

PATRÍCIA FONTES PINHEIRO

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA POLPA  
KRAFT BRANQUEADA PELAS SEQÜÊNCIAS **OD<sub>HT</sub>(PO)D**  
E **OD<sub>HT</sub>(PO)DP** NO PROCESSO DE REVERSÃO DE  
ALVURA

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do Programa de Pós-  
graduação em Agroquímica, para a obtenção do título  
"Magister Scientiae".

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2005

PATRÍCIA FONTES PINHEIRO

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA POLPA  
KRAFT BRANQUEADA PELAS SEQÜÊNCIAS **OD<sub>HT</sub>(PO)D**  
E **OD<sub>HT</sub>(PO)DP** NO PROCESSO DE REVERSÃO DE  
ALVURA

Tese apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-graduação  
em Agroquímica, para a obtenção  
do título "Magister Scientiae".

APROVADA: 18 DE JULHO DE 2005

---

Rosimiriam Pereira de Freitas Gil

---

Maria Eliana L.R. de Queiroz

---

Antônio Jacinto Demunner  
(Conselheiro)

---

Jorge Luiz Colodette  
(Conselheiro)

---

Luiz Cláudio de Almeida Barbosa  
(Orientador)

**A Deus.**  
**Ao meu esposo Carlos Alexandre.**  
**Aos meus pais e irmãos e aos demais familiares.**  
**A todos que contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho fosse realizado.**

## AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado a vida e estado ao meu lado em todos os momentos.

À Universidade Federal de Viçosa, por meio do Departamento de Química e do Laboratório de Celulose e Papel, pela oportunidade de realização do curso.

À CAPES, pela concessão da bolsa.

À empresa SUZANO Bahia-Sul, pelo fornecimento de material para o estudo.

Ao professor Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, pela orientação.

Aos professores Jorge Luiz Colodette, Célia Regina Álvares Maltha e Antônio Jacinto Demuner, pelo apoio incondicional.

Aos funcionários José Luiz, Eduardo, Antônio Carlos e Marisa, pelas prestações de serviço.

A todos os colegas do LASA, pela amizade sincera e pela agradável convivência que me proporcionaram.

A todos os amigos que me apoiaram e estiveram ao meu lado para a realização deste trabalho.

Ao meu marido Carlos Alexandre, pelo auxílio, pela companhia, compreensão, pelo grande apoio, paciência e carinho em todos os momentos.

Aos meus pais, Carlos Roberto e Maria Amélia, pelo amor e incentivo.

Aos meus irmãos Alexandre, Vinícius e Cristiane, que me apoiaram e incentivaram.

Às amigas Gracinha e Ione, que sempre contribuíram com o apoio nas horas mais necessitadas.

## **BIOGRAFIA**

PATRÍCIA FONTES PINHEIRO, filha de Carlos Roberto Rezende Pereira e Maria Amélia Fontes Pereira, nasceu no dia 01 de setembro de 1980, em Viçosa, Minas Gerais.

Em março de 1999 iniciou o curso de graduação em Química na Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, concluindo-o em julho de 2003. No mês de agosto do mesmo ano iniciou o Mestrado em Agroquímica na Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais. Defendeu a dissertação de Mestrado em julho de 2005.

## CONTEÚDO

<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>viii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>ix</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xi</b>
<b>1.INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO DE BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>2</b>
2.1. <i>CONSTITUINTES DA MADEIRA E FABRICAÇÃO DO PAPEL.....</i>	<i>2</i>
2.2. <i>BRANQUEAMENTO.....</i>	<i>3</i>
2.2.1. <i>ASPECTOS GERAIS DO BRANQUEAMENTO.....</i>	<i>5</i>
2.2.2. <i>SEQÜÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO.....</i>	<i>6</i>
2.3. <i>REVERSÃO DE ALVURA.....</i>	<i>8</i>
2.4. <i>FECHAMENTO DE CIRCUITOS EM FÁBRICAS DE CELULOSE E PAPEL.....</i>	<i>12</i>
2.5. <i>PIRÓLISE.....</i>	<i>13</i>
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>14</b>
3.1 <i>MATERIAL.....</i>	<i>14</i>
3.2. <i>CARACTERIZAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA.....</i>	<i>16</i>
3.3. <i>EXTRAÇÃO COM DICLOROMETANO E ACETATO DE ETILA.....</i>	<i>16</i>
3.4. <i>EXTRAÇÃO COM ÁGUA.....</i>	<i>17</i>
3.5. <i>ANÁLISE DA ÁGUA BRANCA DO TANQUE TRIPLO.....</i>	<i>17</i>
3.6. <i>ANÁLISE PELA ESPECTROSCOPIA DE UV- VISÍVEL.....</i>	<i>19</i>
3.7. <i>ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....</i>	<i>19</i>
3.8. <i>ANÁLISE POR CG-EM.....</i>	<i>19</i>
3.8.1. <i>ANÁLISE QUALITATIVA.....</i>	<i>19</i>
3.8.2. <i>ANÁLISE QUANTITATIVA.....</i>	<i>20</i>
3.2.14. <i>ANÁLISE POR PI- CG/EM.....</i>	<i>20</i>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>22</b>
 <i>PARTE 1 - POLPA BRANQUEADA NA INDÚSTRIA PELA SEQUÊNCIA OD<sub>HT</sub>(PO)D</i>	
1. <i>CARACTERIZAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA.....</i>	<i>22</i>
2. <i>QUANTIFICAÇÃO DOS EXTRATOS.....</i>	<i>25</i>
3. <i>ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO UV VISÍVEL.....</i>	<i>27</i>

4. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO-IV.....	29
5. ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS CG-EM.....	35

*PARTE 2 - ANÁLISE QUÍMICA DA ÁGUA BRANCA DO TANQUE TRIPLO DA INDÚSTRIA SUZANO*

1. QUANTIFICAÇÃO DOS EXTRATOS.....	59
2. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO - IV.....	59
3. ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-EM) DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DISSOLVIDOS NA ÁGUA BRANCA.....	61

*PARTE 3 - POLPA BRANQUEADA EM LABORATÓRIO PELA SEQUÊNCIA OD<sub>HT</sub>(PO)D*

1. CARACTERIZAÇÃO DA POLPA BRANQUEADA.....	67
2. QUANTIFICAÇÃO DOS EXTRATOS.....	69
3. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO UV VISÍVEL.....	71
4. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO-IV.....	71
5. ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS CG-EM.....	75

*PARTE 4 - POLPA BRANQUEADA EM LABORATÓRIO PELA SEQUÊNCIA OD<sub>HT</sub>(PO)DP*

1. CARACTERIZAÇÃO DA POLPA BRANQUEADA.....	91
2. QUANTIFICAÇÃO DOS EXTRATOS.....	95
3. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO-IV.....	97
5. ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS CG-EM.....	101

*PARTE 5 - ESTUDO DOS ÚLTIMOS ESTÁGIOS DE BRANQUEAMENTO PARA AS SEQUÊNCIAS OD<sub>HT</sub>(PO)D E RAUMA DA INDÚSTRIA SUZANO, OD<sub>HT</sub>(PO)D E OD<sub>HT</sub>(PO)DP REALIZADAS EM LABORATÓRIO*

1. EXTRATOS AQUOSOS LIOFILIZADOS.....	115
2. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO-IV.....	115

3. ANÁLISE POR PIRÓLISE (Pi-CG/EM).....	118
<b>5. RESUMO E CONCLUSÃO.....</b>	<b>122</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>125</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>134</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>137</b>
<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>139</b>
<b>APÊNDICE D.....</b>	<b>141</b>
<b>APÊNDICE E.....</b>	<b>142</b>
<b>APÊNDICE F.....</b>	<b>143</b>
<b>APÊNDICE G.....</b>	<b>144</b>
<b>APÊNDICE H.....</b>	<b>145</b>
<b>APÊNDICE I.....</b>	<b>146</b>
<b>APÊNDICE J.....</b>	<b>147</b>



## Lista de Símbolos

**AcOEt:** Acetato de etila

**A/D:** Hidrólise ácida

**AHex's:** Ácidos hexenurônicos

**AOX:** Absorbable Organic Halogen

**BSTFA:** N,O-Bis(trimetilsil)trifluoroacetamida

**CG-EM:** Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa

**D:** Estágio final de branqueamento com dióxido de cloro

**DCM:** Diclorometano

**D<sub>HT</sub>:** Estágio de branqueamento com dióxido de cloro a quente

**DQO:** Demanda Química de Oxigênio

**ECF:** Elementary chlorine free

**IV:** infravermelho

**NCP:** Número de cor posterior

**O:** Estágio de branqueamento com oxigênio (Pré-O<sub>2</sub>)

**PO:** Estágio de branqueamento com peróxido de hidrogênio em sistema pressurizado

**P:** Estágio final de branqueamento com peróxido de hidrogênio

**Pi-CG/EM:** Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massa

**R:** Estágios de branqueamento que passaram pelo processo de reversão a seco (estágios revertidos)

**RAUMA:** Máquina secadora de polpa celulósica

**S/R:** Estágios de branqueamento que não passaram pelo processo de reversão a seco (estágios sem reversão)

**TCF:** Total chlorine free

**TEF:** Totally Effluent Free

**TMS:** Trimetilsilil

**UV:** ultravioleta

**ΔR457 %ISO :** Diferença de alvura, antes e após o teste de reversão de alvura

## RESUMO

PINHEIRO, Patrícia Fontes, M.S., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2005. **Influência da composição química da polpa kraft branqueada pelas seqüências  $OD_{HT}(PO)D$  E  $OD_{HT}(PO)DP$  no processo de reversão de alvura.** Orientador: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa. Conselheiros: Antônio Jacinto Demunner e Jorge Luiz Colodette.

Neste trabalho foi realizado um estudo da composição química de polpas de celulose kraft branqueadas antes e após o teste de reversão a seco, com o intuito de se conhecer o processo de reversão de alvura. Foram analisadas amostras de polpas, cedidas pela indústria, coletadas após cada um dos estágios de branqueamento pela seqüência  $OD_{HT}(PO)D$ . Também foi feita a análise da água que é utilizada na mesma indústria para diluir a polpa branqueada, que passa pela secagem na máquina RAUMA antes de seguir para a comercialização. A análise dessa água teve como objetivo avaliar a possibilidade de contaminação da polpa por constituintes oriundos da água de lavagem. Foi realizado, em laboratório, o branqueamento utilizando-se as seqüências  $OD_{HT}(PO)D$  e  $OD_{HT}(PO)DP$ , a partir da polpa pré-deslignificada (pré- $O_2$ ) fornecida pela mesma indústria. As quantidades de reagentes empregadas em cada estágio do branqueamento foram estabelecidas de modo a se obter alvura final (88% ISO) equivalente àquela alcançada na indústria. A polpa obtida após cada estágio de branqueamento foi submetida à extração seqüencial com diclorometano e acetato de etila. Os extratos foram analisados pelas técnicas de espectroscopia no UV-visível, infravermelho e por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). A análise dos extratos pela espectroscopia no UV-visível foi pouco significativa para a compilação de dados relativos às causas da reversão. Os espectros no

infravermelho obtidos para os extratos das polpas revertidas e não revertidas foram bastante semelhantes, e mostraram em todos os casos bandas de absorção típicas de ácidos carboxílicos, álcoois e compostos de natureza alifática. A análise por CG-EM levou à identificação de ácidos graxos, ácidos de baixa massa molecular, álcoois, esteróides, hidrocarbonetos, carboidratos e compostos furânicos. Os ácidos butanodióico e 2-furanocarboxílico, carboidratos e derivados foram identificados em maiores quantidades nas amostras revertidas. Esses constituintes podem estar relacionados com o processo de reversão de alvura. As polpas referentes aos últimos estágios de branqueamento foram analisadas pela técnica de pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG/EM). Através da pirólise foi possível identificar algumas substâncias que não foram extraídas com os solventes orgânicos utilizados. Foram identificados compostos aromáticos, principalmente derivados fenólicos, possivelmente oriundos da lignina e/ou extrativos da madeira que persistiram ao longo do branqueamento. Esses fragmentos de compostos fenólicos possivelmente estavam polimerizados e/ou ligados às cadeias de celulose, de forma que a extração com solvente orgânico tornou-se impossibilitada.

