste estágio de branqueamento foi importante observar quais os compostos que foram formadores de cor e que ainda são formados na polpa celulósica, pois a alvura desta etapa foi considerada alta (alvura 88,0% ISO).

Os derivados da lignina somaram um total de 4,2 mg por kg de polpa seca, esses resultados mostraram que a lignina residual contribuiu na formação de cor. Uma outra possível contribuição foi a dos compostos derivados de carboidratos como furânicos e ácidos carboxílicos de pequena massa molar.

Tabela 13: Constituintes químicos identificados (mg de composto/ kg de polpa seca) nos extratos em DCM e AcOEt obtidos das polpas pelo estágio de peroxidação “P” da seqüência OZ/EDP

Pico	TR	Composto	P			P revertido		
			DCM mg/Kg	AcOEt mg/Kg	Total mg/Kg	DCM mg/Kg	AcOEt mg/Kg	Total mg/Kg
1	7.930	Ácido 2-furanocarboxílico	---	---	---	---	0,42	0,42
2	8.962	Ácido 2-hidroxipropanóico	---	0,57	0,57	0,16	1,94	2,10
3	12.917	Ácido octanóico	---	---	---	0,11	---	0,11
4	12.432	Dietilenoglicol	---	1,2	1,20	---	0,23	0,23
5	14.214	Glicerol	21,86	10,94	32,80	1,23	5,17	6,40
6	14.625	Ácido butanodióico	---	0,29	0,29	0,06	1,11	1,17
7	14.786	Composto aromático	---	0,16	0,16	---	---	---
8	15.897	Ácido 2,3-diidroxipropanóico	---	---	---	---	0,89	0,89
9	15.918	Composto aromático	0,45	---	0,45	---	---	---
10	16.256	Ácido nonanóico	0,22	---	0,22	0,28	---	0,28
11	17.846	Diidroxiacetona	1,17	---	1,17	---	---	---
12	19.420	Ácido 3-hidroxibutanodióico	---	---	---	---	1,45	1,45
13	19.469	Ácido decanóico	0,32	---	0,32	0,30	---	0,30
14	21.224	Ester	---	---	---	---	0,41	0,41
15	23.628	Ácido pentanodióico	---	---	---	---	0,14	0,14
16	23.953	Ácido heptanodióico	---	---	---	---	0,16	0,16
17	25.471	Ácido dodecanóico	0,48	0,17	0,65	0,42	0,22	0,64
18	26.709	Ácido octanodióico	0,42	0,17	0,59	0,46	0,42	0,88
19	27.433	Açúcar	---	---	---	---	0,09	0,09
20	27.801	Composto aromático	---	0,83	0,83	---	---	---

21	28.049	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	---	---	---	0,16	0,16
22	28.246	Ácido tridecanóico	0,24	---	0,24	0,19	---	0,19
23	28.435	Ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico	0,26	---	0,26	---	0,49	0,49
24	28.872	Tetradecan-1-ol	---	---	---	0,10	---	0,10
25	29.031	2-hidroxi-5-metilacetofenona	---	0,59	0,59	---	---	---
26	29.315	Composto aromático	---	---	---	---	0,67	0,67
27	29.487	Ácido nonanodióico (ác. azeláico)	2,77	0,62	3,39	1,84	1,18	3,02
28	30.218	Ácido tetradecenóico	0,73	---	0,73	0,68	0,25	0,93
29	30.974	Ácido tetradecanóico	3,57	1,28	4,85	3,53	1,96	5,49
30	31.383	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	---	---	---	0,57	0,57
31	31.814	Ácido pentadecenóico	0,24	---	0,24	0,21	---	0,21
32	32.054	Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico	---	---	---	---	0,62	0,62
33	32.833	Hidrocarboneto	---	---	---	0,08	---	0,08
34	33.002	Açúcar (derivado da piranose ou hexose)	---	---	---	---	0,60	0,60
35	33.507	Ácido pentadecanóico	2,93	1,20	4,13	2,97	1,56	4,53
36	34.036	Hexadecan-1-ol	1,88	0,66	2,54	1,40	0,49	1,89
37	34.179	Hidrocarboneto	---	---	---	0,07	---	0,07
38	35.017	Hidrocarboneto	0,23	---	0,23	---	---	---
39	35.253	Ácido palmitoleico	7,87	1,60	9,47	7,47	3,39	10,86
40	36.081	Ácido palmítico	12,57	4,92	17,49	13,5	7,99	21,49
41	36.657	Ácido heptadecenóico	---	---	---	0,34	---	0,34
42	37.519	Ácido heptadecenóico	1,21	---	1,21	1,22	0,49	1,71
43	38.242	Ácido heptadecanóico	0,94	0,59	1,53	1,09	0,63	1,72
44	38.772	Octadecan-1-ol	1,38	0,61	1,99	2,52	1,17	3,69
45	39.233	Ácido linoléico	2,77	---	2,77	0,56	---	0,56
46	39.887	Ácido octadec-9-enóico	5,71	1,15	6,86	7,82	3,66	11,48
47	39.949	Ácido octadecenóico	0,61	---	0,61	---	0,25	0,25
48	40.569	Ácido octadecanóico	4,44	1,73	6,17	6,39	3,18	9,57
49	40.744	Hidrocarboneto	0,05	0,05	0,10	0,37	---	0,37
50	42.612	Ácido nonadecanóico	0,72	---	0,72	0,78	0,35	1,13
51	43.031	Icosan-1-ol	0,18	---	0,18	0,25	0,14	0,39
52	43.496	Ácido icosa-11,14-dienóico	---	---	---	0,32	---	0,32
53	44.724	Ácido icosanóico	2,69	0,84	3,53	2,91	1,32	4,23
54	45.136	Hidrocarboneto	2,75	0,39	3,14	2,20	---	2,20
55	46.737	Ácido henicosanóico	4,26	1,52	5,78	4,49	2,24	6,73
56	47.052	Docosan-1-ol	0,48	0,16	0,64	0,61	0,15	0,76
57	47.896	Monopalmitina	0,50	---	0,50	0,59	---	0,59
58	48.021	Ácido docosenóico	0,33	---	0,33	0,37	0,21	0,58
59	48.689	Ácido docosanóico	6,89	2,06	8,95	7,27	4,08	11,35
60	48.929	Tricosan-1-ol	---	---	---	0,22	---	0,22
61	49.094	Hidrocarboneto	---	---	---	0,07	---	0,07
62	49.785	Hidrocarboneto	---	---	---	0,23	---	0,23
63	50.552	Ácido tricosanóico	7,79	2,38	10,17	8,37	4,54	12,91
64	50.806	Tetracosan-1-ol	1,19	0,32	1,51	1,4	0,23	1,63
65	51.050	Silicone	---	---	---	---	0,06	0,06
66	51.511	Ácido 2-hidroxidocosanóico	---	0,26	0,26	---	0,43	0,43
67	51.632	Hidrocarboneto	0,19	---	0,19	0,33	---	0,33
68	51.772	Esqualeno	0,21	---	0,21	0,60	---	0,60
69	52.402	Ácido tetracosanóico	11,78	3,25	15,03	11,54	7,97	19,51
70	52.569	Pentacosan-1-ol	0,17	---	0,17	0,23	---	0,23
71	53.257	Ácido 2-hidroxitricosanóico	---	---	---	---	0,36	0,36
72	53.400	Hidrocarboneto	0,17	---	0,17	0,60	---	0,60

73	53.628	Silicone	---	---	---	---	0,12	0,12
74	54.038	Ácido pentacosanóico	4,05	1,26	5,31	4,93	2,53	7,46
75	54.283	Hexacosan-1-ol	1,12	0,25	1,37	1,31	0,24	1,55
76	54.811	Ácido 22-hidroxidocosanóico	0,76	0,68	1,44	0,99	0,47	1,46
77	54.966	Ácido 2-hidroxitetraacosanóico	0,82	0,30	1,12	---	0,62	0,62
78	55.111	Hidrocarboneto	0,18	0,05	0,23	0,85	---	0,85
79	55.342	Esteróide	0,8	0,43	1,23	1,07	---	1,07
80	55.811	Ácido hexacosanóico	11,2	3,03	14,23	12,24	8,05	20,29
81	56.042	Esteróide	---	0,42	0,42	---	---	---
82	56.147	Estigmasta-3,5-dieno	1,30	---	1,30	0,96	0,55	1,51
83	56.297	Esteróide	0,45	---	0,45	---	---	---
84	56.401	Ácido 23-hidroxitricosanóico	---	---	---	---	0,16	0,16
85	56.551	Ácido 2-hidroxipentacosanóico	---	---	---	---	0,23	0,23
86	56.791	Hidrocarboneto	---	---	---	0,76	---	0,76
87	57.188	Ester	0,37	---	---	0,64	0,21	0,85
88	57.361	Ácido heptacosanóico	0,99	---	0,99	1,14	0,56	1,70
89	57.521	Colestano-3 β ,5 α -diol	1,79	0,50	2,29	1,94	0,91	2,85
90	57.656	Octacosan-1-ol	1,17	0,35	1,52	1,35	0,36	1,71
91	58.287	Ácido 24-hidroxitetraacosanóico	3,29	1,13	4,42	3,14	3,03	6,17
92	58.661	Hidrocarboneto	---	---	---	0,72	---	0,72
93	58.906	Esteróide	0,85	0,28	1,13	0,99	0,32	1,31
94	59.407	Ácido octacosanóico	3,98	1,02	5,00	4,42	2,7	7,12
95	60.374	Ácido 25-hidroxipentacosanóico	---	---	---	0,34	0,32	0,66
96	60.910	Hidrocarboneto	---	---	---	0,27	---	0,27
97	61.261	Esteróide	---	---	---	1,02	---	1,02
98	61.478	Ester	0,40	---	0,40	0,73	0,24	0,97
99	61.662	β -Sitosterol	2,85	0,53	3,38	2,5	1,21	3,71
100	62.118	β -Sitostanol	9,22	2,33	11,55	8,56	1,81	10,37
101	62.387	Estigmasta-3,5-dien-7-ona	3,53	0,71	4,24	2,92	0,6	3,52
102	62.829	Ácido 26-hidroexacosanóico	3,43	0,89	4,32	2,38	2,82	5,20
Total identificados			168,17	54,98	223,15	155,60	92,37	207,97
Total não identificados			17,52	24,39	41,91	16,01	12,30	28,31

O teor de compostos identificados nos extratos das polpas obtidas estágio pelo estágio de peroxidação (P) mostrou que ocorreu uma pequena redução entre os compostos identificados (6,8%) e uma redução de 32,2% para os compostos não identificados (Tabela 13). Esses resultados indicam que possivelmente a reversão promoveu uma degradação ou polimerização dos compostos.

A peroxidação (P), último estágio de branqueamento desta seqüência, foi de grande importância em relação à reversão de alvura, pois após esse estágio a polpa celulósica é comercializada.

A lignina residual na polpa desse estágio foi muito pequena (NP: 0,3). Entretanto, foram identificados compostos como: o ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico, ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico e o 2-hidroxi-5-metilacetofenona, além de compostos que foram classificados como

aromáticos (identificação parcial), que são possíveis derivados da lignina residual. A teor total desses compostos foi de 3,14 mg por kg de polpa seca (Tabela 13). O composto 2-hidroxi-5-metilacetofenona possivelmente foi formado a partir da oxidação da lignina, no processo de branqueamento.