## ABSTRACT

PINHEIRO, Patrícia Fontes, M.S., Universidade Federal de Viçosa, July of 2005. **Influence of the chemical composition of the pulp kraft bleaching by the sequences ODHT(PO)D and ODHT(PO)DP on the process of brightness reversion.** Adviser: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa. Committee Members: Antônio Jacinto Demunner e Jorge Luiz Colodette.

In this work a study on the chemical composition of pulps of Kraft cellulose whitened before and after the test of dry reversion was carried out aiming to know the processes of reversion of whiteness. Samples of pulps were analyzed, given by the industry, collected after each one of the stages of whitened through the sequence of OD<sub>HT</sub>(PO)D. It was also done the analyses of water which is used in the same industry to dilute the whitened pulp, which goes through drying in the RAUMA machine before going to the commercialization. The analyses of that water had as an objective to evaluate the possibility of contamination of the pulp through constituents that came from the washing water. It was performed, in laboratory, the whitened using the sequences OD<sub>HT</sub>(PO)D and OD<sub>HT</sub>(PO)DP, from the pulp pre-deslignified (pré-O<sub>2</sub>) given by the same industry. The quantities of reagents employed in each stage of the whitening were established in order to obtain final whiteness (88% ISO) equivalent to that reached in the industry. The pulp obtained after each stage of whitening was submitted to sequential extraction with dichloromethane and acetate de etila. The extracts were analyzed through spectroscopy techniques at the UV-visible, infrared and through gas chromatography joined to mass spectrometry (CG-EM). The analyzes of the extracts through spectroscopy in the visible-UV were little significant to compilation of the data concerned to the causes of the reversion. The spectra in the infrared obtained to the extracts of the reverted and non-reverted pulps were very similar, and showed in all cases bands of typical absorption of carboxylic acids, alcohols and compounds of

aliphatic nature. The analyses of CG-EM led to identification of fatty acid, acid of low molecular mass, alcohols, steroids, hydrocarbons, carbohydrates and furanicos compounds. The acid butanodioic, the 2-furancarboxylic acid, carbohydrates and derivates were identified in higher quantities in the reverted samples. This constituents can be related to the reversion process of whiteness. The pulps referents to the later stages of whitening were analyzed through the pyrolysis technique joined to gas chromatography and to the spectrometry of mass (Pi-CG-/EM). Through pyrolysis was possible to identify some substances that weren't extracted with the used organic solvents. Aromatics compounds were identified, mainly derivates phenolics, possibly from lignin and/or extractives from wood that persisted along the whitening. Those fragments of phenolic compounds possibly were polymerized and/or linked to cellulose chains, so that extraction with organic solvent became unable.

## 1. INTRODUÇÃO

No Brasil, a madeira de eucalipto é a principal matéria-prima utilizada na fabricação do papel. As espécies mais utilizadas são: *Eucalyptus grandis*, *saligna*, *urophylla* e *viminalis*. A madeira tem como principais constituintes a celulose, hemiceluloses e lignina, e em pequenas quantidades estão presentes extrativos e material inorgânico.

Na fabricação do papel é necessário separar as fibras de celulose, sendo esse processo conhecido como polpação. O processo dominante no país é o processo de polpação kraft, em que se utiliza solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio no cozimento da madeira sob alta pressão e alta temperatura. Após o processo de polpação a polpa celulósica adquire coloração marrom intensa, devido à lignina residual. Para que essa polpa se torne branca, deve passar por várias etapas que compõem o processo de branqueamento.

O branqueamento ocorre com a aplicação de uma seqüência de tratamentos utilizando substâncias químicas e, à medida que a lignina e outras substâncias que apresentam coloração são eliminadas, a polpa tem melhoria na alvura.

Para a comercialização de polpa branqueada o mercado consumidor tem exigido polpa com alta alvura e alta estabilidade de alvura.

O Brasil é um dos grandes exportadores de polpa branqueada e milhares de toneladas de polpa são transportadas por meio de navios para países da Europa e Ásia. O tempo de transporte da polpa pode chegar a um mês. Muitas vezes, após esse período, a polpa sofre perda de alvura e obtém coloração amarelada, ocorrendo o que se chama reversão de alvura. Devido a esse fato a polpa é devolvida, causando grandes prejuízos às indústrias.

Os motivos que podem levar uma polpa branqueada a sofrer o processo de reversão de alvura vêm sendo estudados durante décadas, mas os verdadeiros motivos não são ainda conhecidos. No Brasil, têm-se poucos estudos sobre esse problema que afeta diretamente a exportação.

Sabendo-se da necessidade de um estudo detalhado sobre as possíveis causas da reversão de alvura, este trabalho teve como objetivo o estudo da composição química de polpas de celulose kraft branqueadas, empregando-se a seqüência de branqueamento OD<sub>HT</sub>(PO)D, utilizada na indústria.

Paralelamente, foi realizado em laboratório o branqueamento da polpa pré-O<sub>2</sub>, fornecida pela mesma indústria, utilizando-se as seqüências OD<sub>HT</sub>(PO)D e OD<sub>HT</sub>(PO)DP. A influência da seqüência de branqueamento realizado na indústria, e em laboratório, sobre o processo de reversão de alvura foi também avaliada. O estudo da composição química das polpas foi realizada antes e após o teste de reversão de alvura, utilizando-se amostras de polpas obtidas após cada estágio de branqueamento na indústria, e de polpas branqueadas em laboratório. Também foi feita a análise da água, utilizada na mesma indústria, para diluir a polpa branqueada que é secada na máquina RAUMA antes de seguir para a comercialização. Essa análise teve como objetivo correlacionar a composição química da água com a contaminação da polpa.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Constituintes da Madeira e Fabricação de Papel**

No Brasil, a madeira utilizada como matéria-prima para a produção de celulose provém, principalmente, de várias espécies arbóreas de eucalipto e pinus. A escolha dessas espécies para o reflorestamento foi baseada em seu rápido crescimento, aproximadamente três a quatro vezes maior em relação ao crescimento em seus países de origem (D' ALMEIDA, 1988). Em 2000, a produção de celulose e pastas no mercado nacional representou 97% do volume total produzido a partir de madeira de eucalipto (VALENÇA e MATTOS, 2001).

A madeira é constituída de celulose (40-45%), hemicelulose (20-30%), lignina (20-25%), extrativos (1-4%), material inorgânico (0,5%) e sua composição química varia de espécie para espécie. Considerando-se a mesma espécie, podem ocorrer variações de acordo com o solo, clima e composição e isso pode interferir no processo de obtenção e qualidade da polpa celulósica (SJÖSTROM, 1998).

A madeira é uma matéria-prima formada de fibras em múltiplas camadas, ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina que age como ligante. Para a separação dessas fibras, unidas por forças coesivas intermoleculares, é necessário aplicar certa quantidade de energia. A

qualidade, as características e as utilizações da pasta produzida serão funções da quantidade de energia aplicada. Deste modo, pode-se definir o processo de polpação como sendo o processo de separação das fibras da madeira mediante a utilização de energia química e/ou mecânica (D' ALMEIDA, 1988).

No processo de polpação os cavacos de madeira são cozidos por um tempo longo na presença de um licor, conhecido como licor branco, contendo solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (processo Kraft). O cozimento é realizado em um digestor sob aquecimento à temperatura de 160 a 170 °C. Durante este processo ocorre a remoção de grande parte da lignina presente na madeira, restando uma pequena quantidade dessa lignina que fica impregnada na polpa, conhecida como lignina residual. Outras substâncias da madeira, e também produtos oriundos de reações ocorridas durante o cozimento, conferem à polpa uma coloração marrom. Para que esta polpa se torne branca, deve passar por várias etapas que compõem o processo conhecido como branqueamento (GRACE e MALCIM, 1989).

## **2.2. Branqueamento**

O objetivo do branqueamento é remover da polpa a maior quantidade possível de grupos cromóforos, com mínima degradação química e mecânica da fibra, de modo a evitar a formação de grupos carbonila e perda de rendimento. Deve ser realizado com menor custo e mínimo impacto ao meio ambiente (DENCE e REEVE, 1996).

O branqueamento pode ser definido como um tratamento físico-químico que tem como objetivo melhorar as qualidades da polpa celulósica, tais como alvura e limpeza (D' ALMEIDA, 1988).

A principal finalidade do branqueamento da polpa celulósica é obter uma polpa com alvura que atenda às exigências do mercado. A alvura é consequência 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).

O branqueamento ocorre por meio de uma seqüência que compreende uma série de estágios em que diversos reagentes químicos são utilizados. O processo envolve oxidação e extração, sendo o cloro gasoso (Cl<sub>2</sub>), dióxido de



cloro ( $\text{ClO}_2$ ), hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e ozônio ( $\text{O}_3$ ) os oxidantes mais comumente utilizados. Os agentes de extração mais usados são: hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (D' ALMEIDA, 1988; DENCE e REEVE, 1996).

Os diversos estágios que compreendem uma seqüência de branqueamento são representados por notações específicas, utilizadas para indicar cada estágio e o tipo de reagente utilizado. A seguir alguns exemplos dessa notação (Quadro 1).

**Quadro 1 – Notação de alguns estágios de branqueamento**

<b>Estágio</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Reagentes usados</b>
Cloração	C	<b>Cloro gasoso ou água de cloro</b>
Dioxidação	D	<b>Solução aquosa de dióxido de cloro</b>
Oxigenação	O	<b>Gás oxigênio e álcali<sup>*</sup></b>
Peroxidação	P	<b>Solução aquosa de peróxido de hidrogênio e álcali<sup>*</sup></b>
<b>Peroxidação pressurizada</b>	<b>PO</b>	<b>Solução aquosa de peróxido de hidrogênio, álcali<sup>*</sup> e oxigênio</b>

<sup>\*</sup> Hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ )

Por exemplo a seqüência de branqueamento OD(PO)DP apresenta os seguintes estágios: oxidação (pré- $\text{O}_2$ ), dioxidação, peroxidação pressurizada, dioxidação e peroxidação (DENCE e REEVE, 1996).

O branqueamento de polpas químicas é efetuado passo a passo em seqüências de 2 a 9 estágios. Um estágio consiste da mistura da polpa com reagentes químicos e vapor, devendo a reação ser feita em recipientes adequados (DENCE e REEVE, 1996).

O branqueamento nas indústrias de celulose e papel é realizado em torres, onde normalmente a polpa é lavada após cada estágio em um sistema contra-corrente que proporciona economia de energia, água e reagentes (DENCE e REEVE, 1996).

O tipo e número de estágios de branqueamento dependem de alguns fatores como agressão ao meio ambiente, objetivo da alvura, processo de

polpação (kraft, sulfito, etc.), tipo de material fibroso (fibra curta, fibra longa, etc.) e o número kappa da polpa marrom (D'ALMEIDA, 1988).

O branqueamento resulta em aumento da alvura, perda de rendimento (3-10%), redução do grau de polimerização das cadeias de celulose e alteração da composição química de carboidratos (DENCE e REEVE, 1996).

### **2.2.1.Aspectos Gerais do Branqueamento**

As pastas celulósicas branqueadas contêm praticamente polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e pequena quantidade de extrativos oriundos da madeira (D'ALMEIDA, 1988).

Os parâmetros usuais que medem a eficiência do branqueamento são as propriedades ópticas da pasta (alvura, brancura, opacidade e estabilidade de alvura), relacionadas com a absorção ou reflexão de luz (DENCE e REEVE, 1996).

Outros parâmetros de importância também são avaliados, por exemplo, o teor de lignina residual que é usado para analisar a intensidade da deslignificação nos estágios de pré-branqueamento, e indicar a quantidade de reagentes do branqueamento que será necessária nos estágios posteriores. O número kappa e o número de permanganato são índices que permitem avaliar quantitativamente a lignina residual (D'ALMEIDA, 1988).

A viscosidade é uma medida indireta do grau médio de polimerização da celulose. Essa medida fornece a indicação relativa da degradação da celulose (decréscimo do peso molecular) resultante da ação do aquecimento, luz, ácidos, álcalis e agentes oxidantes. Durante o branqueamento, geralmente ocorre uma degradação dos carboidratos, paralela à remoção e modificação da lignina. Portanto, é necessário que se estabeleça um ponto de equilíbrio entre todas as variáveis do controle do branqueamento (D'ALMEIDA, 1988).