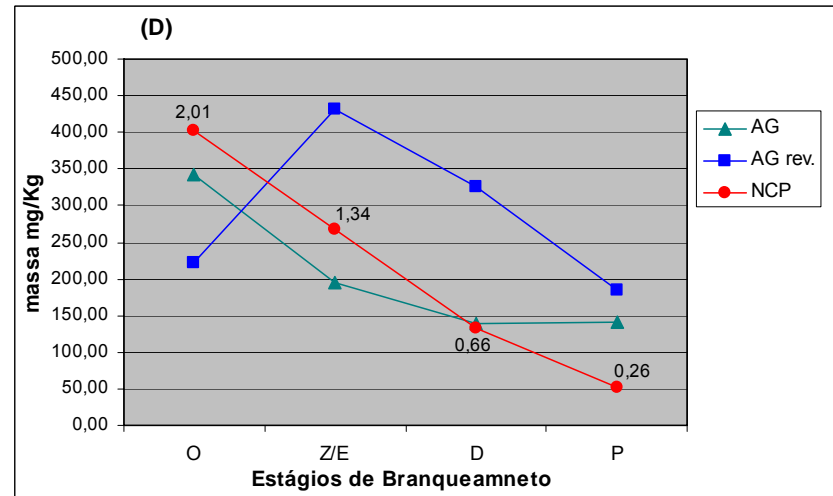
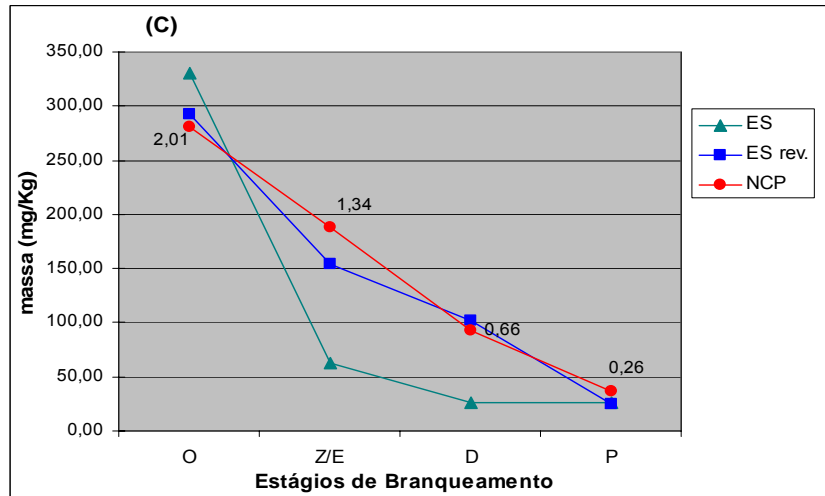
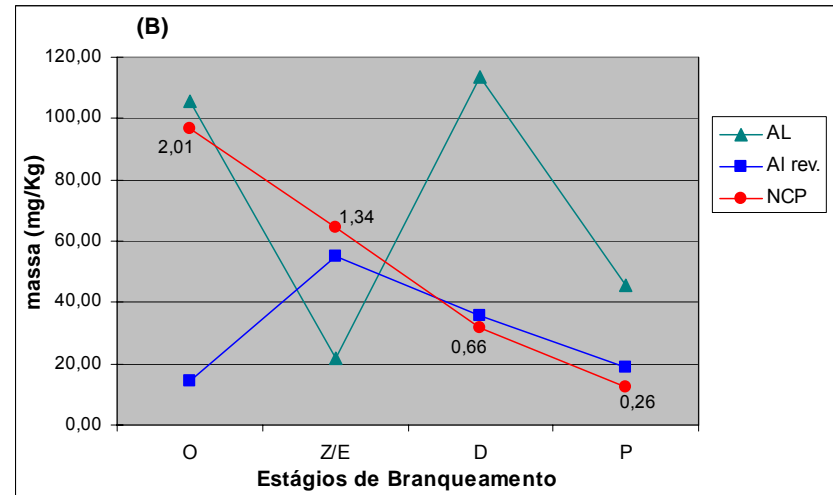
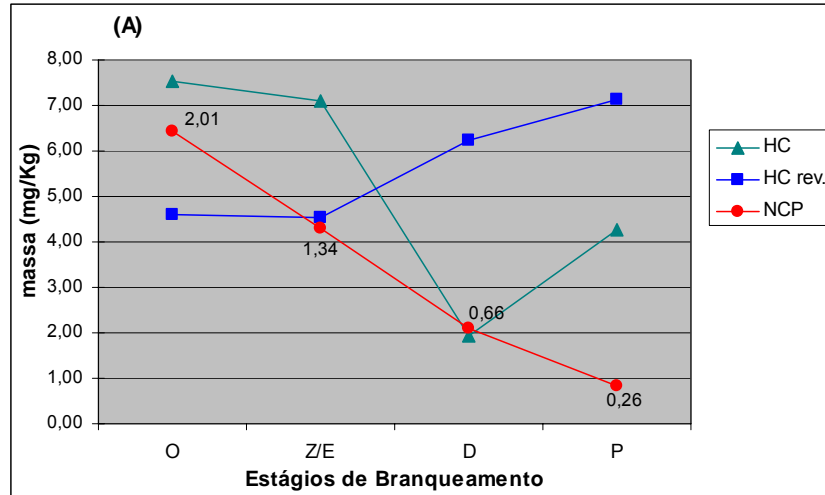
O ácido 2-furanocarboxílico foi formado em pequenas quantidades nesta etapa (0,42 mg de composto /kg de polpa seca). Acredita-se que este ácido está diretamente relacionado com a degradação dos ácidos hexenurônicos pelo processo de reversão de alvura (TELEMAN *et al.*, 1996; COSTA *et al.*, 2001). Nesta etapa os AHex's foram quantificado em baixa quantidade (2,4 mmol/kg) (Tabela 3).

Os ácidos carboxílicos de pequena massa molar, possíveis derivados dos carboidratos, foram formados na polpa do estágio (P) e em todos outros estágios. Alguns autores relatam que esses ácidos estão relacionados com a reversão de alvura (GELLERSTED E DAHLMAN, 2003).

A quantidade de compostos extraídos e identificados, que possivelmente estão relacionados com a formação de cor foi pequena (6,14 mg / kg de polpa seca), sendo eles insuficientes para explicar completamente a reversão de alvura. Certamente uma grande parte do amarelecimento esteve destinada a compostos que possivelmente foram oxidados e estiveram presos às cadeias de carboidratos ou polimerizados, conseqüentemente não foram possíveis de serem extraídos.

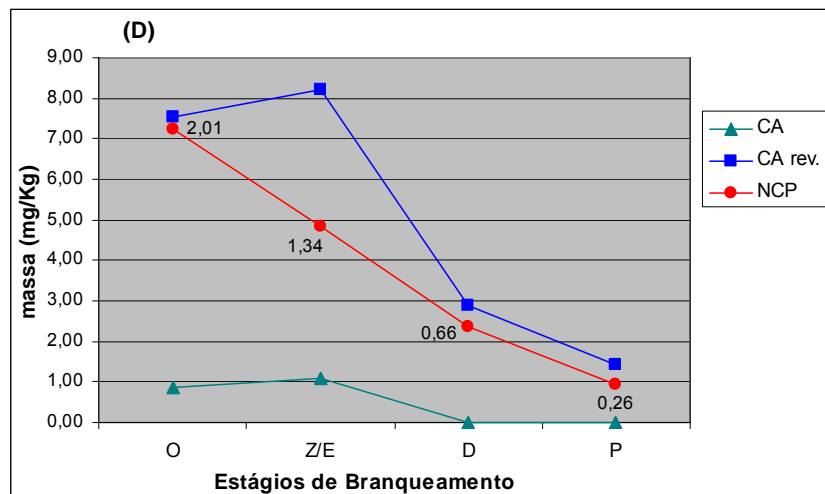
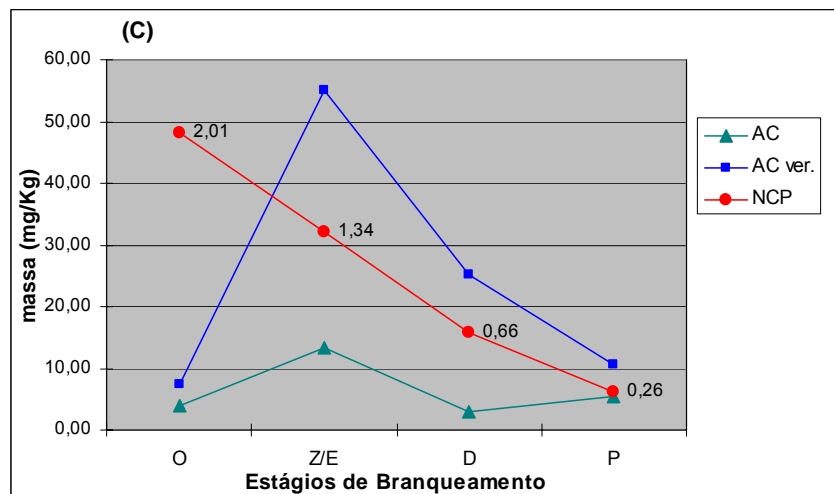
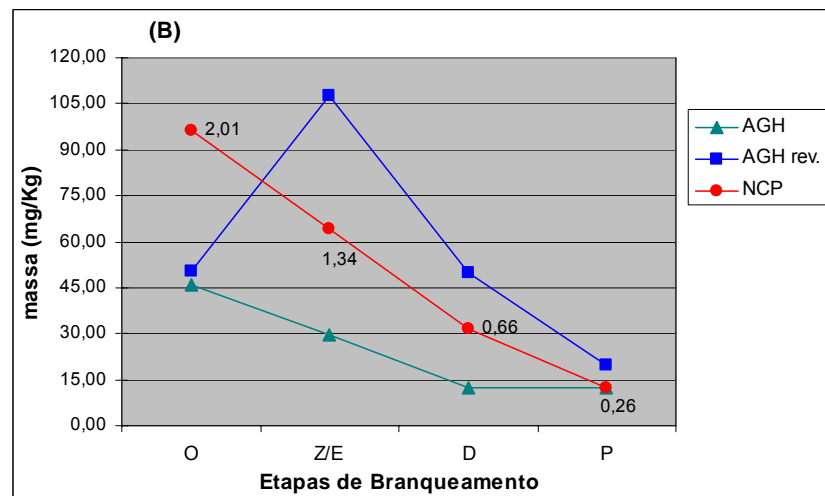
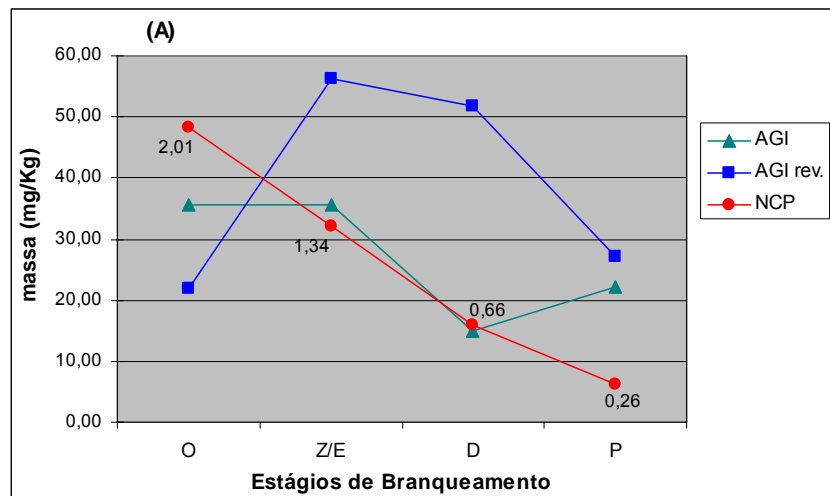
Após a identificação dos compostos químicos dos extratos das polpas obtidas pela seqüência OZ/EDP, os mesmos foram agrupados de acordo com a classe química a que pertencem, conforme mostrado nas Figuras 33, 34, e 35.

Os compostos foram agrupados em ácidos graxos, ácidos carboxílicos de pequena massa molar, carboidratos, aromáticos, álcoois, esteróides e hidrocarbonetos. Os ácidos graxos foram subdivididos em insaturados e hidroxilados. Os compostos furanos e os não identificados foram agrupados separadamente.



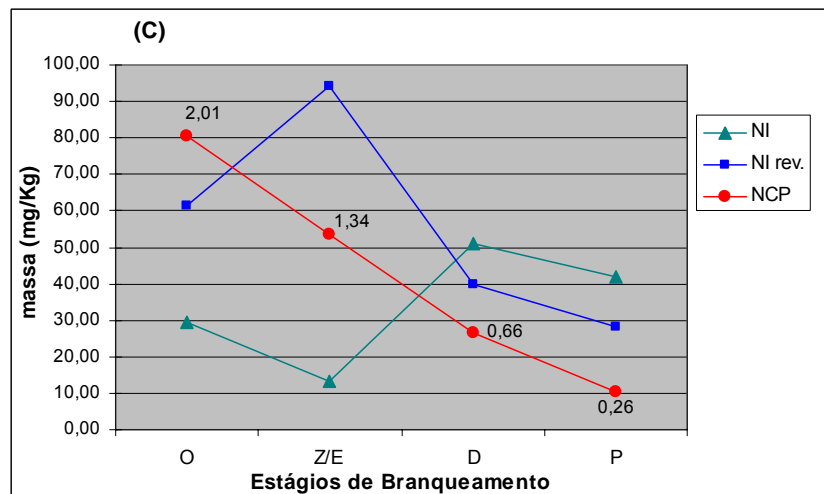
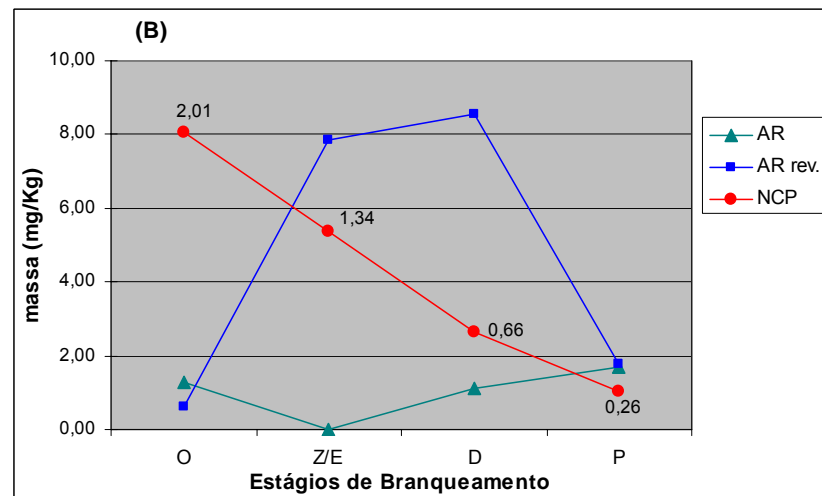
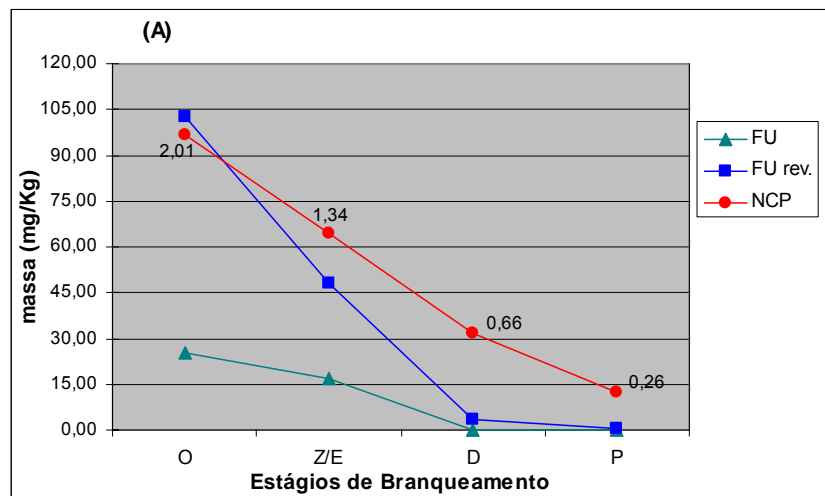
HC rev.: hidrocarbonetos revertido; AL rev.: álcoois revertido ES rev.: esteróides revertido AG rev.: ácidos graxos revertido

Figura 33: Teor de compostos por classe química antes e após a reversão: (A) Hidrocarbonetos; (B) Álcoois; (C) Esteróides; (D) Ácidos graxos.