### 2.2.2. Seqüências de Branqueamento

A aplicação de uma seqüência de tratamentos utilizando substâncias químicas resulta na melhoria de alvura ou em termos de deslignificação da polpa. As lavagens feitas entre os estágios levam à remoção de impurezas dissolvidas, e é parcialmente responsável por melhoria na extensão e eficiência de alvejar e, além disso, sucessões de estágios proporcionam ação diferenciada de cada reagente químico e promove um efeito sinérgico no alvejamento e deslignificação (DENCE e REEVE, 1996).

Uma variedade de seqüências de branqueamento vem sendo desenvolvida, visando uma melhor qualidade e produção de papel (DEL RÍO *et al*, 1998).

Devido a razões ambientais e pressões de mercado, as indústrias de celulose têm reduzido o uso de reagentes químicos a base de cloro. O branqueamento ECF (elementary chlorine free) predomina nas indústrias, pois neste tipo de branqueamento o gás cloro é substituído pelo dióxido de cloro. Em outro processo, conhecido como branqueamento TCF (total chlorine free), utiliza-se reagentes que não possuem cloro em sua composição, tais como oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio (SANTOS e MANFREDI, 2000; DEL RÍO *et al*, 2000).

Atualmente cerca de 90% de toda a produção mundial de polpa branqueada resulta do branqueamento pela seqüência ECF (SUESS e FILHO, 2005).

O uso do dióxido de cloro trouxe vários benefícios na planta de branqueamento das indústrias, devido ao menor consumo e custos dos reagentes, melhoria na qualidade da polpa branqueada e benefícios ambientais, como por exemplo, a diminuição do fator AOX (compostos orgânicos halogenados adsorvíveis), que quantifica as substâncias que contêm cloro ligado organicamente. (KUBES e VAN HEININGEN, 1994; PRYKE *et al*, 1994).

Nos últimos anos tem havido um maior interesse em se utilizar o estágio D<sub>HT</sub> (chlorine dioxide at high temperature). Esta técnica é similar à hidrólise ácida (A/D) que é realizada em dois estágios, e tem por finalidade eliminar os ácidos hexenurônicos (AHex's) que consomem reagentes no branqueamento (SANTOS e MANFREDI, 2000). O estágio D<sub>HT</sub> é baseado no princípio em que a reação do dióxido de cloro com a lignina é mais rápido, em relação à reação com os ácidos

hexenurônicos, que por sua vez são eliminados sob as condições em que a hidrólise ácida é realizada (a alta temperatura e longo tempo de exposição) (EIRAS e COLODETTE, 2001).

O estágio  $D_{HT}$  é realizado em condições nas quais o pH varia de 3 a 4 e a temperatura é próxima a 95 °C, por um tempo que pode variar de 120 a 180 min. (EIRAS e COLODETTE, 2001).

O estágio de deslignificação com oxigênio (Pré- $O_2$ ) é definido como o estágio em que se utiliza oxigênio e álcali para remover frações de lignina em polpa não branqueada. Nessa etapa ocorre uma diminuição em média de 37% da lignina na polpa. O processo é conduzido sob pressão de 4 a 7 atmosferas, sob temperatura de 85 a 115 °C durante um tempo de 60 minutos (DENCE e REEVE, 1996 e SIQUEIRA e SILVA, 2003).

Com uma pré-deslignificação eficiente, a alvura desejada no branqueamento pode ser alcançada com significativa diminuição dos reagentes, cujas quantidades são estimadas proporcionalmente à deslignificação obtida (DENCE e REEVE, 1996).

O peróxido de hidrogênio é um reagente bastante conhecido no branqueamento de celulose. É utilizado em meio alcalino gerando o ânion peridroxila ( $HO\bar{O}$ ), um oxidante também forte e seletivo (SIQUEIRA E SILVA, 2003).

Diferentes tecnologias foram desenvolvidas para a utilização de  $H_2O_2$ , em substituição ao cloro gasoso e seus derivados. Essa substituição não só objetiva a redução do AOX, ou na diminuição da DQO (Demanda Química de Oxigênio), mas também a diminuição da reversão da alvura. O incremento da produção sem investimentos nos equipamentos geradores de compostos clorados, evitando assim maiores gastos de eletricidade são fatores favoráveis (SIQUEIRA E SILVA, 2003).

A combinação do peróxido de hidrogênio e dióxido de cloro tem mostrado ser uma maneira bastante eficiente para branquear polpas ECF. No caso das polpas TCF, melhores resultados tem sido obtidos com a combinação de peróxido de hidrogênio com oxigênio e ozônio.

### 2.3.Reversão de Alvura

O mercado consumidor de papel e polpa celulósica tem exigido alta alvura e alta estabilidade da mesma. O Brasil é um dos grandes exportadores de polpa branqueada e muitas das vezes os milhões de toneladas de polpa são transportados por meio de navios, sendo que uma polpa que sai do país pode demorar 1 mês para chegar à Europa. Um problema que vem ocorrendo é que que nesse tempo a polpa perde na alvura em que foi produzida, ocorrendo o que se chama de reversão de alvura. Devido a esse fato, a polpa é devolvida acarretando grandes prejuízos às indústrias.

Juntamente com a alvura da polpa kraft branqueada, outro importante parâmetro de qualidade é a estabilidade de alvura. Usualmente denominada por reversão de alvura, a estabilidade é mensurada pela diferença entre a alvura antes e após tratamento térmico em estufa ( $\Delta R457$  %ISO). Polpas branqueadas com alvuras de mercado podem conter ainda pequenas quantidades de substâncias que contém grupos leucocromóforos, isto é, substâncias que poderão vir a ser cromóforas (COSTA *et al*, 2003).

A presença de grupos cromóforos na polpa branqueada tem sido relatada como principal fator de indução à reversão de alvura. Substâncias que apresentam grupos cromóforos absorvem luz na região do visível do espectro eletromagnético e essa absorção representa o pré-requisito para o amarelecimento da polpa (FORSSKÅHL, 2000).

O termo reversão de alvura usualmente refere-se ao processo em que uma polpa com alto nível de alvura sofre, com o passar do tempo, perda da alvura, tornando-se amarelada. É aceito, geralmente, que a descoloração de polpa mecânica é causada por cromóforos localizados na lignina, ou modificações desta que ocorrem durante a manufatura ou estocagem. A presença de íons metálicos, extrativos, outros componentes da madeira e aditivos químicos são desfavoráveis, pois podem participar de reações, levando ao amarelecimento. Fatores externos tais como luz, calor, gases ou outras combinações são de crucial importância para o processo de amarelecimento e sua propagação (FORSSKÅHL, 2000).

Os parâmetros usuais que avaliam a eficiência do branqueamento estão relacionados com as propriedades ópticas da pasta celulósica. Para especificar a cor de materiais brancos, foram desenvolvidos índices específicos que se referem ao tipo de fenômeno em questão. Por exemplo, o fator reflectância no azul (Alvura ISO) é usado para avaliar a qualidade óptica da pasta após o branqueamento. Como a pasta celulósica é ligeiramente mais absorvente de luz azul, utiliza-se o filtro para comprimento de onda de 457 nm (luz azul) para medir a quantidade de luz refletida pela superfície do papel (D' ALMEIDA, 1998).

Segundo FORSSKÅHL *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, enquanto a contribuição da lignina está mais correlacionada ao amarelecimento de polpas mecânicas.

Os processos de polpação e branqueamento levam à formação de pentoses, hexoses e ácidos hexenurônicos, podendo estes últimos levarem à formação de derivados de fenol, enol e furano. De acordo com BUCHERT *et al.* (1997) a reversão de alvura é proporcional ao conteúdo de ácidos hexenurônicos (AHex's) na polpa, que pode ser reduzido com um tratamento de hidrólise (HENRICSON, 1997). THEANDER (1987) citado por FORSSKÅHL, 2000, mostrou que os derivados fenólicos, enólicos e furânicos podem ser precursores de cor, mas os ácidos glicurônico e redúctico, bem como seus produtos de conversão, apresentam potencial de amarelecimento ainda maior.

As causas da reversão de alvura em polpas químicas branqueadas podem ter origem na modificação dos componentes da celulose e hemicelulose, com conseqüente formação de duplas ligações, grupos cetônicos, aldeídicos e grupos carboxílicos (por exemplo, ácidos urônicos) que poderiam interagir com o alto residual de metais (THEANDER, 1987 e LEWIN, 1987 )

Em condições mais severas ocorre hidrólise, despolimerização e rearranjos dos carboidratos. Particularmente, durante tratamento a alta temperatura, ocorre a formação de compostos furânicos (THEANDER e NELSON, 1988).

Recentemente, GELLERSTEDT *et al.* (2003) citaram que nem os ácidos hexenurônicos (AHex's) presentes nas xilanas, nem as estruturas oxidadas tipo não-ligninas (carboxilas e carbonilas na celulose) contribuem, na sua origem, para a cor 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 que é no estágio de deslignificação com oxigênio que ocorre o aumento de estruturas oxidadas tipo não-ligninas, porém o conteúdo de AHex's permanece inalterado.

Segundo GELLERSTEDT *et al.* (2003) a perda de alvura do papel é influenciada pela quantidade de água na polpa, pela temperatura, tempo de armazenamento e pH da polpa. Um alto valor de reversão de alvura foi encontrado a um nível de secura de 92%, temperatura de 60 °C, ou mais alta, pH 4 a 5.

Recentemente, JÄÄSKELÄINEN *et al.* (2003) analisaram o residual de lignina em polpa por Espectrometria de Ramam. Observou-se que em polpa branqueada ECF há uma notável quantidade de estruturas insaturadas, e que uma pequena porção de quinonas está presente em polpas de eucalipto, podendo ser esses grupos os causadores da reversão de alvura.

A reversão de alvura de polpa branqueada é induzida pela luz e/ou calor. A intensidade da reversão depende de fatores ambientais e da natureza química da polpa, a qual é influenciada pela matéria prima, processo de fabricação, etc. A importância dos seguintes fatores já foi relatada:

- Tipo de madeira (FORSSKÅHI, 2000 e COLODETTE *et al.*, 2003),
- Tipos de cozimento e de polpa (SMIT, 1993 e RAPSON e SPINNER, 1979),
- Tipo de seqüência de branqueamento e arranjo dos estágios (CHIRAT *et al.*, 1997)
- Tipo e dosagem de reagentes (SAVOIE e TESSIER, 2001),
- Teores de lignina (GIANQIANG *et al.*, 2001 e MATEO *et al.*, 2002) e de lignina precipitada (MATEO *et al.*, 2003),
- Presença de resinas (GULLICHSEN e SÖDERHELM, 1984),

- Presença de complexos lignina-carboidrato (COSTA *et al.*, 2001 e GELLERSTEDT *et al.*, 2003),
- Presença de hemiceluloses e grupos urônicos (VUORINEN *et al.*, 1999),
- Presença de grupos oxidados tipo carbonila (RAPSON e HAKIN, 1957, SJÖSTRÖM e ERIKSSON, 1968, GELLERSTEDT *et al.*, 2003) e
- Presença de metais (RAPSON e SPINNER, 1979, GELLERSTEDT *et al.*, 1983, citado por MCLELLAN *et al.*, 1990, SMIT, 1993).

Um estudo recente de padronização de procedimentos de reversão de alvura demonstrou também a influência do tempo de exposição, pH, teor de matéria seca, e o número de repetições de análise sobre a reversão de alvura (COLODETTE *et al.*, 2003).

Para avaliar a estabilidade de alvura é necessário submeter a polpa branqueada às condições de reversão, cujo teste pode ser realizado a seco ou sob umidade. O processo a seco consiste em submeter a polpa branqueada, sob a forma de folha prensada, a um tratamento térmico em estufa a 105 °C com tempo de permanência variável, de acordo com a metodologia adotada (D'ALMEIDA, 1988).

O domínio das causas da reversão de alvura, particularmente o conhecimento dos estágios e condições operacionais de branqueamento que a favorecem, tem sido um desafio. Estudos visando reduzir os custos de operação da etapa de branqueamento e que, ao mesmo tempo, resultem em polpa de alta estabilidade de alvura são de grande relevância para a indústria de polpa kraft branqueada (EIRAS e COLODETTE, 2003).