AGI rev. : ác. graxo insaturado revertido; **AGH rev.:** ác. graxo hidrolisado revertido; **AC rev.:** ác. carboxílicos de peq. massa molar; **CA rev.:** carboidratos revertido

Figura 34: Teor de compostos por classe química antes e após a reversão: (A) Ácidos graxos insaturados; (B) Ácidos graxos hidrolisados; (C) Ácidos carboxílicos de pequena massa molar; (D) Carboidratos.



FU rev.: furanos revertido; AR rev.: aromáticos revertido NI rev.: compostos não identificados revertido

Figura 35: Teor de compostos por classe química antes e após a reversão: (A) Compostos furânicos; (B) Compostos aromáticos hidrolisados; (C) Compostos não identificados.

Em geral, os hidrocarbonetos foram identificados parcialmente e apresentaram-se em pequena quantidade. Os hidrocarbonetos são compostos que não estão relacionados à formação de cor, pois não têm grupos cromóforos em sua estrutura química.

Os álcoois, conforme relatado anteriormente, apresentam fragmentos característicos para sua identificação. Podem-se destacar os picos m/z (M-15) intenso e o pico base o m/z 75 $[(CH_3)_2SiOH]^+$ (SILVERSTEIN, 2002; CRUZ, 2004).

A Figura 33A mostrou que em geral os álcoois foram identificados em maiores quantidades no extrato não revertido, com exceção do estágio Z/E. Essa verificação evidencia que o processo de reversão de alvura tenha ocasionado degradação por oxidação dos mesmos.

Entre o esteróides somente os compostos estigmasta-3,5-dieno, colestano-3 β ,5 α -diol, β -sitosterol e o β -sitostanol foram identificados completamente, por comparação com dados da literatura (CRUZ, 2004).

Observou-se que em geral os esteróides apresentaram um maior teor nos extratos das polpas revertidas, com exceção para o estágio pré-O₂ (Figura 33C). Ao final do branqueamento a quantidade dos mesmos foi praticamente igual em relação aos extratos das polpas revertidas e não revertidas, portanto pouco se concluiu a respeito da influência dos esteróides na formação de cor.

Os ácidos graxos representam a maior parte dos compostos identificados, cerca de 60% do total. Além dos ácidos graxos saturados e insaturados, foram identificados vários ácidos graxos α e ω hidroxilados.

Os ácidos graxos insaturados estiveram presentes em maior quantidade no extrato da polpa revertida fornecida pelo estágio final de peroxidação (P) e em todos outros estágios de branqueamento, com exceção do estágio pré-O₂ (Figura 35A).

Os ácidos graxos hidroxilados apresentaram o mesmo comportamento dos ácidos insaturados, sendo identificados em maior quantidade no extrato da polpa revertida (Figura 35B). Apesar deste comportamento, acredita-se que esses ácidos tem pouca influência na reversão de alvura.

Alguns pesquisadores em seus estudos relatam que os ácidos carboxílicos de pequena massa molar que possivelmente são derivados dos

carboidratos estão relacionados com o processo de reversão de alvura (GELLERSTED E DAHLMAN, 2003). Esses ácidos também foram encontrados em neste estudo, observa-se na Figura 34C que ele foram maiores nos extratos de popas revertidas, sugerindo que o processo de reversão de alvura tenha promovido a formação dos mesmos.

Ao final do branqueamento os carboidratos foram identificados em baixo teor (1,5 mg / kg de polpa seca). Verificou-se que a maioria deles eram derivados de piranose ou hexose, e que a quantidade dos mesmos esteve maior para o extrato revertido (Figura 34D). Este comportamento possivelmente se explica pela quebra da cadeia de carboidratos pela ação do calor (teste de reversão de alvura) em fragmentos que foram extraídos e identificados no extrato revertido.

Esses resultados não mostraram uma relação direta dos carboidratos com o amarelecimento, todavia, sugeriu a presença de carboidratos oxidados que estavam ligados às cadeias de carboidratos ou polimerizados.

Os compostos furânicos foram formados em todos os estágios de branqueamento, sendo que os extratos revertidos estiveram em maior quantidade (Figura 35A). Esses compostos podem se polimerizar e dar origem à formação de cor (RICE E DYER, 1975). Entretanto, ao final do branqueamento o teor deles foi muito baixo (0,42 mg de composto /kg de polpa seca), o que reduz a possível influência dos mesmos na reversão de alvura.

Apesar deles terem sido extraídos em pequena quantidade, acredita-se que muitos compostos furânicos originados da cadeia dos carboidratos estejam ligados à cadeia de carboidratos ou polimerizados.

Os compostos aromáticos evidenciaram a presença de lignina residual, onde observou-se que sua quantidade esteve maior no extrato revertido, com exceção do estágio pré-O₂ (Figura 35B). Este comportamento certamente pode ser explicado devido à quebra da lignina em unidades menores, que conseqüentemente foram extraídas.

Os compostos aromáticos ao final do branqueamento desta seqüência foram quantificados em baixo teor (3,14 mg/ kg de polpa seca), sendo identificados os compostos ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico, ácido 4-hidroxi-3,5-metoxibenzóico e 2-hidroxi-5-metilacetofenona, que confirmam a presença de lignina residual na polpa e conseqüentemente sua influência no

amarelecimento da polpa celulósica. As estruturas químicas dos compostos aromáticos identificados no extrato das polpas celulósicas obtidas pelo estágio final P da seqüência OZ/EDP estão mostrados na Figura 36.

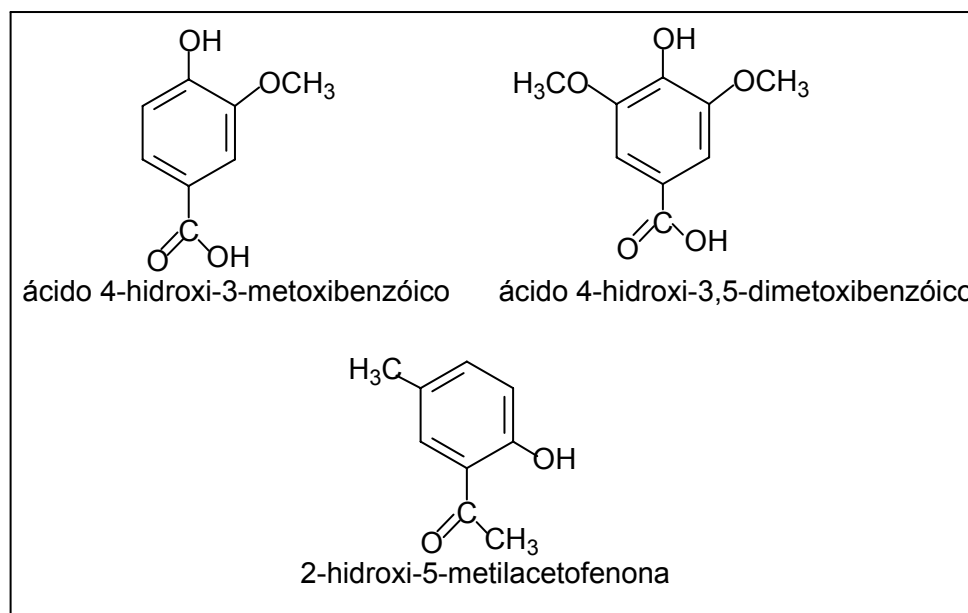


Figura 36: Compostos aromáticos identificados no extrato das polpas fornecidas pelo estágio final P da seqüência OZ/EDP.

A Figura 35C mostra o teor de compostos que não foram possíveis de serem identificados. Ao analisar as quantidades dos mesmos nos extratos das polpas revertidas e não revertidas ao longo dos estágios de branqueamento, não se observa uma correlação com o processo de reversão da polpa celulósica.

A identificação por CG-EM de alguns compostos possivelmente relacionados ao processo de reversão de alvura. Entretanto, acredita-se que compostos oxidados derivados dos carboidratos e aromáticos derivados da lignina, estejam ligados à cadeia de carboidratos ou polimerizados e portanto não foram extraídos.

4.8.4. ANÁLISE POR PIRÓLISE

De maneira semelhante à seqüência anterior, a técnica de pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG-EM) foi utilizada para identificar outros compostos que estavam relacionados com o processo de reversão de alvura, que não foram identificados por CG-EM.

A identificação da amostras analisadas por pirólise foi realizada de acordo com as fragmentações propostas a partir dos espectros de massas obtidos, em comparação com espectros existentes no banco de dados da biblioteca Wiley 7 do aparelho e com dados da literatura (GONZÁLES-VILA *et al.*, 1997; DEL RIO *et al.*, 2004).

A Tabela 14 mostra os compostos identificados na análise pela técnica de Pi-CG-EM.

Tabela 14: Constituintes químicos identificados na polpa celulósica por Pi-CG-EM do estágio de peroxidação (P) da seqüência OZ/EDP antes e após a reversão

Pico	TR (min.)	Composto	Antes da reversão	Após a reversão	Origem
1	2.992	But-3-en-2-ona	X	X	
2	4.208	Tolueno	X	X	
3	5.782	Prop-2-en-1-ol	X	X	
4	8.867	Propan-2-ol	X	X	
5	9.692	Prop-1-en-1-tiol	X	X	
6	10.819	Ciclopent-2-en-1-ona	X	X	C
7	11.094	2-Metilciclopent-2-en-1-ona	X	X	C
8	11.226	1-Hidroxibutan-2-ona	X	X	
9	12.704	Ácido acético	X	X	
10	12.842	2,3-dimetilciclopent-2-en-1-ona	X	X	C
11	13.166	Furfural	X	X	C
12	13.309	3-Butoxiopropionitrila	X	X	
13	13.953	Ácido fórmico	X	X	
14	14.070	2-Acetilfurano	X	X	C
15	14.417	Derivado da ciclopentanona	X	X	C
16	14.728	Ácido propanóico	X	X	
17	14.873	5-Hidroxiptan-2-ona	X	X	
18	15.515	5-Metilfurfural	X	X	C
19	15.739	Derivado da ciclopentanona	X	X	C
20	16.659	Ácido butanóico	X	X	
21	16.778	Ácido propenóico	X	X	
22	16.867	Derivado da ciclopentanona	X	X	C
23	17.390	2-Hidroximetilfurano	X	X	C
24	17.882	Benzeno-1,3-diol	X	X	L
25	18.482	Derivado da furanona	X	X	C
26	19.206	Derivado da furanona	X	X	C

27	19.559	Derivado da furanona	X	X	C
28	20.014	Derivado da ciclopentanona	X	X	C
29	20.690	2-Hidroxi- 3-metilciclopent-2-en-1-ona	X	X	C
30	21.430	1,4-dimetilpirazolidin-3-ona	X	X	C
31	21.743	Derivado da furanona	X	X	C
32	21.887	3-Etil-2-hidroxiciclopent-2-em-1-ona	X	X	C
33	22.940	Derivado da ciclopentanona	X	X	C
34	23.168	3-Hidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona	X	X	C
35	23.765	<i>o</i> -Cresol	X	X	L
36	23.807	Fenol	X	X	L
37	23.861	Derivado do furano	X	X	C
38	23.991	2,3-diidro-1H-Inden-1-ona	X	X	
39	25.122	2-Etilfenol	X	X	L
40	25.260	<i>m</i> -Cresol	X	X	L
41	25.330	2-Mercaptopropanoato de alila	X	X	
42	26.667	<i>m</i> -Etilfenol	X	X	L
43	27.315	3-Metil-2,4(3H,5H)-Furandiona	X	X	C
44	31.444	5-Hidroximetildiidrofuran-2-ona	X	X	C
45	31.703	5-Hidroximetil-2-furaldeído	X	X	C
46	33.972	4-Metilbenzeno-1,2-diol (metilcatecol)	X	X	L
47	34.203	Ciclohexano-1,4-diona	X	X	
48	34.444	Benzeno-1,2-diol (pirocatecol)	X	X	L
49	35.477	4-Metilbenzeno-1,2-diol (metilcatecol)	X	X	L
50	35.657	<i>p</i> -Hidroxibenzaldeido	X	X	L
51	37.305	Derivado da glicose	X	X	C
52	40.525	Benzeno-1,4-diol (Hidroquinona)	X	X	L
53	52.367	1,6-Anidro- β -D-glicopiranosose (levoglucosano)	X	X	C

C: Carboidratos; L: Lignina residual

Assim como na seqüência OZD_{HT}(PO)D, os resultados da análise por Pi-CG-EM das polpas revertidas e não revertidas obtidas pelo estágio final P da seqüência OZ/EDP mostraram que não existiu diferença entre os compostos identificados. Este comportamento provavelmente ocorreu devido às condições de pirólise. A alta temperatura em que é realizada a técnica promove quebra das moléculas e rearranjo dos compostos formados que em uma amostra revertida não sofrerá diferenças.

Os compostos derivados dos carboidratos constituem a maior parte dos compostos identificados, como era esperado (Tabela 14). Entre esses compostos foram identificados muitos compostos furânicos, que podem polimerizar e formar compostos coloridos (Tabela 14). Contudo, não foi possível afirmar quais compostos já estavam na forma de furanos, pois a pirólise é realizado em alta temperatura. Nessas condições têm-se a quebra da cadeia de carboidratos e formação novos compostos menores como os furanos.

Foram identificados por Pi-CG-EM nas polpas revertidas e não revertidas do estágio P da seqüência OZ/EDP compostos aromáticos derivados da lignina (Tabela 14). Esses compostos foram os mesmos identificados na seqüência OZD_{HT}(PO)D, representados na Figura 26. Esses resultados confirmaram que a lignina residual ela estava ligada a cadeia de carboidratos ou na forma de estrutura grandes que não foram possíveis de extrair.

A identificação dos produtos derivados da lignina residual na polpa do estágio final do branqueamento é suficiente para explicar grande parte da reversão de alvura.

A confirmação dos derivados da lignina residual pela técnica de pirólise acoplada a cromatografia gasosa e a espectroscopia de massa (Pi-CG-EM) foi de grande, pois permitiu confirmar as evidências de que a maior parte da lignina residual não tinha sido extraída. A quantidade de lignina residual encontrada foi suficiente para explicar grande parte do amarelecimento que acontece na polpa celulósica. No entanto, a Pi-CG-EM não permitiu estabelecer a influência dos derivados dos carboidratos na reversão de alvura.

5. CONCLUSÃO

A análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) permitiu a identificação de compostos que possivelmente estão relacionados com o amarelecimento da polpa. Os compostos furânicos foram identificados nos extratos das polpas branqueadas, após cada etapa do branqueamento. Entre os compostos furânicos, o ácido 2-furanocarboxílico foi identificado em maior quantidade. Este ácido é formado pela degradação dos ácidos hexenurônicos (TELEMAN *et al.*, 1996; COSTA *et al.*, 2001). Os resultados mostraram uma correlação do mesmo com os ácidos hexenurônicos, ambos decaíram ao longo do branqueamento. Os compostos furânicos são instáveis e se polimerizam facilmente, dando origem a compostos coloridos (RICE E DYER, 1975).

O ácido 2-furanocarboxílico também foi identificado nos extratos das polpas revertidas obtidas pelos últimos estágios de branqueamento das seqüências OZD_{HT}(PO)D e OZ/EDP. Entretanto, na seqüência OZ/EDP seu teor foi pequeno (0,42 mg/ kg de polpa seca), conseqüentemente sua

contribuição à reversão de alvura foi baixa. Na seqüência OZD_{HT}(PO)D a influência do ácido 2-furanocarboxílico foi maior (2,53 mg/ kg de polpa seca).

Os ácidos carboxílicos de pequena massa molar, possíveis derivados dos carboidratos, também foram identificados ao final do branqueamento das duas seqüências, assim como em outros estudos (GELLERSTEDT E DAHLMAN, 2003). Acredita-se que esses ácidos quando estão associados a outros grupos cromóforos podem originar cor.

Constatou-se a presença de compostos aromáticos derivados da lignina no extrato da polpa revertida obtida pelo estágio final da seqüência OZ/EDP. Entretanto, o teor desses compostos foi de 1,11 mg de composto por kg de polpa seca. Pela pequena quantidade de lignina residual identificada não se pode afirmar que seja a maior responsável pelo processo de reversão de alvura.

A identificação dos compostos por CG-EM não foi suficiente para explicar totalmente o problema de reversão de alvura, o que evidenciou que compostos aromáticos e/ou derivados oxidados dos carboidratos estavam ligados à cadeia de carboidratos ou devido a elevada massa molar não foram extraídos.

A análise pela técnica de pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectroscopia de massas (Pi-CG-EM) confirmou que a maior parte da lignina residual não foi extraída. Os derivados da lignina residual encontrados nas análises de ambas as seqüências foram suficientes para explicar grande parte do amarelecimento que aconteceu na polpa celulósica. No entanto, a Pi-CG-EM não permitiu estabelecer a influência dos derivados dos carboidratos na reversão de alvura.

Este estudo mostrou que a grande parte da reversão de alvura pode ser explicada pela lignina residual ligada à cadeia de carboidratos. O mecanismo de formação de cor pode ser explicado: a) primeiramente pelas carbonilas, iniciadoras do processo; b) formação de radicais das estruturas da lignina; c) formação de grupos cromóforos (DENCE e REEVE, 1996). Esses resultados explicam a eficiência dos estágios com peróxido de hidrogênio, que ao remover as carbonilas (iniciadoras do processo) diminuem o amarelecimento da polpa celulósica.

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram uma pequena influência na reversão de alvura por parte dos compostos derivados de carboidratos. Sendo que os compostos aromáticos, possivelmente derivados da lignina residual são suficientes para explicarem grande parte do amarelecimento da polpa celulósica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, J.R.; AMINI, B. Pulp Bleaching - Principle and Practices. p. 411-442, Editors C.W., 1996.

AZEVEDO, M. B. Determinação dos constituintes químicos responsáveis pela reversão de alvura de polpa Kraft branqueada. 2005 116 f. Tese (Mestrado em Agroquímica) – Departamento de Química. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa- MG.

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

BOMAN, R.; MELLANDER, P.; SOLVEIG, N. Transition metal removal before a (PO) stage in ECF sequences. Tappi International Pulp Bleaching Conference, Washington D.C.: v.1, p. 281-285, 1996.

BUCHERT, J.; TENKANEN, M.; VOURINEN, T.; VIKARI, L. Characterization of uronic acids during Kraft and superbatches pulping. In: International Symposium on Wood and Pulp Chemistry, Montreal. Proc. Montreal: CPPA, p. M3-1 - M3-3, v.9, 1997.

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

BRACELPA – Disponível em <http://www.bracelpa.org.br> acesso em 15 de maio 2005.

CELULOSE ON LINE – Disponível em <http://www.celuloseonline.com.br> acesso em 14 maio 2005.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J.L.; SALLES, D. V.; BRITO, A. C. H. Factors Affecting Kraft Pulp Bleachability with Oxygen Derived Chemicals. In: International Non-Chlorine Bleaching Conference, 1996, Orlando. Anais, Orlando: TAPPI, p.1-201, 1996.

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, 2002. Apostila.

COLODETTE, J. L.; EIRAS, K. M. M., OLIVEIRA, R.; VENTORIM, G. Sustainable Development for the pulp and paper industry, Proc. Eucepa Conference Lisboa, Tecnicelpa, Tomar, Portugal, v. 28, p. 65-73, 2003.

COSTA, M. M.; PIMENTA, D.; COLODETTE, J. L. Processo de branqueamento com estágio de hidrólise ácida a quente (A_{HOT}) para polpa Kraft- O_2 de Eucaliptos ssp, 34° Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, Anais. São Paulo, 2001.

COSTA, M. M.; COLODETTE, J. L. Efeito da composição química da polpa Kraft- O_2 na sua branqueabilidade. 34° Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, Anais. São Paulo, 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.* Cólóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, Anais, Viçosa, 2003.

CHIRAT, C.; LACHENAL, D. (DZ) and (ZD) Bleaching: Fundamentals and Application. Tappi International Pulp Bleaching Conference, Washington D.C., v. 1, p. 197-202, 1996.

CHIRAT, C.; DE LA CHAPELLE, V. Heat and light - Induced brightness reversion of bleached chemical pulps. Journal Pulp Paper Science, v. 25, (6), p. 201, 1999.

CHOUDENS, C.; CHIRAT, C.; ANGELIER, R. Ozone and hydrogen peroxide stages in bleaching sequences at pilot scale. International Pulp Bleaching Conference, Washington D.C.: v.2, p. 547-51, 1996.

CRUZ, M. P. Caracterização de extrato de *Eucalyptus* e depósitos de "Pitch" envolvidos na fabricação de polpa de celulose e papel. 2004. Tese (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG.

DAHLMAN, O. Effects of hardwood xylan dissolution /sorption fibre charge and pulp yield. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO. 2003. Viçosa. Proceedings, Viçosa. Brasil. 2003

D'ALMEIDA, M. L. Celulose e papel. Volume 1: Tecnologia de fabricação de pasta celulósica. São Paulo, 2ª ed. SENAI-IPT, 1988.

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- 245, 2000.

DEL-RÍO, J.; GUTIÉRREZ, A.; HERMANO, M.; LANDÍN, P.; ROMERO, J.; MARTÍNEZ, A. T., Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS. Journal Analytical and Applied Pyrolysis, 2004.

DENCE, C.W.; REEVE, D. Pulping bleaching. Principles and Practice. Atlanta: Tappi Press, p. 868, 1996.

DEVENYNS, J.; CHAUVEIHEID, E. Uronic acid and metals control. In: Internacional Symposium on Wood and Pulping Chemistry, 9, 1997, Montreal. Proc Montreal, CPPA, 1997, p. M5-1 – M5-4.

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: Colóquio Internacional Sobre Celulose Kraft De Eucalipto. 2003. Viçosa. Proceedings, Viçosa. Brasil. 2003

FORSSKAHL, I. Papermaking Science and Technology. Editors J. Gullichsen and H. Paulapuro, Tappi Press, Atlanta, USA. p. 277-350, 2000.

FORSSKAHL, I.; TYLLI, H.; OLKKONEN, C. Participation of carbohydrate-derived chromophores in the yellowing of high-yield and TCF pulps. Journal Of Pulp And Paper Science, 26 (7): p.245-249, Julho 2000.

FOELKEL, C. E. B. Química dos Processos de produção de Celulose -Teoria, Belo Oriente, 1977

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, 503 p., 2003.

GRATZL, J. S. Reactions of polysaccharides and lignins in bleaching with oxygen and related species. In: Oxygen Delignification Symposium, Toronto, Anais, Toronto: Tappi, p.1-21, 1990.

GELLERSTEDT, G.; AL-DAJANI, W. W. On bleachability of Kraft pulps. In: International Symposium On Wood And Pulping Chemistry. Montreal. Anais Montreal, CPPA, p. A1-1, 1997

GELLERSTEDT, G.; DAHLMAN, O. Recent Hypotheses for Brightness Reversion of Hardwood Pulps. Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, Anais, Viçosa, 2003.

GONZÁLEZ-VILA, F. J.; GUTIÉRREZ, A.; MARTIN, F.; VERDEJO, T. Application of analytical pyrolysis to the characterization of *Eucalyptus* extractives and pitch deposits from a pulp mill, *Journal Analytical and Applied Pyrolysis*, p. 501-510, 1997.

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

GRANT, D. W. Analysis and Optimization. In: *Capillary Gas Chromatography*. Series Editors, cap.8, p. 234-226, 1995.

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

GUTIÉRREZ, A.; DEL-RÍO, J. C.; GONZÁLEZ-VILA, F. J.; MARTÍN, F. Analysis of lipophilic extractives from wood and pitch deposits by solid-phase extraction and gas chromatography. *Journal of Chromatography A.*, v. 823 p.449 – 455, 1998.

HANNINEN, E.; PIKKA, O.; VILPPONEN, A. Novidades no branqueamento da polpa, *O Papel*, v. 2, p. 50-56, 1999.

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

JOHNSON, S., EPINEY, M. ; HOMER, G., D/Z or Z/D A Large Step Toward Cost Reduction. *Tappi International Pulp Bleaching Conference*, Washington D.C.: v. 1, p. 433- 38, 1996.

LACHENAL D.; CHIRAT, C.; VIARDIN, M. T. Improvement in the ozone bleaching of Kraft pulps, *Tappi International Pulp Bleaching Conference*, Stockholm, v. 2, p. 33-43, 1991.

LACHENAL, D. ; NGUYEN-THI, N. B. TCF Bleaching - Which Sequence to Choose? Proc. Tappi Pulping Conf. p. 799., 1993.

LANÇAS, F. M. Cromatografia em fase gasosa, Ed. Acta, São Carlos, 1993.

LEPORINI, C.; SÜSS, H. U. ; SILVA, M. R. ; PEIXOTO, M. A. L. Adição de Peróxido no Estágio de Ozônio para melhorar a Branqueabilidade da Polpa, O Papel nº 2 fevereiro, 2004.

MALLET, S. M. S. Aspectos da reversão de alvura em pastas branqueadas de celulose Kraft. O Papel , Ed. ABCTP, São Paulo, v. 11, p. 135-142, 1992.

ORSA, F.; HOLMBOM, B. A. Convenient method for the determination of wood extractives in papermaking process water and effluents, Journal Pulp Paper Science, v. 20, (12), p. 361, 1994.

PARSAD, B.; GRATZL, J.; KIRKMAN, A.; JAMEEL, H.; ROST, T.; MAGNOTTA, V. High-Kappa Pulping and Extended Oxygen Delignification decreases Recovery Cycle Load. Tappi Journal, v.77, n.11, p.135-147, nov. 1994.

RAGNAR, M.; DAHLLOF, 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.

RICE, K. C.; DYER, J. R. A practical synthesis of 2,3-dimethylfuran and an efficient stereoselective preparation of Z-3-methyl-2-pentene-1,4-diol, J. Heterocycl. Chem. , 12, p. 1325-1326, 1975.

SANTOS C. A.; SHACKFORD, L. D.; MILLER, L. W. Development of ECF Sequence Using High Temperature Stages for Chlorine Dioxide (D_{HT}) And For Hydrogen Peroxide (P_{HT}), 34th Annual Pulp and Paper Meetig, 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, 1996.

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, 1996.

SILVA, E. L.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Caracterização do efeito cumulativo das etapas de branqueamento (O-Q-OP-ZQ-PQ) sobre a composição centesimal e estrutura fina de polpas Kraft, Congresso Iberoamericano De Investigación Em Celulosa Y Papel, 2000.

SILVA, R. M.; MOUNTEER, A.; COLODETTE, L. J. Ácidos Hexenurônicos - parte I: Origem, Quantificação, Reatividade e Comportamento durante a Polpação Kraft, O Papel nº 5, p. 75-85, 2001.

SILVA, M. R.; MOUNTEER A.; COLODETTE, J. L. Ácidos Hexenurônicos Parte II: Remoção e Impacto na Branqueabilidade e Qualidade de Polpa e no Processo de Branqueamento. O Papel, nº 6 junho, p. 77 - 84, 2001.

SILVERSTEIN, P. M. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Editora LTC. 6ª edição. Rio de Janeiro, 2002.

SILVESTRE, A. J. D.; FREIRE, C. S. R.; PASCOAL NETO, C. *Eucalyptus globulus* wood extratives: composition and fate during pulping and bleaching 7th Brazilian Symposium, On the chemistry of lignins and other wood components p. 69-76, 2001.

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

SPRINGER, A. M.; Pires, E. C. Uma revisão sobre aspectos ambientais relacionados aos efluentes líquidos das indústrias de celulose e papel, O Papel nº 9 Set. 2000, p. 70-76.