## 2.4. Fechamento de Circuitos em Fábricas de Celulose e Papel

As indústrias de celulose e papel consomem uma grande quantidade de água e energia. Devido a fatores ambientais e circunstâncias econômicas, existe uma tendência em reutilizar a água, e com isso circuitos fechados têm sido implantados (LACORTE *et al*, 2003).

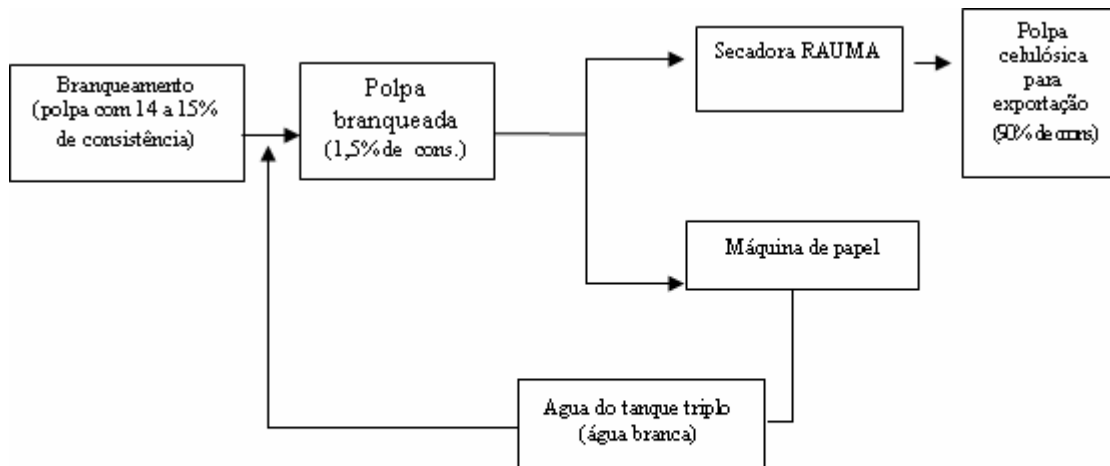
A pesquisa e aplicações de tecnologias de fechamento de circuitos de água, TEF (Totally Effluent Free), está em franco desenvolvimento, objetivando a minimização da descarga de efluentes, através do desvio das águas usadas para circuitos fechados de tratamento e reuso. A TEF provavelmente será a responsável pela perpetuação e adequação das empresas de celulose em suas comunidades e ao meio ambiente (SIQUEIRA e SILVA, 2003).

Entretanto, com a reutilização da água ocorre um acúmulo de matéria orgânica proveniente de extrativos lipofílicos da madeira e de aditivos, podendo levar à formação de incrustações no maquinário (*pitch*) e contaminação da polpa branqueada, o que pode comprometer a estabilidade de alvura dessa. Estes problemas elevam os custos de produção e alteram a qualidade do produto final (LACORTE *et al*, 2003).

O fechamento de circuitos (processos TEF) tem causado o aumento na concentração de vários compostos solúveis, resultando na readsorção desses materiais nas fibras da madeira, afetando assim as propriedades óticas e a estabilidade de alvura da polpa (FORSSKÄHI, 2000).

No industrial SUZANO Bahia-Sul a polpa branqueada chega ao final do processo com consistência (teor de matéria absolutamente seca) de 14 a 15%. Para a formação do papel é necessária uma diluição de aproximadamente 10 vezes, o que corresponde a um grande volume de água para se chegar a 1,5 % de consistência, conforme apresentado na Figura 1.

A indústria que forneceu a polpa para o estudo aqui apresentado recolhe a água utilizada para diluir a polpa que segue para a máquina de papel e a armazena em um tanque, conhecido como tanque triplo. Essa água, conhecida como água branca, é reutilizada na diluição de mais polpa que segue para a máquina secadora RAUMA.



**Figura 1** - Origem da água branca no industrial SUZANO Bahia-Sul

Acredita-se que a reutilização da água branca pode estar comprometendo a alvura e/ou a estabilidade de alvura da polpa tipo exportação, e ainda, a passagem dessa polpa por uma secadora pode acelerar o processo.

## 2.5. Pirólise

A técnica de pirólise tem por definição a quebra de macromoléculas em moléculas menores pela ação de energia térmica, na ausência de oxigênio. Esta técnica tem sido utilizada como uma extensão da cromatografia gasosa e permite a análise de materiais poliméricos, incluindo polímeros naturais, tais como a celulose e também polímeros sintéticos (WAMPLER, 1999).

A pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG/EM) vem sendo amplamente utilizada na área de química da madeira, celulose e papel, para a identificação de lignina residual em polpa kraft (DEL RÍO *et al*, 2005), estudo da relação siringil/guaiacil (RODRIGUES *et al*, 2001), caracterização de extrativos e *pitch* (GONZÁLEZ-VILA *et al*, 1997), estudo de rendimento de polpação utilizando-se de diferentes madeiras de eucalipto (HERNANDO *et al*, 2004) e também no estudo de impurezas em polpa branqueada TCF (DEL RÍO *et al*, 1998).

O estudo da composição química de polpas branqueadas pela técnica de pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG/EM), poderá ser útil na determinação dos constituintes que não foram extraídos com solventes orgânicos, e que podem estar envolvidos no processo de reversão de alvura.

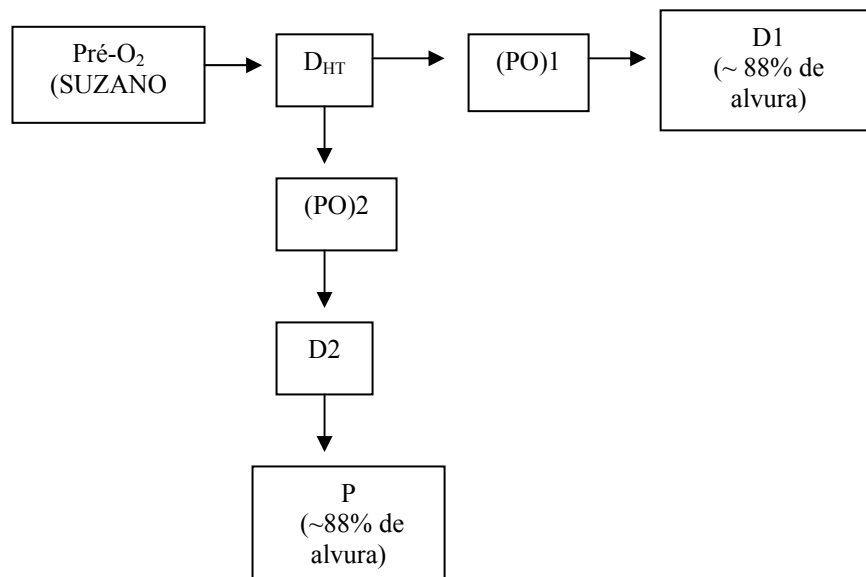
### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Material

Amostras de polpa pré-branqueada (Pré-O<sub>2</sub>) e de polpas obtidas após cada estágio de branqueamento pela seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)D foram fornecidas pela indústria de papel e celulose Suzano Bahia Sul. Também foi coletada uma amostra da polpa branqueada após a lavagem com a água branca, que é denominada denominada de RAUMA.

A amostra de água branca foi coletada no tanque triplo da indústria Suzano. Para o branqueamento em laboratório pelas seqüências OD<sub>HT</sub>(PO)D e OD<sub>HT</sub>(PO)DP, utilizou-se uma amostra de polpa pré-O<sub>2</sub> também fornecida pela mesma indústria.

As seqüências de branqueamento OD<sub>HT</sub>(PO)D e OD<sub>HT</sub>(PO)DP foram realizadas em laboratório seguindo-se os mesmos procedimentos, diferindo apenas nas quantidades de reagentes químicos aplicados. Os estágios de deslignificação com oxigênio (Pré-O<sub>2</sub>) e o estágio dióxido de cloro a quente (D<sub>HT</sub>) são comuns às duas seqüências. O branqueamento em laboratório seguiu o esquema mostrado pela Figura 2 abaixo:



**Figura 2** - Seqüências de branqueamento realizadas em laboratório

O branqueamento foi realizado utilizando-se de 500g a.s (absolutamente seca) de polpa pré-branqueada com oxigênio fornecida pela indústria Suzano Bahia-Sul. O estágio dióxido de cloro em alta temperatura, foi realizado em sacos de polietileno, que foram colocados em banho de vapor termostatizado. O estágio de peroxidação pressurizado foi realizado no aparelho Quantum Mark V. O estágio dióxido seguiu os mesmos procedimentos do dióxido de cloro em alta temperatura, sendo necessário realizar testes de carga de reagentes para se chegar à alvura próxima daquela alcançada na indústria (88% ISO). O estágio de peróxido de hidrogênio foi também realizado com as amostras em sacos de polietileno, que foram colocados em banho de vapor termostatizado, e novamente necessário foram feitos testes de reagentes, para se chegar à alvura desejada.

### 3.2. Caracterização da Polpa Celulósica

A Tabela 1 apresenta as referências contendo as metodologias referentes aos parâmetros utilizados para a caracterização de cada estágio após as seqüências de branqueamento.

**Tabela 1** - Parâmetros e metodologia para a avaliação da qualidade de polpas celulósicas

<b>Parâmetros Analisados</b>	<b>Metodologia</b>
Confecção de folhas	TAPPI* – 205
Viscosidade	TAPPI – 236
Número Kappa	TAPPI – 230
Teor de Cinzas	TAPPI – 211
Conteúdo de Metais	TAPPI – 266
Alvura	TAPPI – 260
Reversão de Alvura	TAPPI – 200
Número de Cor Posterior	TAPPI TIS 017-10
Ácidos hexenurônicos	Norma LCP**

\* Normas TAPPI (Techinal Association of Pulp and Paper Industry), 1996-1997.

\*\* Adaptado de Vuorinem *et al.*, 1999.

Para a caracterização da polpa celulósica foram confeccionadas folhas obtidas pela prensagem da polpa.

### 3.3. Extração com Diclorometano (DCM) e Acetato de Etila (AcOEt)

Amostras de polpa (10g a.s.) obtidas após cada estágio da seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)D e após a lavagem na secadora RAUMA antes e após terem passados pelo processo de reversão a seco, foram submetidas à extração seqüencial em aparelho tipo Soxhlet utilizando-se DCM (16h) e AcOEt (16h), previamente destilados. Todos os extratos foram concentrados sob pressão reduzida em evaporador rotativo, sendo as extrações realizadas em duplicatas. O mesmo procedimento foi realizado utilizando-se as amostras obtidas após

cada estágio das sequências OD<sub>HT</sub>(PO)D e OD<sub>HT</sub>(PO)DP, realizadas em laboratório.

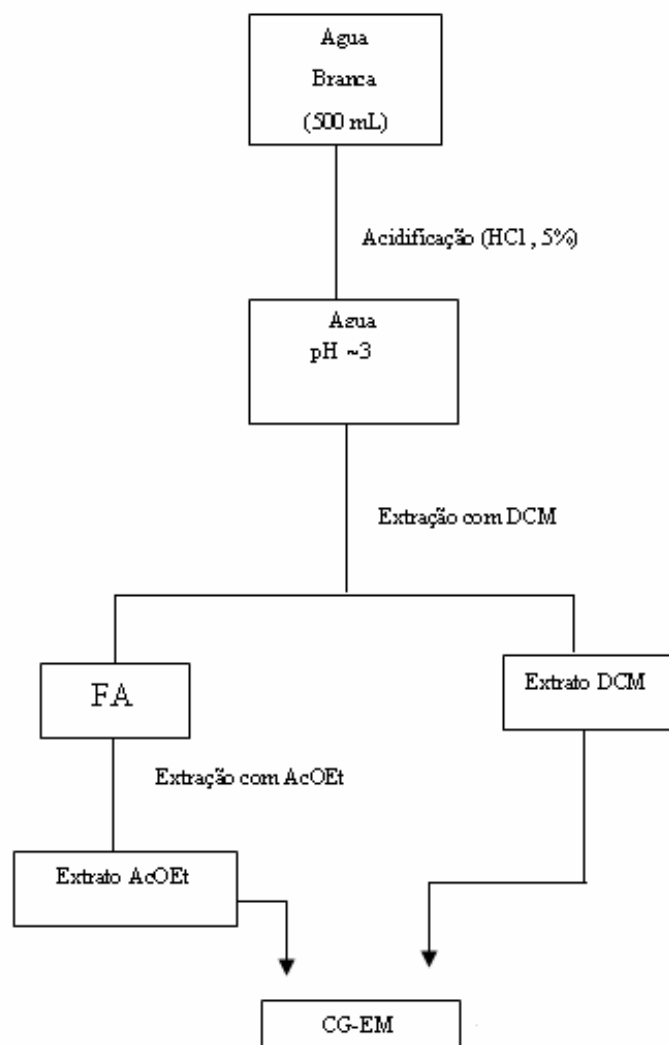
### **3.4. Extração com Água**

Foram realizadas extrações com água das amostras dos últimos estágios das seqüências OD<sub>HT</sub>(PO)D e após a lavagem na máquina de secagem RAUMA e OD<sub>HT</sub>(PO)D e OD<sub>HT</sub>(PO)DP realizadas em laboratório. As extrações foram realizadas para amostras não-revertidas e revertidas pelo processo a seco.