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

KRIVÁCSY Z.; HLAVAY, J. Method for reliable quantitative analysis by diffuse reflectance infrared spectroscopy, Journal of Molecular Structure, p. 289-292, 1995.

TAPPI TEST METHODS, Atlanta, Geórgia, Tappi Press, 1997.

TENKANEN M.; FORSSKAHI I.; TAMMINEN T.; RANUA M.; VUORENVIRTA K.; POPPIUSLEVLIN, K. Heat-induced brightness reversion of ECF-light bleached pine Kraft pulp. In:Seven European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP), Turku, Finland. Proceedings, Finland, August 26-29, p. 107-110, 2002.

TENKANEN, M.; GELLERSTDT, G.; VUORINEN, T.; TELEMAN, A.; PERTTULA, M.; LI, J.; BUCHERT J. Determination of Hexenuronic Acid in Softwood Kraft Pulp by Three Different Methods, Journal of pulp and paper science: vol. 25 nº9 september 1999.

TELEMAN, A.; HAUSALO, T.; TENKANEN, M.; VOURINEN, T. Identification of the acidic degradation products of hexenuronic acid and characterisation of hexenuronic acid-substituted xylooligosaccharides by NMR spectroscopy Carbohyd. Res., 280: 197, 1996.

WAMPLER, T. P. Introduction to pyrolysis-capillary gas chromatography, Journal of Chromatography A, v. 842, p. 207–220, 1999.

WENNERSTRÖM, M. Decreasing brightness reversion with powerful ozone bleaching. Pulp & Paper Canada, nº 1, p. 41, 2005.

VUORINEN, T.; FAGERSTROM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M.;
TELEMAN, A. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its
application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. *Journal of Pulp And Paper
Science*, V. 25 (5), p. 155-162, 1999.

APÊNDICE A

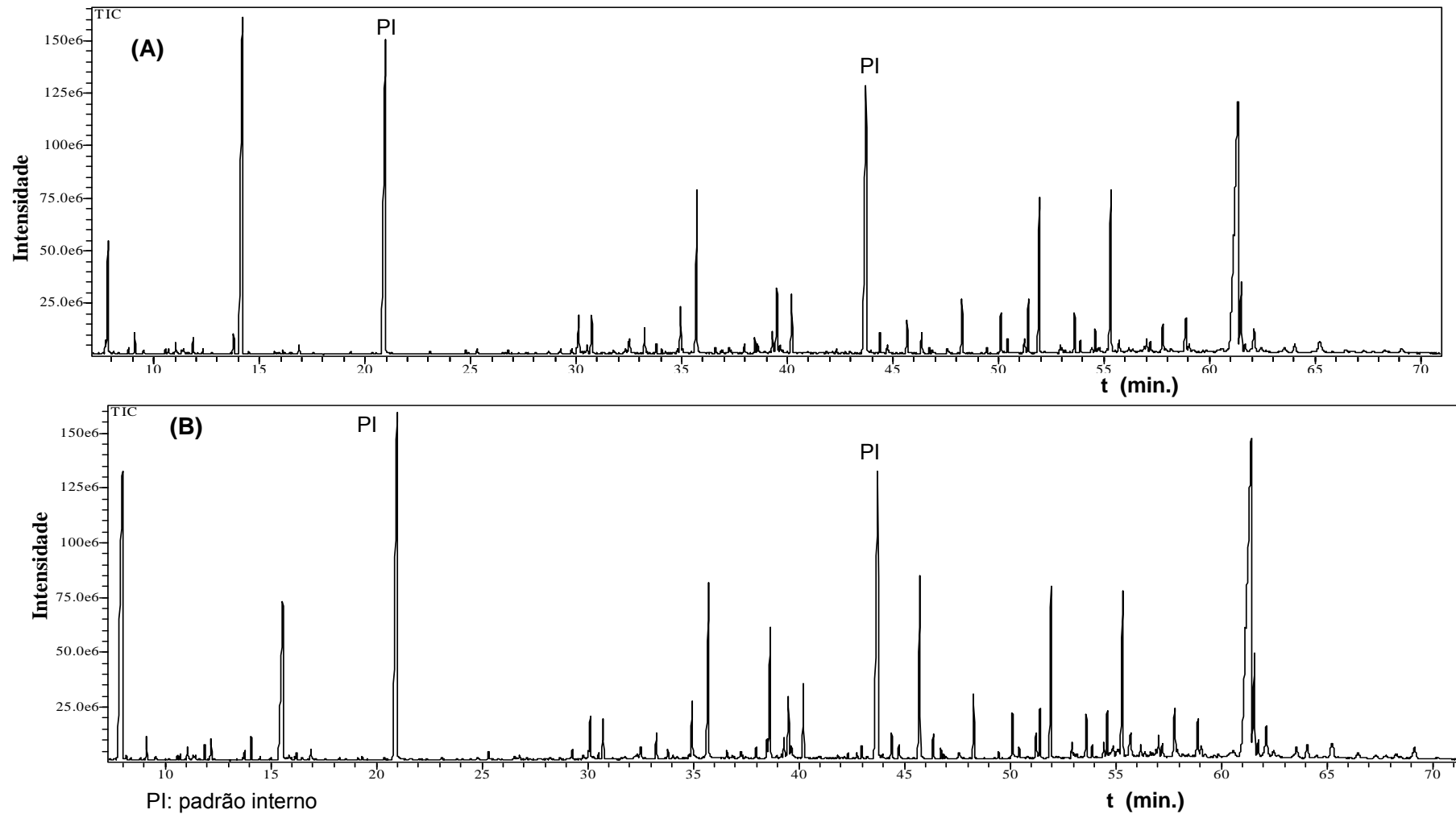


Figura 1: Cromatogramas dos extratos em DCM das polpas obtidas pelo estágio pré-O₂ (O) da seqüência OZD_{HT}(PO)D: (A) antes da reversão ; (B) após a reversão.

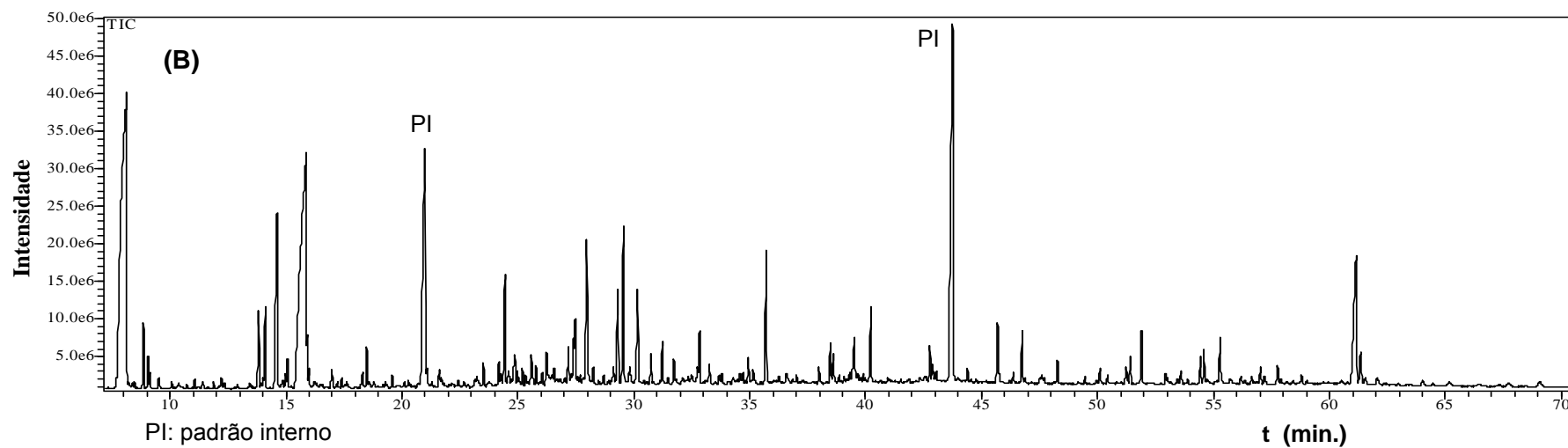
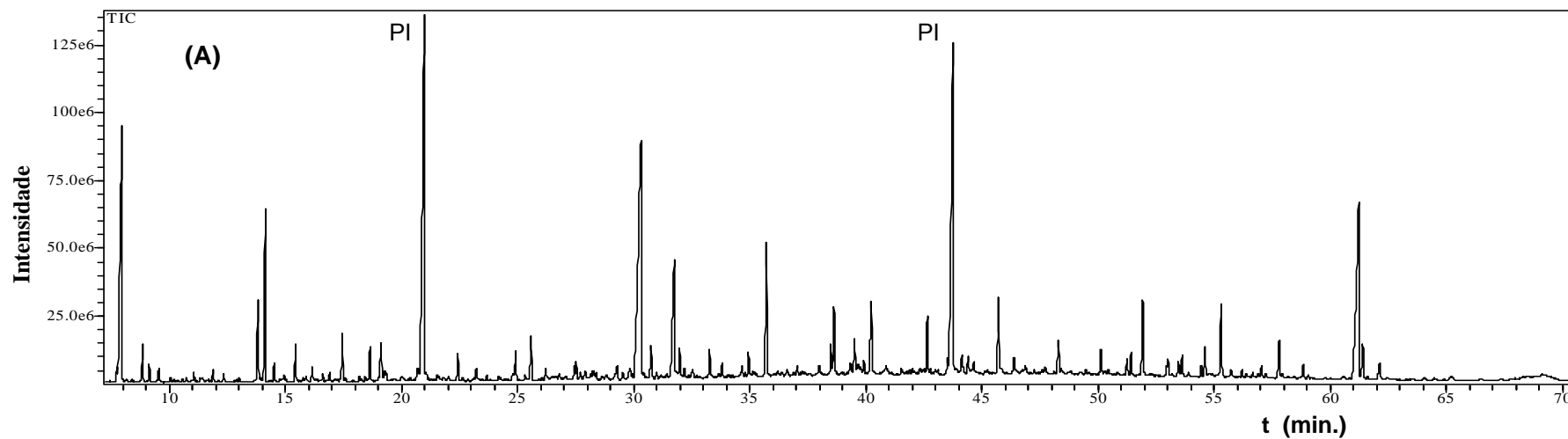
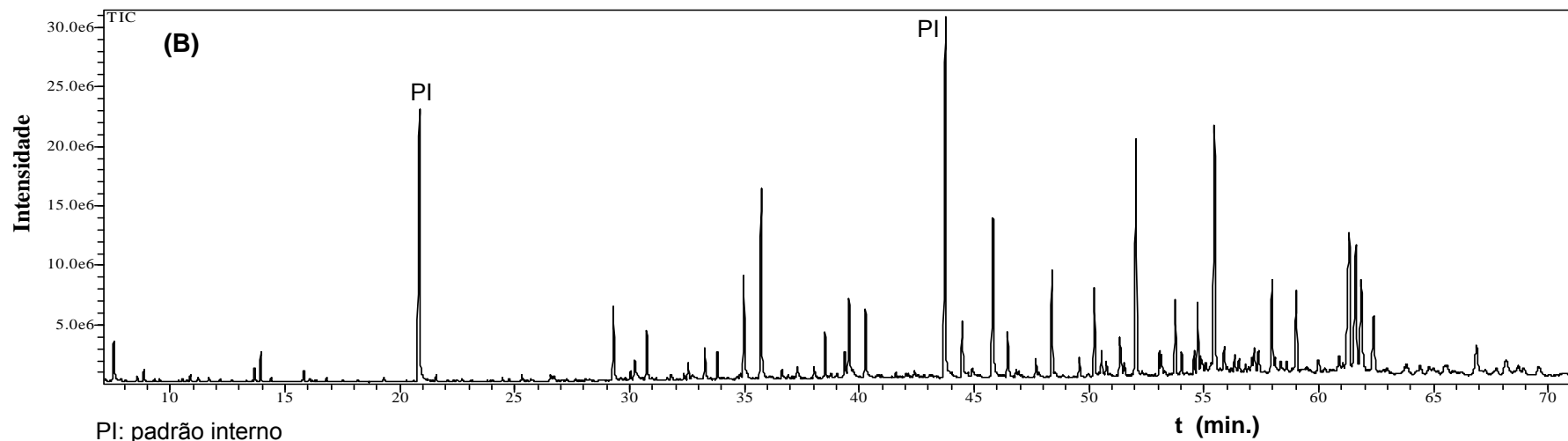
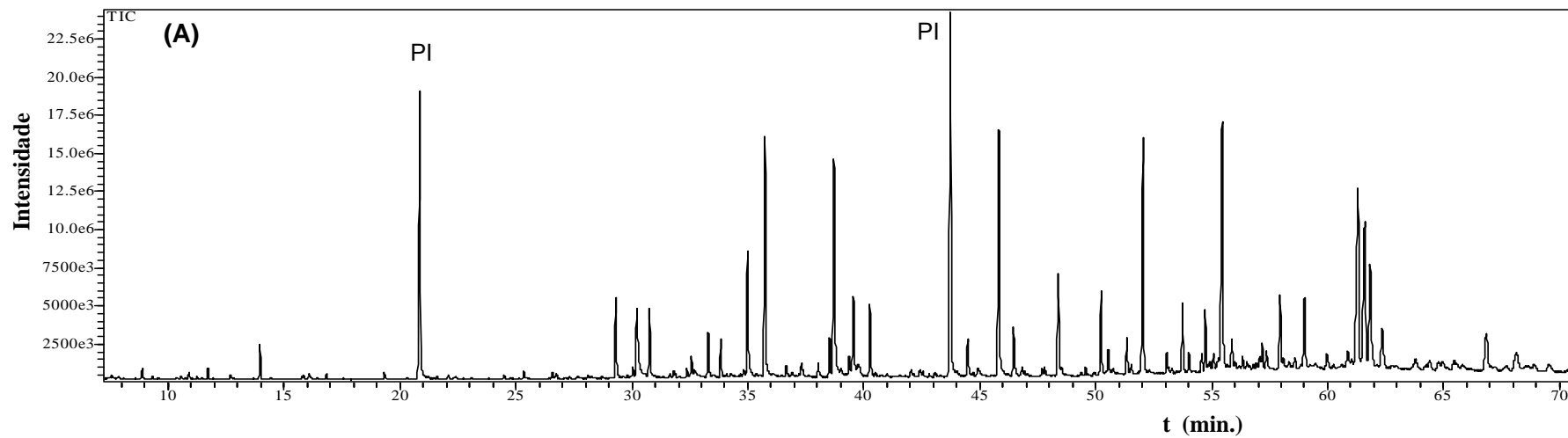
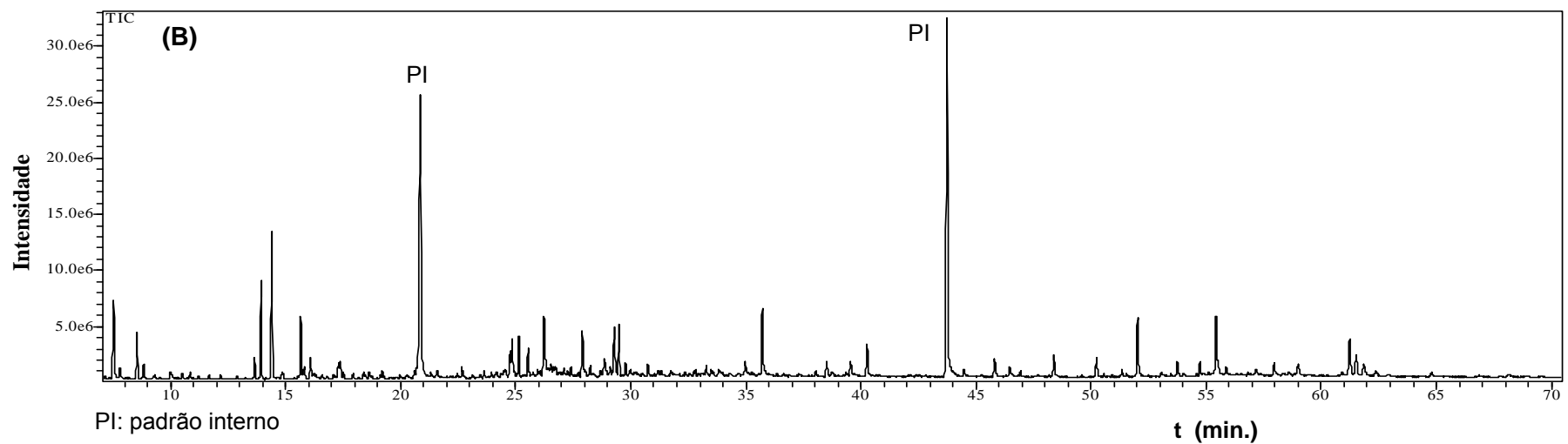
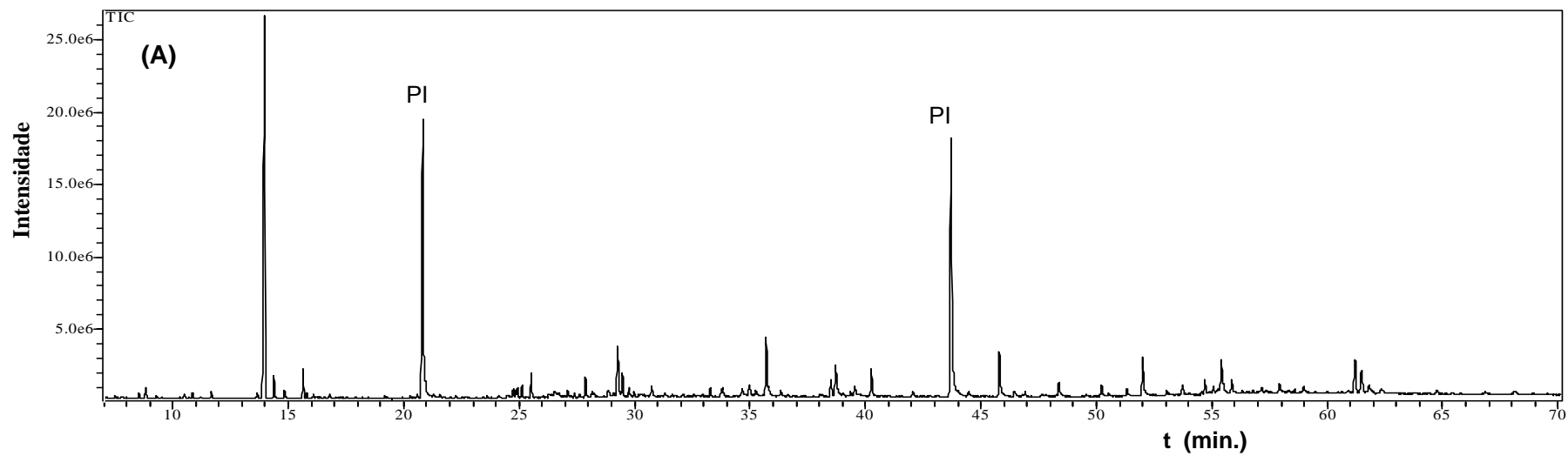


Figura 2: Cromatogramas dos extratos em AcOEt das polpas obtidas pelo estágio pré-O₂ (O) da seqüência OZD_{HT}(PO)D: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.



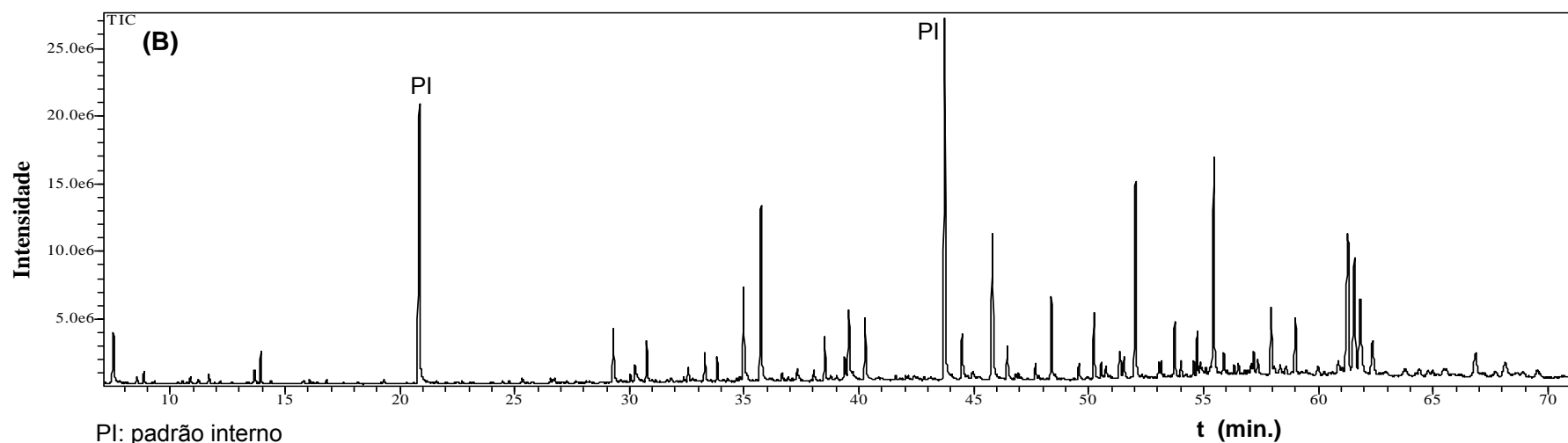
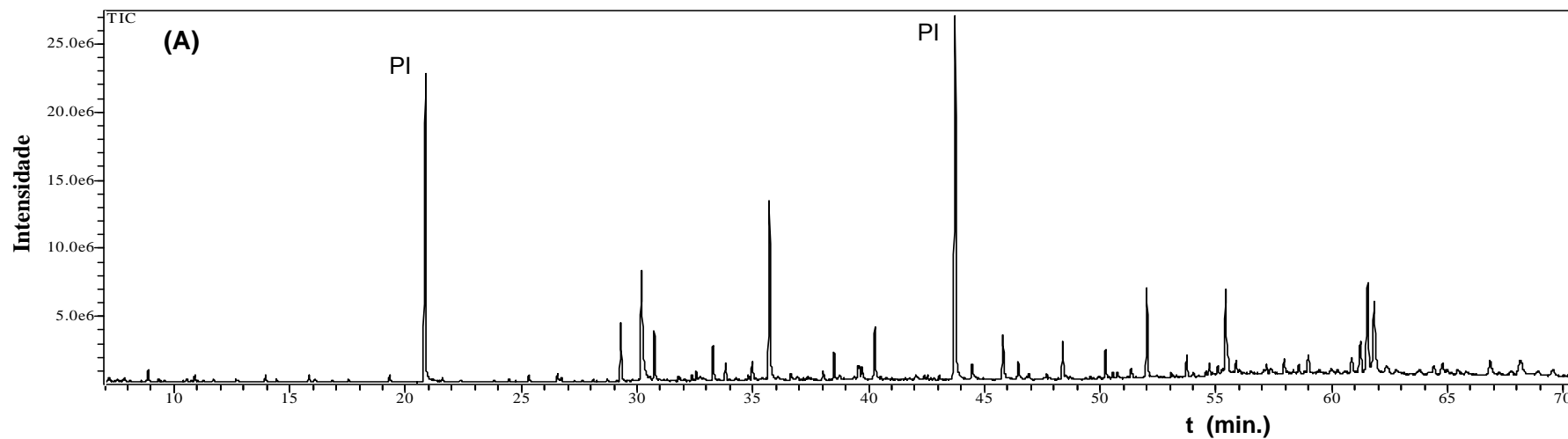
PI: padrão interno

Figura 3: Cromatogramas dos extratos em DCM das polpas obtidas pelo estágio Z da sequência $OZD_{HT}(PO)D$: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.



PI: padrão interno

Figura 4: Cromatogramas dos extratos em AcOEt das polpas obtidas pelo estágio Z da seqüência OZD_{HT}(PO)D: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.



PI: padrão interno

Figura 5: Cromatogramas do extrato em DCM das polpas obtidas pelo estágio D_{HT} da seqüência $OZD_{HT}(PO)D$: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.

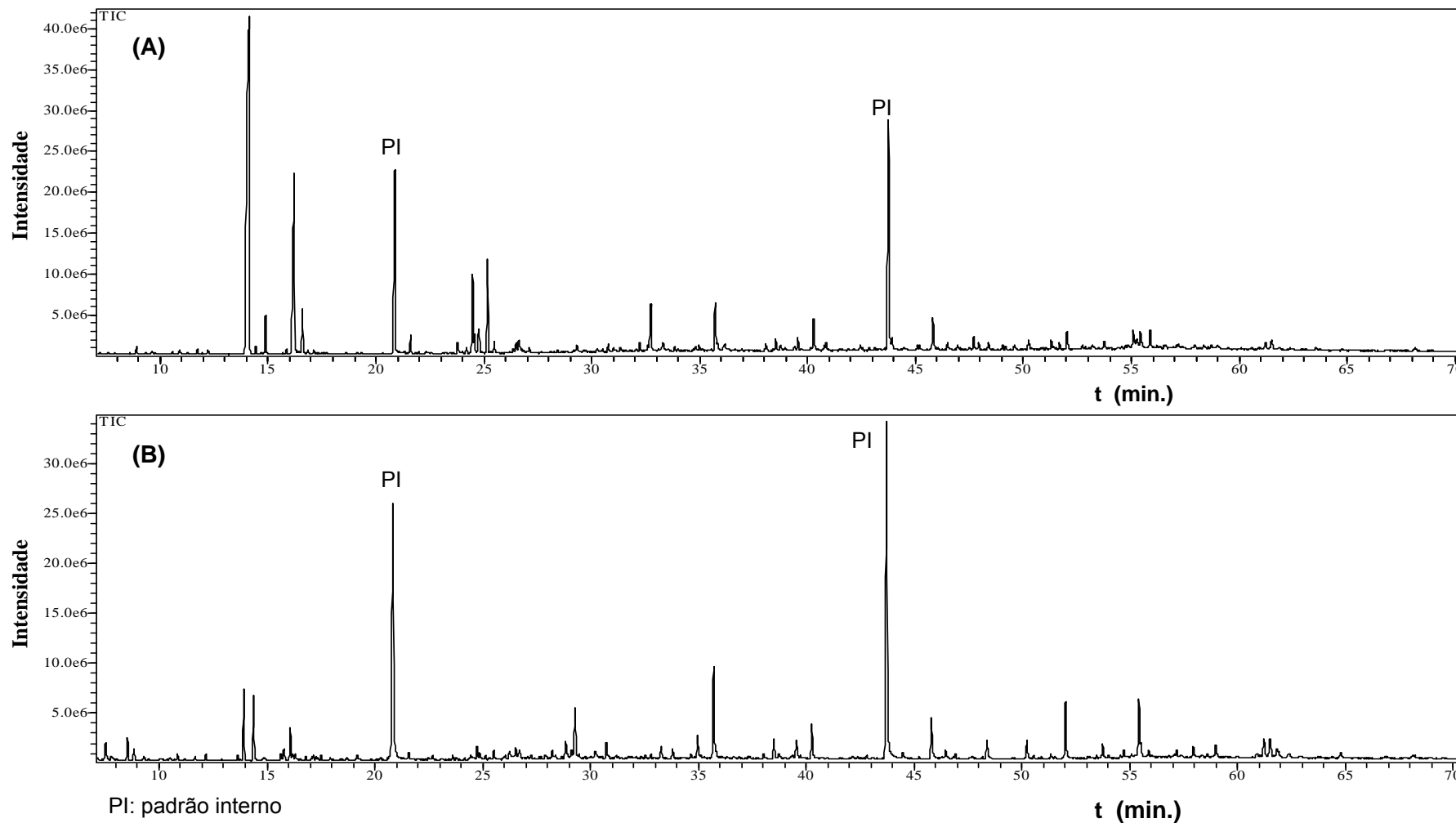


Figura 6: Cromatogramas do extrato em AcOEt das polpas obtidas pelo estágio D_{HT} da seqüência $OZD_{HT}(PO)D$: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.