Para a extração com água, 10g a.s. das amostras de polpa, foram colocadas em sacos de polietileno juntamente com 30 mL de água deionizada. Os sacos foram vedados e deixados em local escuro por 24 horas (adaptado de GELLERSTEDT e DAHLMAN, 2003). Após esse tempo, a água foi drenada e os extratos foram liofilizados em equipamento Edwards Super Modulyo.

### **3.5. Análise da água Branca do Tanque Triplo**

Uma amostra de 500 mL da água do tanque triplo foi acidificada até pH ~ 3 com solução aquosa de HCl 5%. Em seguida, foi feita extração seqüencial com DCM (3x40 mL) e AcOEt (3x40 mL) conforme o esquema da Figura 3.



**Figura 3** - Esquema de extração para a amostra de água branca do tanque triplo.

Os extratos em DCM e AcOEt da água branca foram concentrados em evaporador rotativo. Esse procedimento foi realizado em duplicata.

Para a determinação do teor de resíduos sólidos da água branca, foram coletadas duas alíquotas de 100 mL da água. Essas amostras foram aquecidas em chapa aquecedora sob temperatura de 40 a 50 °C. Após a redução de aproximadamente 75% do volume, as amostras foram transferidas para beckeres de 50 mL previamente pesados, e então levadas até *secura total*.

### **3.6. Análise no UV visível**

As folhinhas de polpas referentes a cada estágio de branqueamento da seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)D, e após ter passado pela secadora RAUMA foram cortadas em quadrados de aproximadamente 3 cm, que foram colocados no espectrômetro de UV visível de reflectância da marca CINTRA 20. Foram realizadas as leituras na faixa de 100 a 1000 nm. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras dos estágios das seqüências OD<sub>HT</sub>(PO)D e OD<sub>HT</sub>(PO)DP (realizadas em laboratório).

### **3.7. Análise dos Extratos por Espectroscopia no Infravermelho – IV**

Os espectros na região do infravermelho foram registrados em pastilhas de KBr ou como filme líquido, em placas de NaCl, e obtidos em espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 1000, na região de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>.

### **3.8. Análise por CG-EM**

#### **3.8.1. Análise Qualitativa**

Os extratos foram derivatizados pelo processo de silição e posteriormente analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Foram pesados 3mg do extrato em vidro cônico para reações, e em seguida adicionou-se 60 µL de piridina, agitando-se a mistura até a completa homogeneização. A esta solução foram adicionados 100 µL da mistura reacional de N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) contendo 4% de trimetilclorosilano (TMCS). Essa mistura foi aquecida em banho de glicerina a uma temperatura de 70 °C por 30 minutos. Para a análise, foi injetado no cromatógrafo 1 µL da mistura (ORSA e HOLMBOM, 1994).

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 de diâmetro; filme de 0,25 µm) usando 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 /min. A temperatura final permaneceu em 285 °C por 40 minutos. A temperatura na interface do sistema CG-EM foi de 290 °C (SILVESTRE *et al.*,2001; FREIRE *et al.*, 2002). O detector de massas operou com ionização por impacto de elétrons (70 eV) e varredura de massas entre os intervalos de 30 e 600 Da.

A identificação foi feita por comparação com os espectros de massas da biblioteca Wiley 7 e com as fragmentações descritas por CRUZ (2004) e AZEVEDO (2005).

### **3.8.2. Análise Quantitativa**

Para a realização da análise quantitativa, o aparelho CG-EM foi calibrado com compostos de referência, representativos das principais classes de compostos presentes nas amostras (utilizou-se hexadecan-1-ol, ácido hexadecanóico, glicose, ácido *trans*-ferúlico e  $\beta$ -sitosterol). A calibração foi feita utilizando-se os padrões internos ácido hexanodióico e o tetracosano (na concentração de 0,15625 mg/mL), conforme descrito por GRANT (1995). Os respectivos Fatores de Resposta Relativos (RRF) para os compostos de referência, necessários para a quantificação das áreas dos picos de cada componente das amostras, foram calculados a partir da média de 16 análises, com os compostos na concentração de 0,15625 mg/mL após a siliilação com BSTFA e TMSCl em piridina (SILVESTRE *et al.*, 2001).

O tempo médio da análise cromatográfica foi de 96 minutos. Até o tempo de retenção de 38 minutos foram utilizados os valores de RRF calculados com base no ácido hexanodióico, que tem tempo de retenção próximo a 21 minutos. Para os compostos com tempo de retenção superior a 38 minutos foram utilizados os valores de RRF referentes ao tetracosano, cujo tempo de retenção é de aproximadamente 44 minutos .

### **3.9. Análise por Pi-CG/EM**

Amostras de polpas branqueadas obtidas no último estágio de branqueamento pela seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)D da indústria, da polpa RAUMA e dos últimos estágios das seqüências OD<sub>HT</sub>(PO)D e OD<sub>HT</sub>(PO)DP branqueadas

em laboratório, foram analisadas por Pi-CG/EM. As análises foram realizadas em aparelho marca Shimadzu PQ5050A usando coluna capilar de sílica fundida DB-WAX (30 m X 0,25 mm de diâmetro; 0,25 µm de filme), usando hélio como gás de arraste. Uma amostra de aproximadamente 100 µg de polpa foi colocada em um cadinho de platina e injetada no forno de pirólise aquecido à 610 °C. A temperatura do injetor foi de 100 °C. A temperatura inicial da coluna foi de 40 °C por 1 minuto, 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 (70 eV) e varredura de massas entre os intervalos de 30 e 600 Da (adaptado de DEL RÍO et al., 2005).

A identificação foi feita por comparação com os espectros de massas da biblioteca Wiley 7 e pelas fragmentações descritas na literatura (RODRIGUES *et al.* (2001), HERNANDO *et al.* (2004) e DEL RÍO *et al.* (2005)).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### *Parte 1 - Polpa branqueada na indústria pela seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)D*

#### 1. Caracterização da Polpa Celulósica

A caracterização da polpa foi realizada para cada estágio de branqueamento da seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)D e após ter passado pela secadora RAUMA da indústria.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros analisados e os resultados obtidos em cada caso.

**Tabela 4** - Resultados das análises de caracterização da polpa branqueada na indústria pela seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)D e após secagem na máquina RAUMA.

Parâmetros Analisados	O	D <sub>HT</sub>	PO	D	RAUMA
Número Kappa	10,5	4,7	3,2	2,1	<b>2,1</b>
Viscosidade, cP	23,4	—	20,1	19,6	—
Alvura, % ISO (antes da reversão)	57,6	72,4	86,0	88,0	<b>88,0</b>
Alvura, % ISO (após a reversão)	55,7	68,1	82,8	85,1	<b>85,2</b>
NCP (Número de Cor Posterior)	2,01	2,21	0,65	0,49	<b>0,47</b>
Ácidos Hexenurônicos, mmol/Kg	54,6	19,0	17,5	11,6	<b>11,7</b>
Teor de Cinzas	0,45	0,28	0,21	0,22	<b>0,20</b>
Conteúdo de Metais/ Mn (mg/Kg)	13,6	3,7	2,0	2,2	<b>1,1</b>
Fe	87,7	48,9	37,6	29,9	<b>25,2</b>
Cu	1,6	0	0	0	<b>0</b>
Ca	598,0	136,0	76,4	61,9	<b>60,2</b>
Mg	<b>384,1</b>	<b>283,3</b>	<b>242,0</b>	<b>233,3</b>	<b>178,0</b>

O primeiro estágio de branqueamento realizado (O) leva à formação da polpa denominada Pré-O<sub>2</sub> e é considerado um estágio de deslignificação e branqueamento (DENCE e REEVE, 1996). Neste estágio ocorre a remoção de

grande parte da lignina que estava retida na polpa marrom, porém muitas outras substâncias passíveis de oxidação não são removidas.

Os maiores valores para número kappa (10,5), ácidos hexenurônicos (54,6 mmol/Kg), teor de cinzas (0,45%) e de metais são observados no estágio Pré-O<sub>2</sub>, conseqüentemente um alto valor de número de cor posterior (2,01).

No estágio D<sub>HT</sub> houve uma efetiva remoção no teor de ácidos hexenurônicos, com diminuição de aproximadamente 65%. O número kappa abaixou em torno de 55% em relação à polpa pré-branqueada e houve um ganho na alvura de 14,8 pontos. Dentre todos os estágios, o D<sub>HT</sub> foi o que removeu maior porcentagem de todos os metais, promovido certamente pelo meio ácido. Nesse estágio foi encontrado o maior valor de reversão de alvura, provavelmente pela formação e/ou transformação de certas substâncias em compostos cromóforos.

Muitos estudos têm mostrado que ácidos hexenurônicos podem ser formados durante a polpação kraft (TELEMAN *et al.*, 1995; BUCHERT *et al.*, 1995 e VUORINEN *et al.*, 1999), sendo mais intensa a formação desses quando se utiliza de madeira de fibra curta, que contém maior teor de xilanas comparado com as madeiras de fibra longa. Devido à sua natureza química, os ácidos hexenurônicos podem reagir com diversos oxidantes, incluindo permanganato e importantes reagentes químicos utilizados no branqueamento, que agem eletrofilicamente como cloro, dióxido de cloro, ozônio, perácidos e outros, mas não reagem em meios alcalinos como oxigênio e/ou peróxido (TELEMAN *et al.*, 1995).

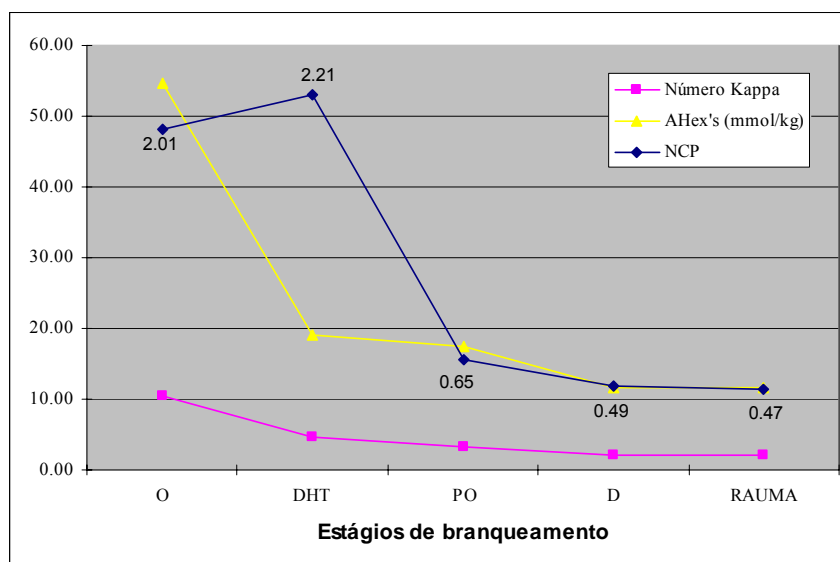
Ácidos hexenurônicos contabilizam certa quantidade de número kappa na polpa e sua remoção pode conduzir à economia de reagentes químicos durante a operação de branqueamento, proporcional à quantidade de ácido hexenurônico removido da polpa (SILTALA *et al.*, 1998).