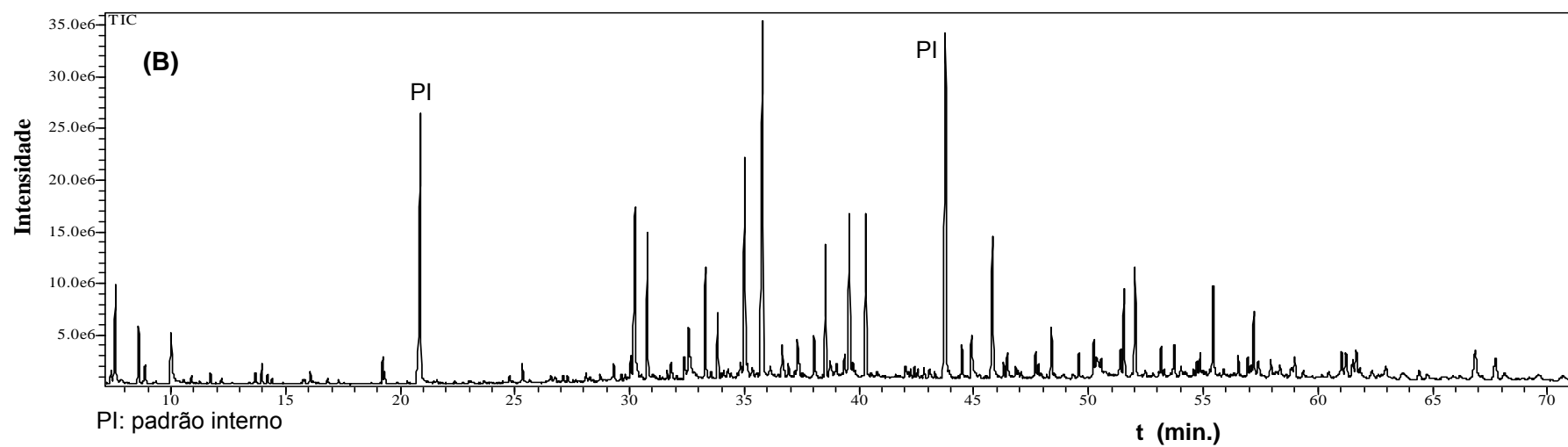
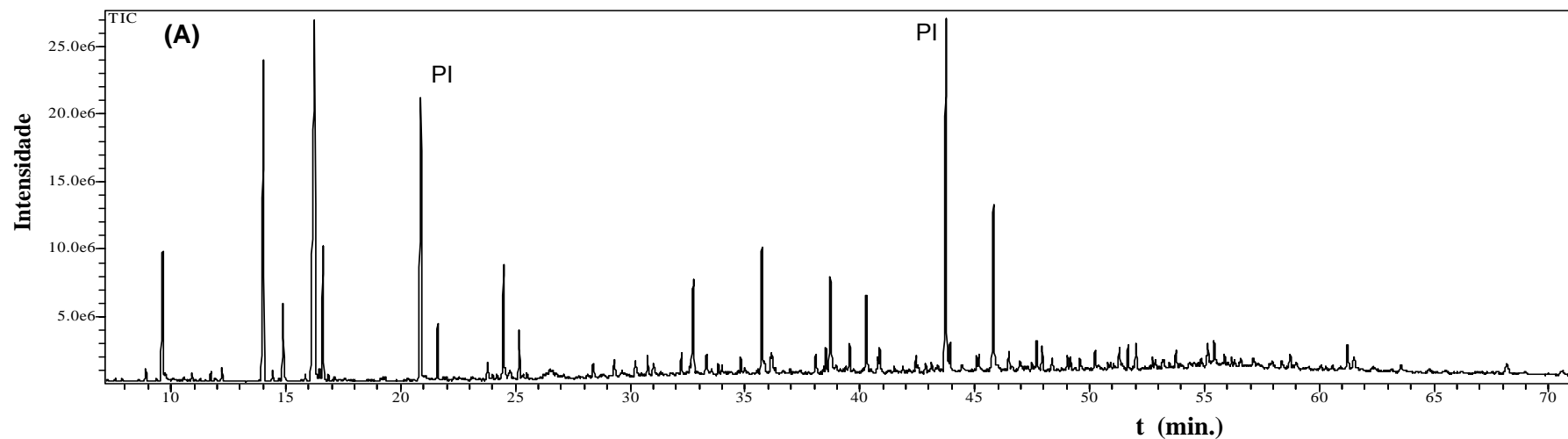


Figura 7: Cromatogramas do extrato em DCM das polpas obtidas pelo estágio (PO) da seqüência OZD_{HT}(PO)D: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.

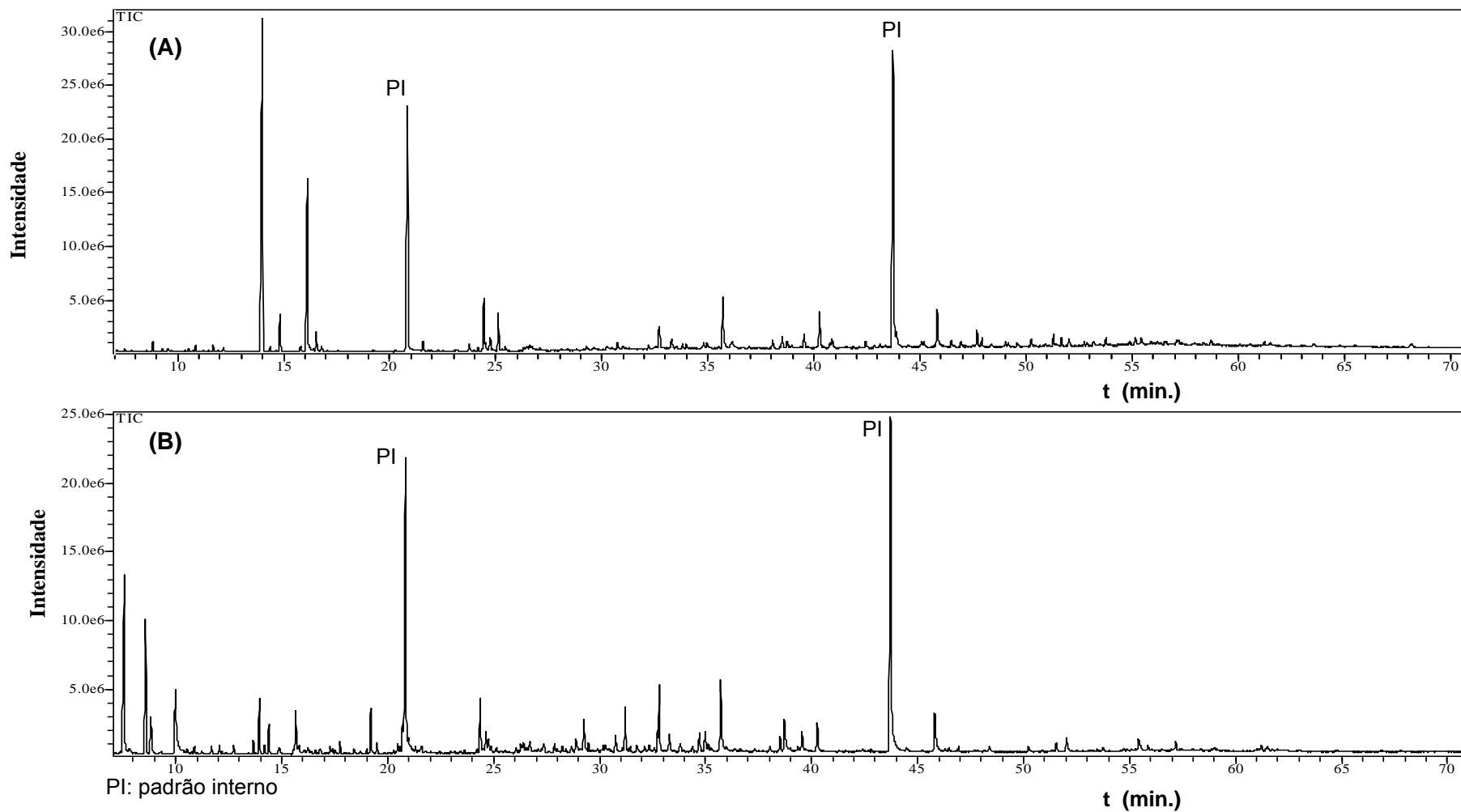
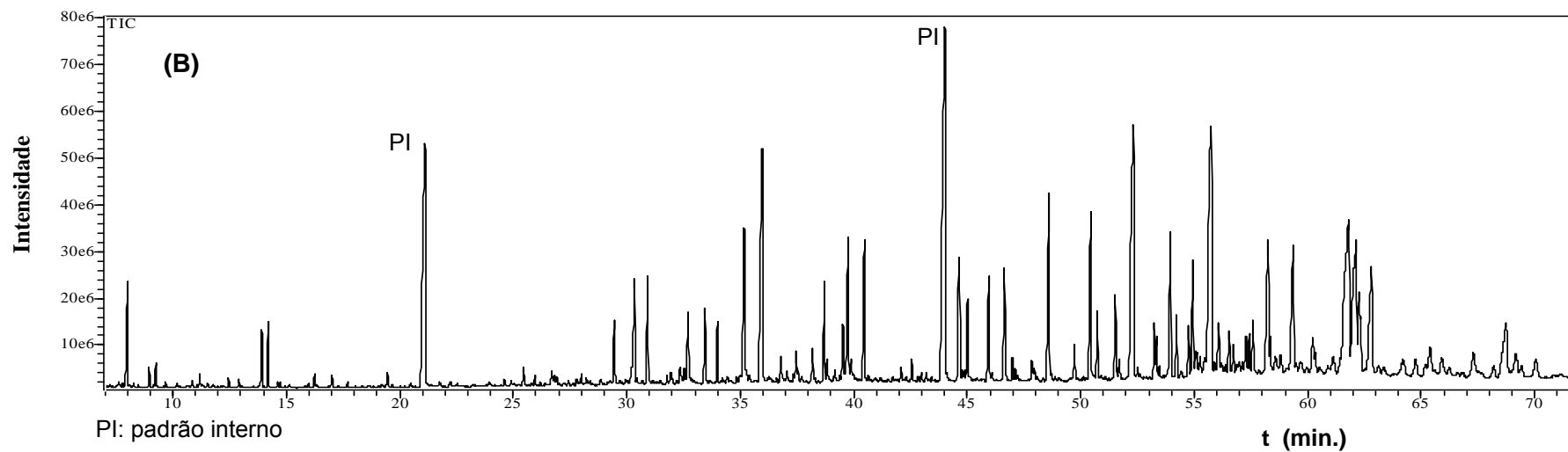
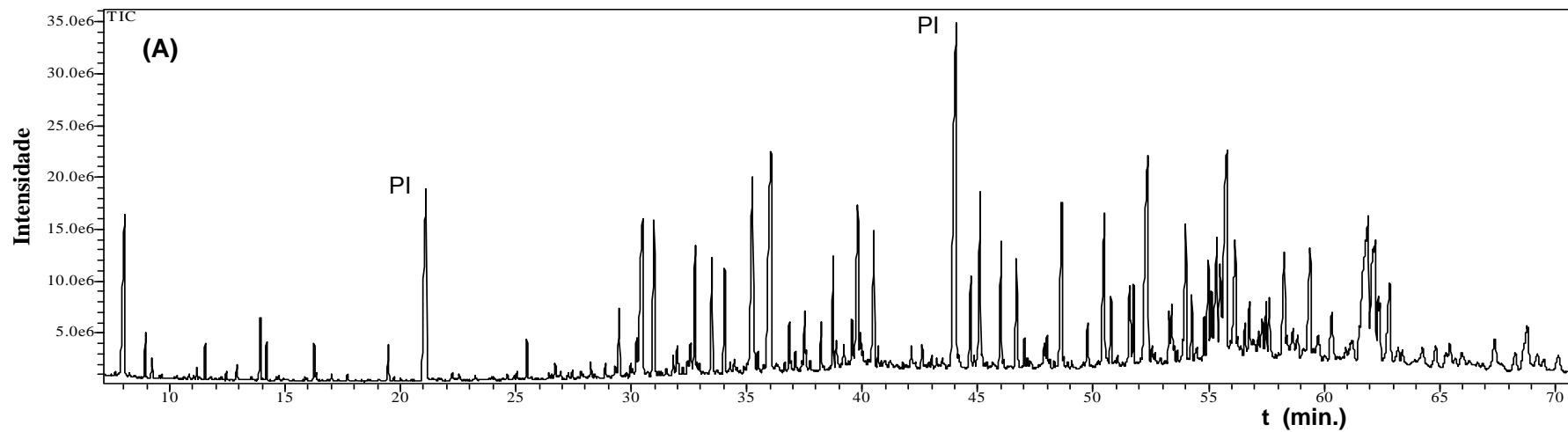


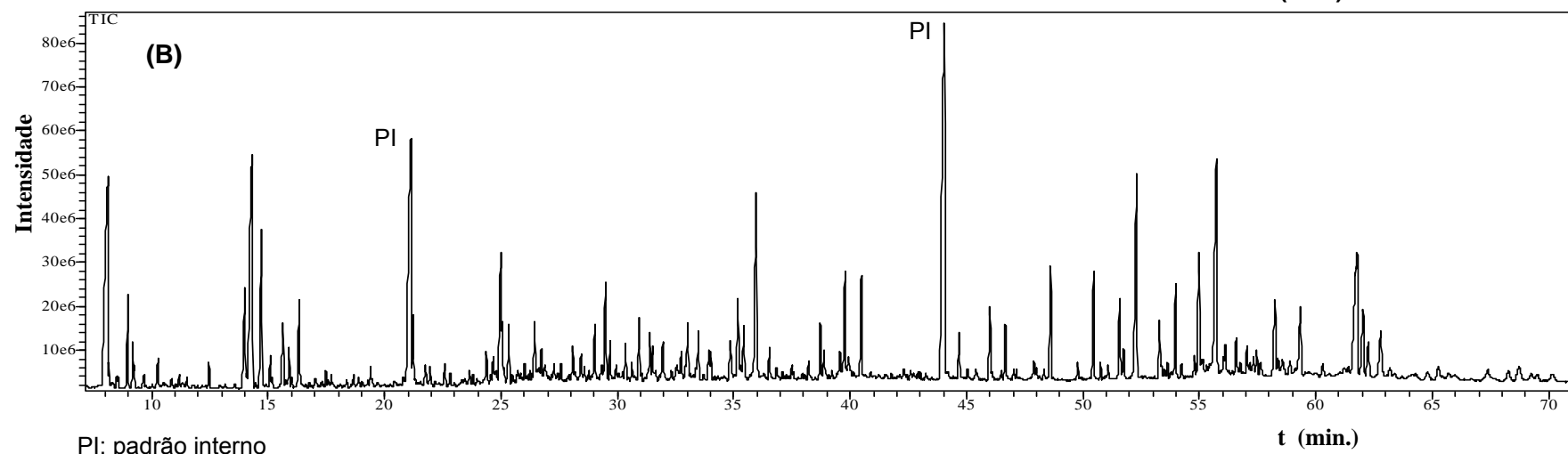
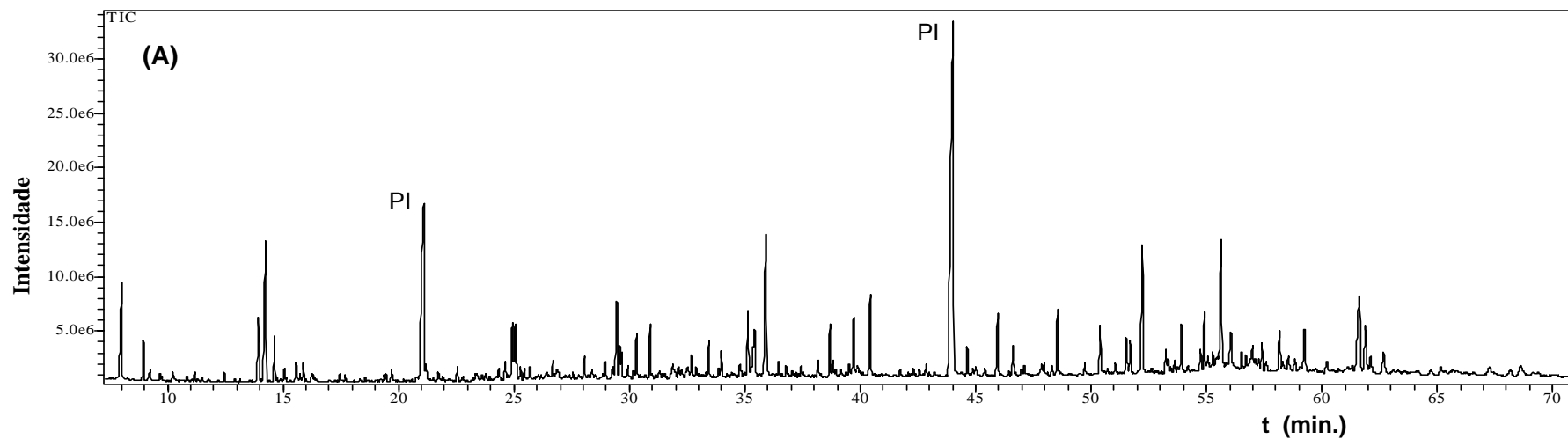
Figura 8: Cromatogramas do extrato em AcOEt das polpas obtidas pelo estágio do estágio (PO) da seqüência OZD_{HT}(PO)D: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.

APÊNDICE B



PI: padrão interno

Figura 1: Cromatogramas do extrato em DCM das polpas obtidas pelo estágio do estágio Z/E da seqüência OZ/EDP : (A) antes da reversão; (B) após a reversão.



PI: padrão interno

Figura 2: Cromatogramas do extrato em AcOEt das polpas obtidas pelo estágio Z/E da seqüência OZ/EDP, (A) antes da reversão; (B) após a reversão.

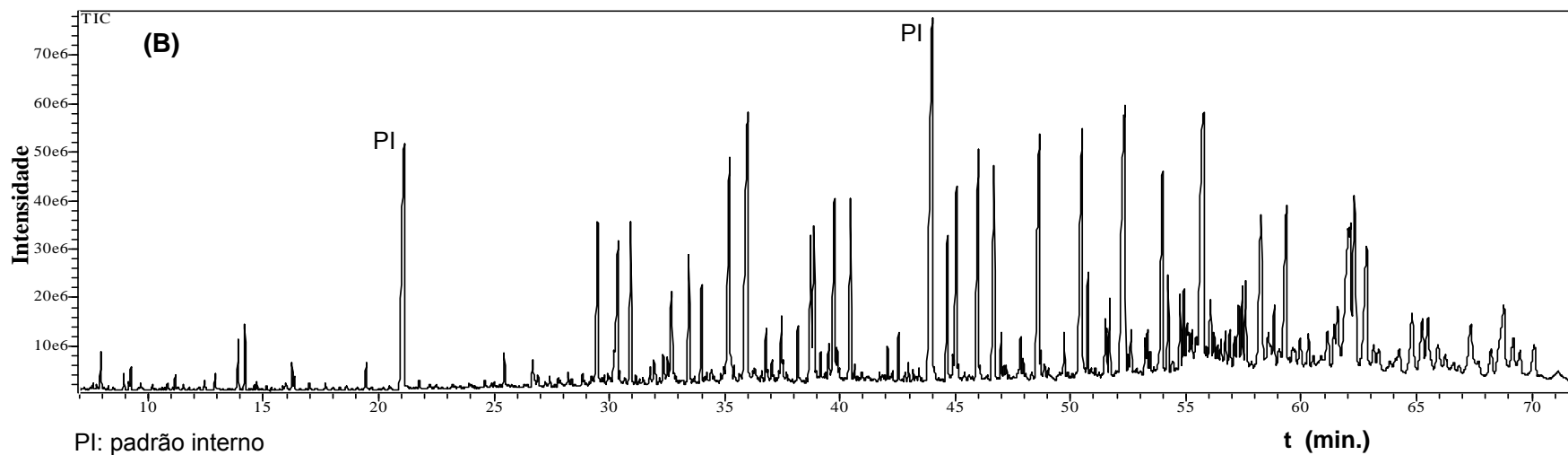
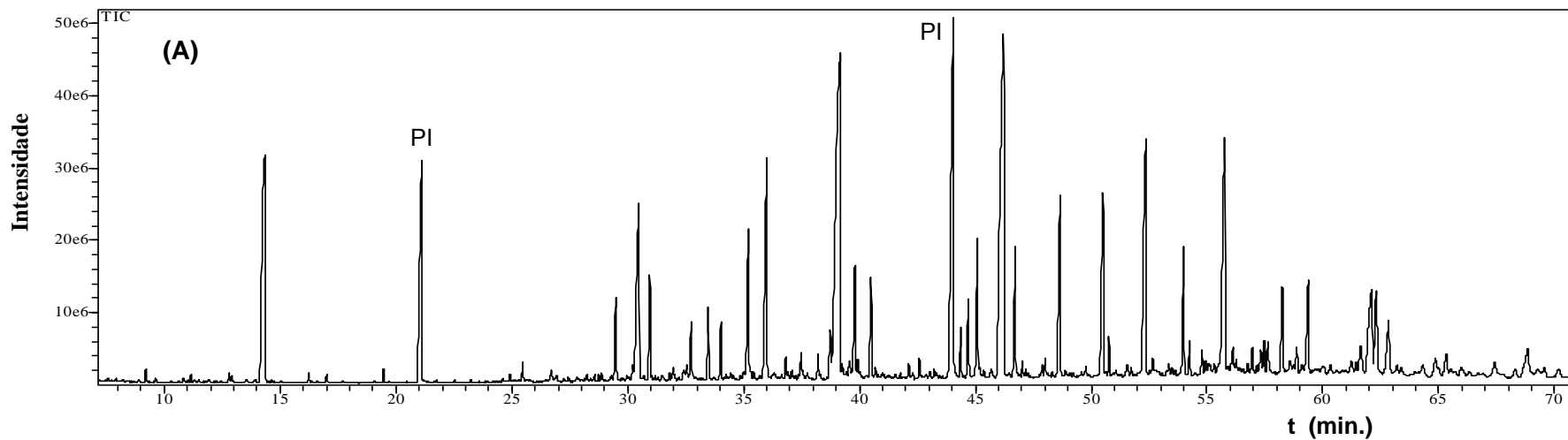
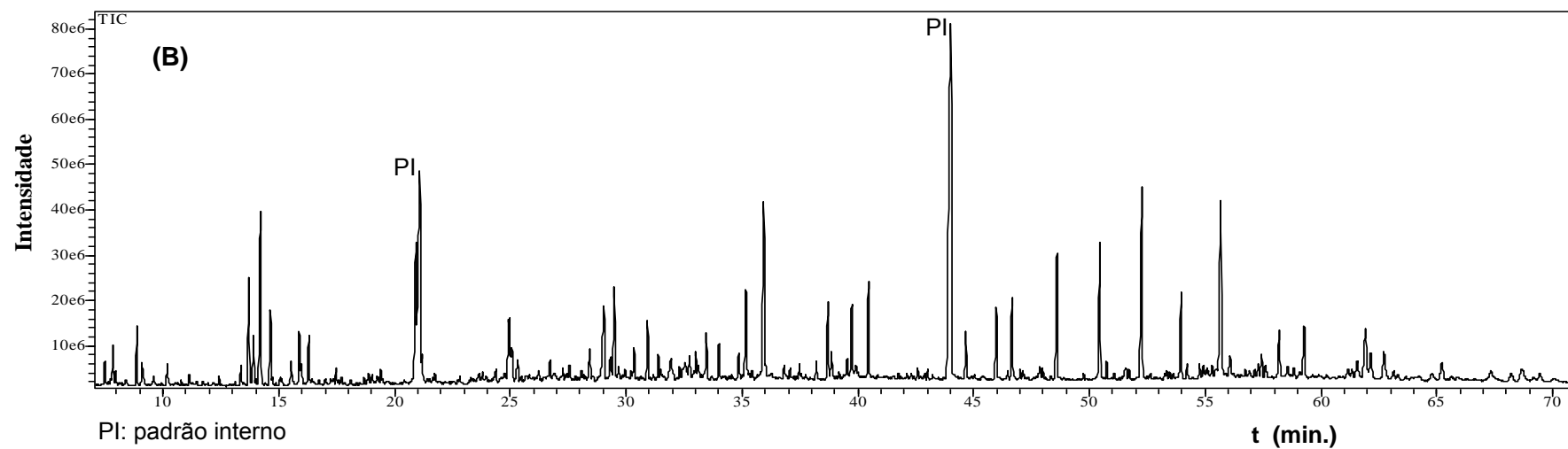
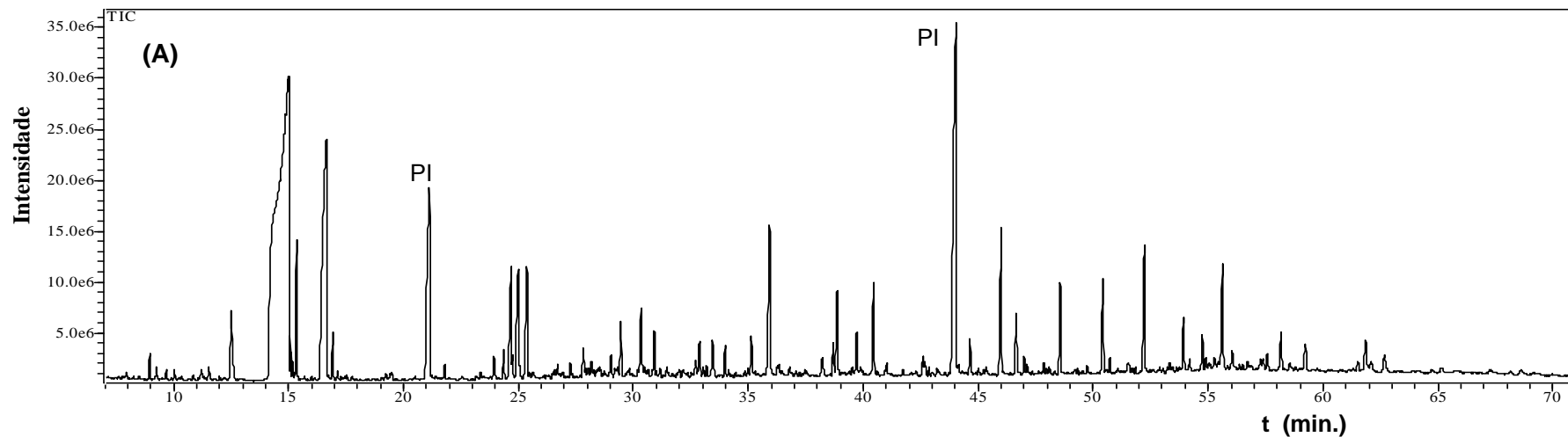


Figura 3: Cromatogramas do extrato em DCM das polpas obtidas pelo estágio D da seqüência OZ/EDP: (A) antes da reversão; (B) após a reversão.



PI: padrão interno
Figura 4: Cromatogramas do extrato em AcOEt: das polpas obtidas pelo estágio do estágio D da seqüência OZ/EDP (A) antes da reversão; (B) após a reversão.