O estágio PO apresentou uma redução de 1,5 no número kappa, em relação ao estágio D<sub>HT</sub>. Também foi observada uma pequena redução na viscosidade (3,3 cP) em relação ao estágio D<sub>HT</sub>, certamente ocasionada pela hidrólise dos carboidratos que ocorre em meio alcalino. O número de cor posterior diminuiu em 1,56 pontos. Isso ocorre devido ao fato de que no branqueamento de polpas químicas o peróxido remove a lignina parcialmente e transforma grupos cromóforos em grupos carboxílicos incolores, exercendo uma ação deslignificante e alvejante (DENCE e REEVE, 1996).

O estágio D final e a polpa que passou pela secadora RAUMA não apresentam entre si diferenças consideráveis quanto à caracterização química. O número kappa de 2,1 pontos indica que ainda restam na polpa branqueada substâncias passíveis de serem oxidadas, tais como lignina residual, ácidos hexenurônicos e quinonas (SUESS E FILHO, 2005). No estágio D final houve uma pequena redução de 0,16 pontos no número de cor posterior em relação ao estágio anterior.

De acordo com a Figura 4, observa-se que não houve alteração significativa na reversão do último estágio após ter passado pela secadora RAUMA, uma vez que obteve-se praticamente o mesmo número de cor posterior.

O perfil de reversão de alvura da polpa branqueada pela seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)D da indústria é comparável aos resultados obtidos por EIRAS e COLODETTE (2003). Nota-se um aumento na reversão de alvura nos estágios ácidos contendo dióxido de cloro, sendo o maior valor de reversão observado no estágio D<sub>HT</sub>. A reversão decresce nos estágios alcalinos contendo peróxido, no estágio PO, onde se observa uma redução de 1,56 pontos no número de cor posterior e uma pequena redução na reversão no estágio D final, mesmo sendo um estágio ácido, esse valor é mantido na polpa após ter passado pela secadora RAUMA.



**Figura 4** – Variação do número kappa, ácidos hexenurônicos e número de cor posterior nos estágios de branqueamento da seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)D e após secagem na máquina RAUMA da indústria.

Observa-se que há uma ótima correlação entre número kappa e teor de ácidos hexenurônicos, pois ambos decrescem do primeiro ao último estágio de forma bastante parecida, conforme ilustrado na Figura 4. Do estágio D<sub>HT</sub> em diante o número kappa e o teor de AHex's seguem o padrão próximo ao da reversão.

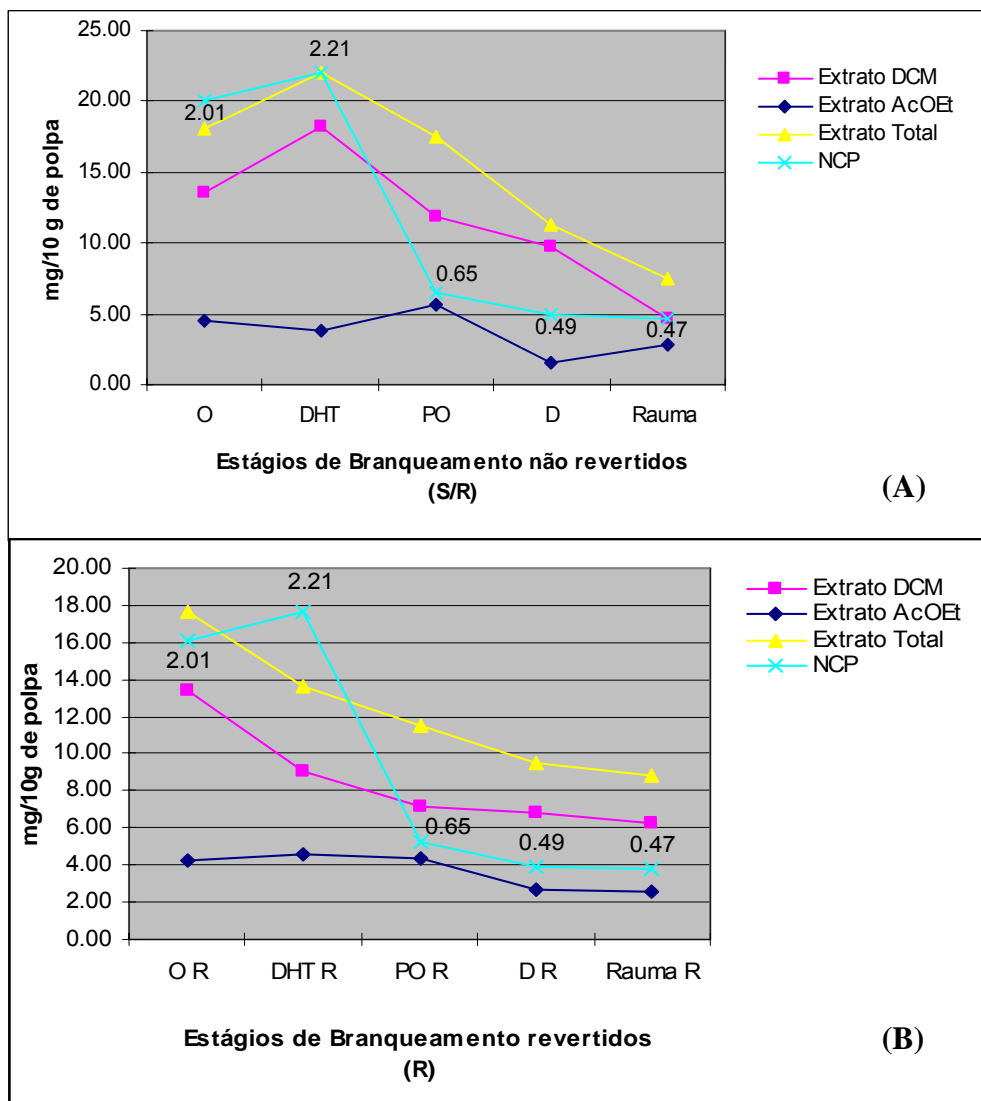
## 2. Quantificação dos Extratos

O DCM extraiu maior quantidade de compostos do que o AcOEt, em todos os estágios, possivelmente por ter sido o primeiro solvente utilizado.

De acordo com a Figura 5, para o primeiro estágio de branqueamento (Pré-O<sub>2</sub>) não houve diferença em massa nos extratos, tanto para as amostras sem reversão e revertidas nos dois solventes utilizados. As quantidades de massas das amostras dos estágios revertidos D<sub>HT</sub>, PO e D foram menores em relação às mesmas amostras não revertidas, quando o solvente era o DCM. Sendo que, a amostra de polpa que passou pela secadora RAUMA apresentou maior massa de extrato em DCM quando revertida.

Os extratos obtidos em AcOEt não tiveram grandes diferenças em massa para as amostras dos estágios sem reversão (S/R) e revertidos (R). As amostras dos estágios D<sub>HT</sub> e D final revertidos tiveram maiores massas em relação aos mesmos estágios não revertidos, ocorrendo o contrário para o estágio PO.

A polpa não revertida do estágio D<sub>HT</sub> teve maior massa de extrato em DCM em relação a todos os estágios. De acordo com SILVESTRE *et al.* (2001), no primeiro estágio que se utiliza dióxido de cloro observa-se um aumento de extrativos devido o aumento da acessibilidade desses, que por sua vez são degradados e removidos durante as outras etapas.



**Figura 5** - Variação entre quantidades de extratos (mg) e Número de Cor Posterior (NCP): **(A)**- nos estágios não revertidos (S/R) e **(B)**- estágios revertidos (R).

A quantidade de extrato total e extrato em DCM para os estágios de branqueamento não revertidos seguem o perfil próximo ao da reversão de alvura. No estágio D<sub>HT</sub> tem-se um máximo na reversão e na quantidade desses extratos,

nos estágios posteriores há uma diminuição dos mesmos. Os extratos em AcOEt apresentam o padrão inverso ao da reversão.

Para os estágios revertidos a quantidade de extrato total e em DCM seguem a mesma tendência, decrescendo do primeiro ao último estágio, porém não se correlacionam com a reversão. Os extratos em AcOEt se mantêm do primeiro ao terceiro estágio e depois decaem juntamente com a reversão. No estágio D<sub>HT</sub> R tem-se maior quantidade de compostos polares do que o mesmo estágio S/R, indicando que possivelmente, durante o processo de reversão houve a formação desses compostos.

### **3. Análise por Espectroscopia no UV visível**

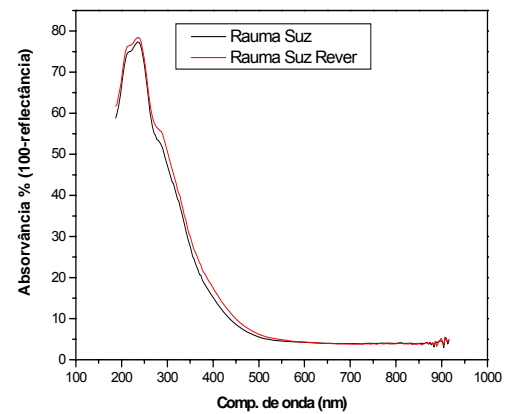
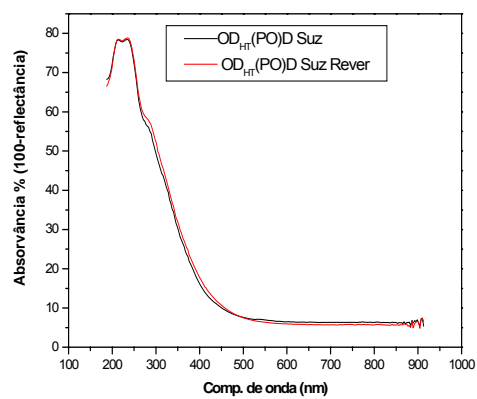
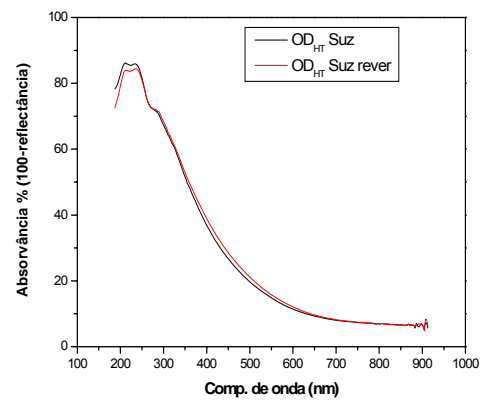
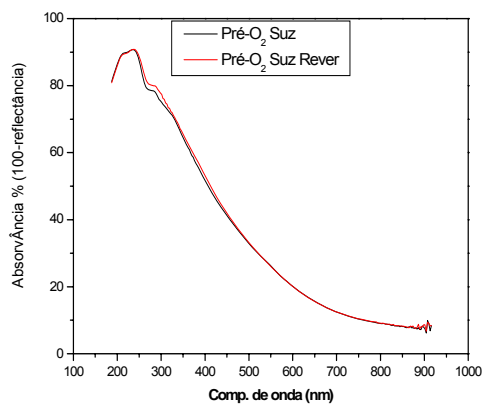
A análise quantitativa dos extratos não informa sobre a natureza química dos compostos presentes nas amostras S/R e R. A análise das amostras de polpa no UV visível permite averiguar se há diferenças quanto à absorvância das amostras S/R e R, e em quais regiões do espectro.

De acordo com a Figura 6, as amostras não revertidas não apresentaram grandes diferenças em relação às revertidas. No estágio Pré-O<sub>2</sub>, nota-se um pequeno aumento na absorvância perto de 280 nm, região dos compostos aromáticos, GELLERSTEDT e DAHLMAN (2003) observaram um aumento na absorvância nesta mesma região para amostras de polpas revertidas.

No estágio D<sub>HT</sub> da amostra revertida há uma queda na absorvância na faixa de 200 a 250 nm. É possível que durante a reversão de alvura os compostos que tinham absorvância nesta faixa tenham sofrido degradações.

O estágio PO e o estágio D final não apresentaram diferenças, mostrando um aumento pouco significativo na absorvância em 280 nm para as amostras revertidas. No caso da amostra RAUMA esse mesmo aumento é mais significativo.





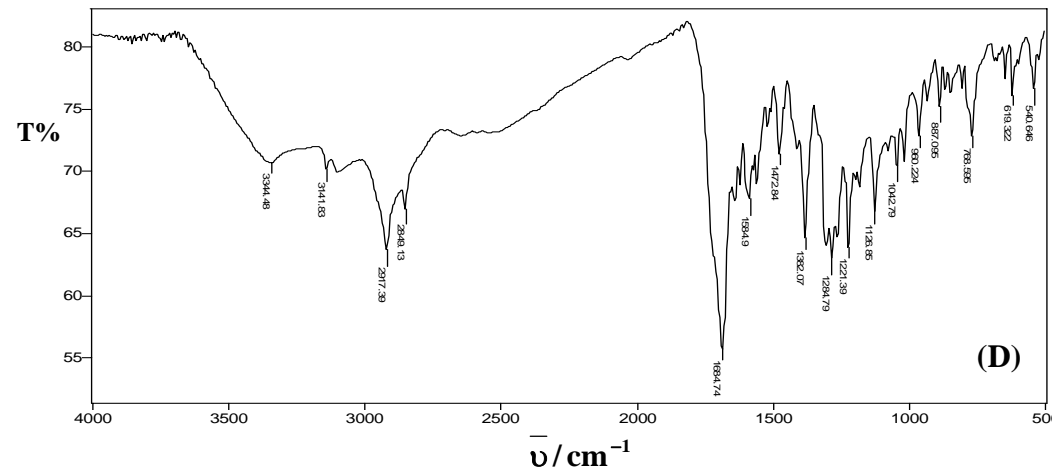
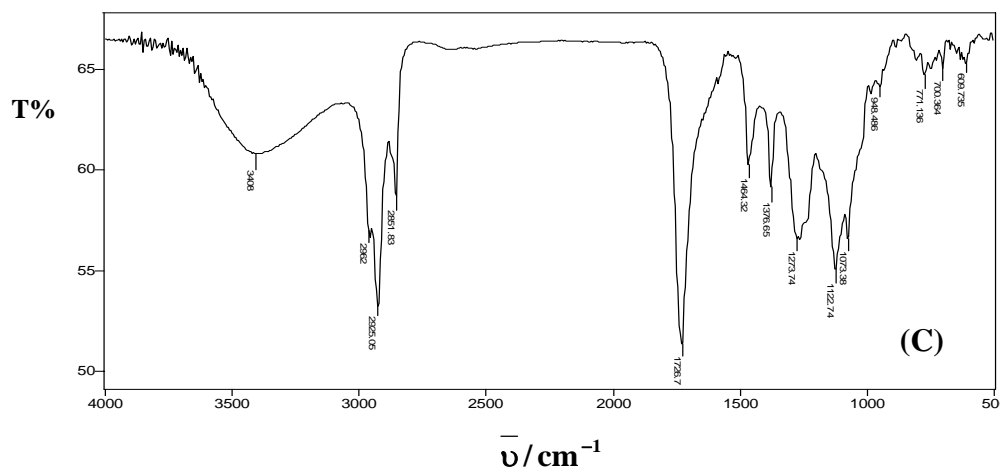
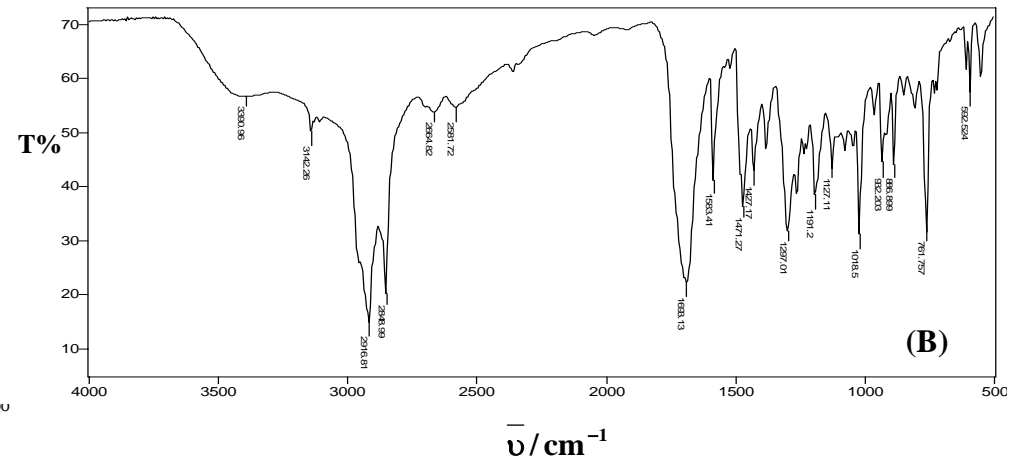
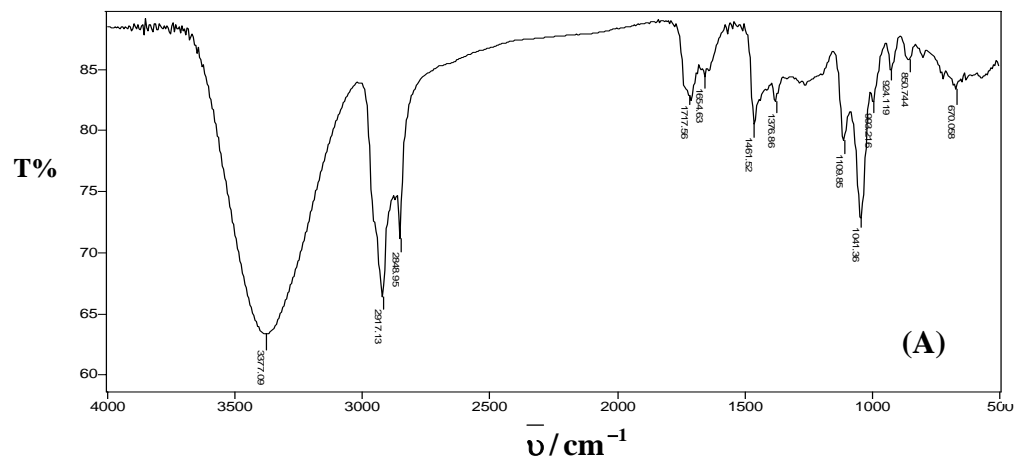
**Figura 6** - Absorvância de luz em polpas branqueadas nos estágios de branqueamento Pré-O<sub>2</sub>, OD<sub>HT</sub>, D final e RAUMA sem reversão (S/R) e revertidos (R).

#### 4. Análise por Espectroscopia no Infravermelho – IV

A análise quantitativa dos extratos e a análise no UV-visível das polpas apresentam algumas correlações com o fator reversão de alvura, mas não possibilitam a identificação dos compostos envolvidos no processo. Desse modo, foi necessário utilizar métodos químicos de identificação de compostos orgânicos, como a análise de espectrometria no infravermelho e espectrometria de massas.

A análise por espectrometria no infravermelho possibilita a identificação de grupos funcionais, especificamente na região de 4000 e 500  $\text{cm}^{-1}$  para o caso dos compostos orgânicos (SILVERSTEIN *et al*, 2002).

Para fins de ilustração, estão apresentados a seguir (Figura 7) apenas os espectros em que foram observadas diferenças significativas.



**Figura 7** - Espectros no Infravermelho dos extratos da polpa branqueada referente ao estágio Pré-O<sub>2</sub>. **(A)**- extrato em DCM da polpa Pré-O<sub>2</sub> S/R, **(B)**- extrato em DCM da polpa Pré-O<sub>2</sub> R, **(C)**- extrato em AcOEt da polpa Pré-O<sub>2</sub> S/R, **(D)**- extrato em AcOEt da polpa Pré-O<sub>2</sub> R.

De acordo com a Figura 7, os espectros no infravermelho da polpa obtida do estágio Pré-O<sub>2</sub> apresentaram algumas diferenças. Para o extrato em DCM da amostra não revertida foram observadas as bandas de maior intensidade em 3377 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento OH, indicando a presença de álcoois e possivelmente ácidos carboxílicos. Em 2917 e 2848 cm<sup>-1</sup> (estiramento de CH) aparecem bandas que indicam a presença de compostos alifáticos. O espectro mostrou bandas em 1717 e 1654 cm<sup>-1</sup> (estiramento de C=O e C=C, respectivamente) pouco intensas e em 1109 e 1041 cm<sup>-1</sup> características de estiramento C-O.

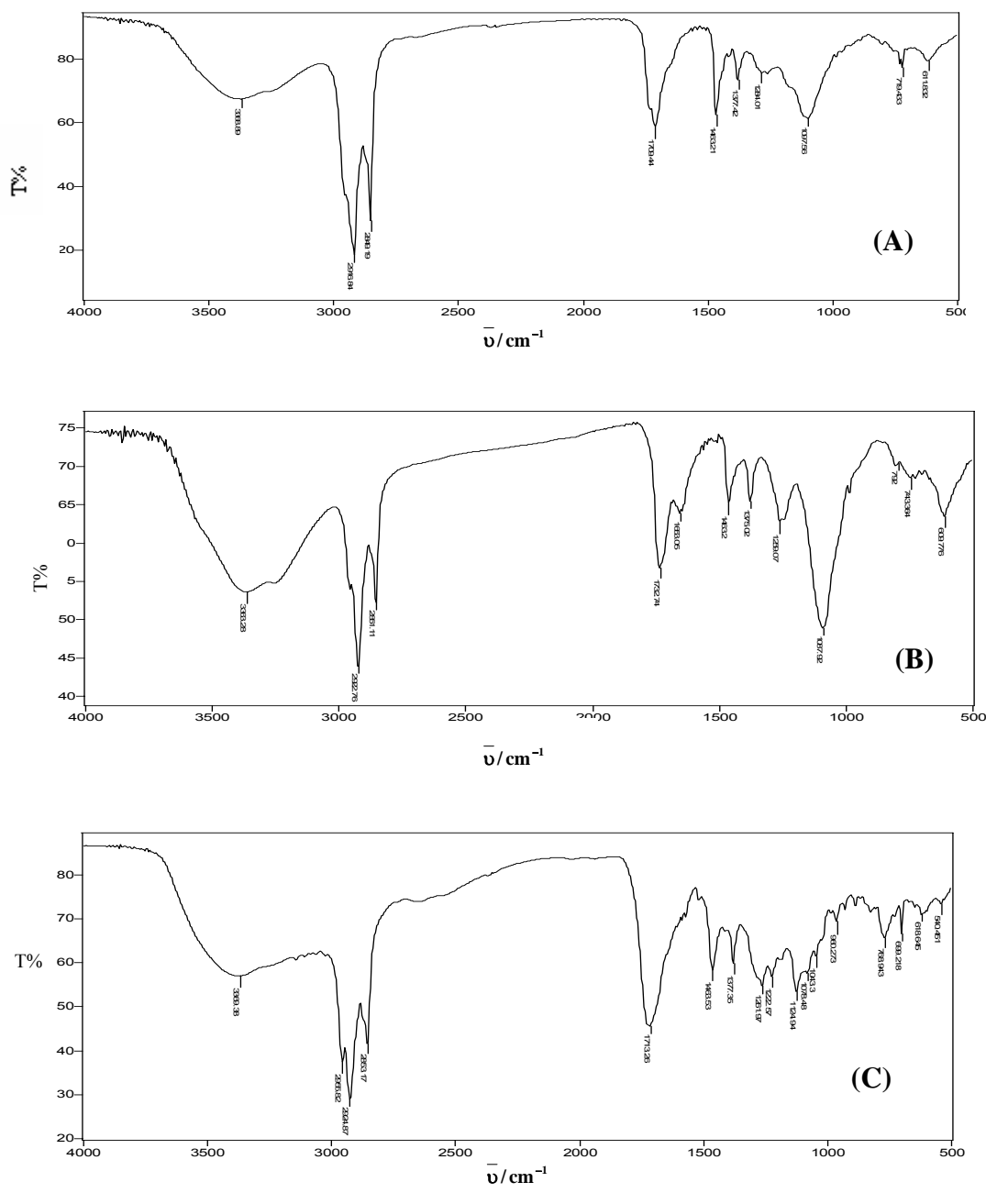
O espectro no IV do extrato da polpa Pré-O<sub>2</sub> revertida apresentou bandas de absorção típicas de ácidos carboxílicos em 3390-3142 (estiramento OH) e uma banda muito intensa em 1683 cm<sup>-1</sup> (estiramento de C=O conjugada com dupla ligação).

As principais bandas de absorção observadas para o extrato AcOEt da polpa Pré-O<sub>2</sub> S/R coincidiram com aquelas do espectro da mesma amostra extraída com DCM, diferenciando basicamente na intensidade da banda em 3408 cm<sup>-1</sup> (estiramento OH) que é bem menos intensa. A banda que aparece em 1726 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento C=O é mais intensa e a banda típica de estiramento C=C não aparece.

O espectro do extrato em AcOEt da amostra Pré-O<sub>2</sub> revertida apresenta um espectro parecido ao da mesma amostra revertida com DCM, diferenciando apenas na banda 1584 cm<sup>-1</sup> (estiramento C=C) que aparece só nesta.

Para os outros estágios de branqueamento não se observou grandes diferenças nas bandas principais características de ácidos, álcoois e compostos alifáticos, já discutidos para o primeiro estágio de branqueamento Pré-O<sub>2</sub>. Logo, serão discutidos apenas as diferenças mais relevantes de cada estágio a partir do estágio D<sub>HT</sub> e os espectros não representativos estão dispostos no apêndice A.

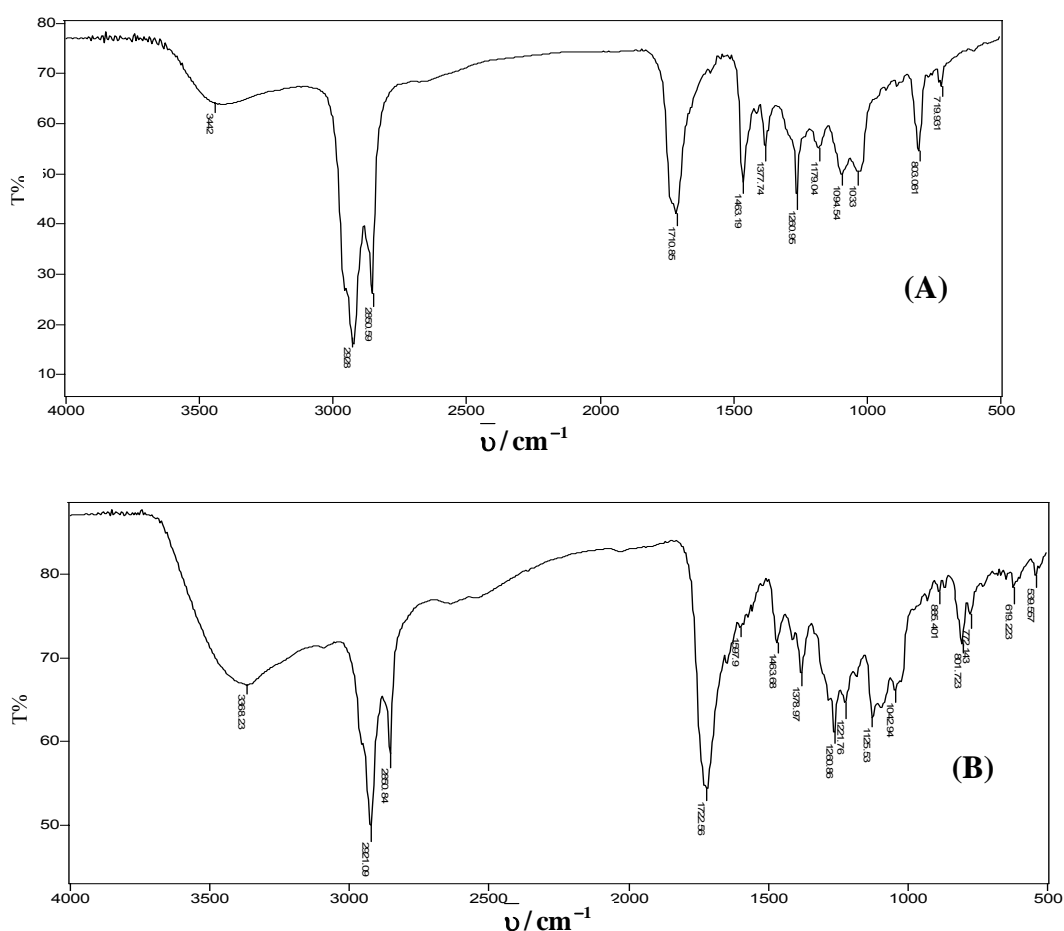
Os espectros no infravermelho da amostra de polpa do estágio D<sub>HT</sub> S/R e R não apresentam diferenças entre si ao se utilizar o DCM como solvente extrator (Figura 8). O espectro da amostra D<sub>HT</sub> S/R (AcOEt) apresentou uma banda intensa em 1087 cm<sup>-1</sup> (estiramento C-O) não observada na amostra R, que por sua vez apresenta a banda em 1713 cm<sup>-1</sup> (estiramento C=O) mais intensa.



**Figura 8** - Espectros no Infravermelho dos extratos da polpa branqueada referente ao estágio  $D_{HT}$ . **(A)**- extrato em DCM da polpa  $D_{HT}$  S/R, **(B)**- extrato em AcOEt da polpa  $D_{HT}$  S/R, **(C)**- extrato em AcOEt da polpa  $D_{HT}$  R.

De acordo com a Figura 9, os espectros das amostras de polpas PO (S/R e R) em DCM não apresentaram diferenças, já o espectro do extrato da polpa PO R em AcOEt mostrou uma diminuição na intensidade da banda típica de estiramento C=O e o aparecimento de uma banda fina em  $1664\text{ cm}^{-1}$  típica de estiramento de ligação C=C.

Os espectros no infravermelho dos extratos das polpas referentes aos estágios D final não revertido e revertido não se mostraram diferentes quanto ao mesmo solvente. A diferença entre os espectros dos extratos obtidos em DCM e AcOEt foi na intensidade da banda característica de estiramento C=O, que se apresentou bem mais intensa no espectro com AcOEt ( $1722\text{ cm}^{-1}$ ) e o aparecimento de uma banda de baixa intensidade em  $1597\text{ cm}^{-1}$  no espectro do extrato em AcOEt da amostra revertida. Na Figura 10 estão apresentados os espectros da amostra revertida para os extratos em DCM e AcOEt.

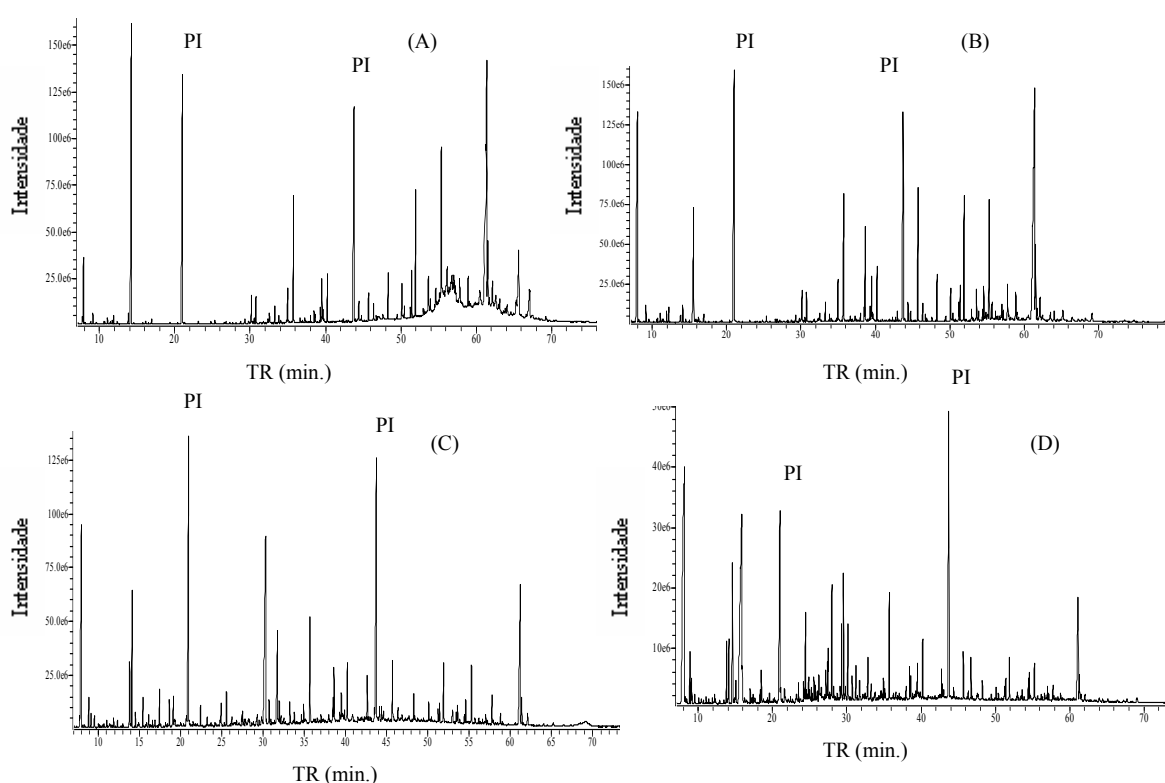


**Figura 10** - Espectros no Infravermelho dos extratos da polpa branqueada referente ao estágio D final. **(A)**- extrato em DCM da polpa D final R, **(B)**- extrato em AcOEt da polpa D final R

Os espectros dos extratos da polpa RAUMA apresentaram as mesmas características citadas acima para os espectros da amostra D final, exceto quanto ao aparecimento da banda característica do estiramento de ligação C=C. Esses espectros se encontram no apêndice A.

## 5. Análise Qualitativa e Quantitativa por Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas CG-EM

Para todos os estágios de branqueamento foram feitas 4 análises no CG/EM. Foram analisados os extratos em DCM das polpas S/R e R e em AcOEt das polpas S/R e R. A Figura 11 ilustra os cromatogramas obtidos para o primeiro estágio de branqueamento (Pré-O<sub>2</sub>).

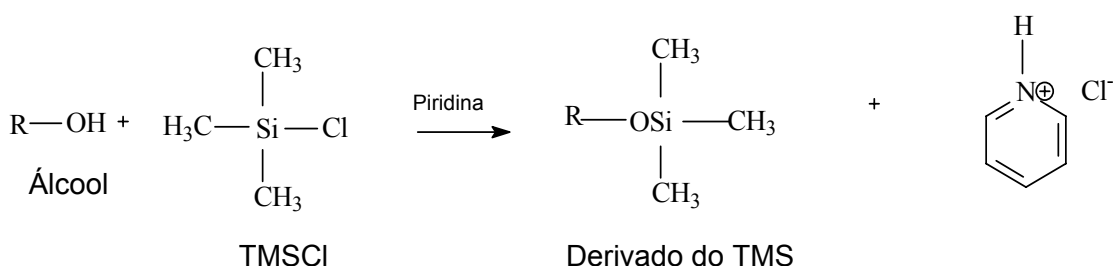


**Figura 11** – Cromatogramas dos extratos da polpa Pré-O<sub>2</sub>. **(A)**-extrato em DCM da polpa sem reversão (S/R); **(B)**-extrato em DCM da polpa revertida (R); **(C)**-extrato em AcOEt da polpa sem reversão (S/R) e **(D)**-extrato em AcOEt da polpa revertida (R). **PI**: Padrão interno

Os extratos foram analisados anteriormente por espectrometria no infravermelho, onde foi observada a presença de bandas de compostos hidroxilados (em 3360-3410 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento OH). Esses compostos apresentam baixa volatilidade, não devendo ser realizada a análise direta pela técnica de cromatografia gasosa. Desse modo, foi necessário fazer uma derivatização para aumentar a volatilidade e estabilidade térmica dos constituintes (LANÇAS, 1993).

A derivatização foi realizada utilizando-se a metodologia de sililação, bastante utilizada há várias décadas (VENDEN, 1967). Trata-se de um processo que visa substituir os prótons lábeis, em compostos polares, pelo grupo trimetilsilil (TMS) (LANÇAS, 1993). Os derivados trimetilsilil são formados através da reação apresentada na Figura 12.

A formação de éter trimetilsil (TMS) é uma técnica muito comum de derivatização de álcoois, álcoois graxos, esteróis e álcoois terpênicos, e uma variedade de grupos funcionais como ácidos carboxílicos, amins, tióis e outros (MERRIT e MCEWEN, 1980 citado por BARROS, 2003).



**Figura 12**-Reação geral de Sililação

Os compostos derivatizados foram identificados por comparação entre os espectros de massas obtidos com aqueles existentes na biblioteca do aparelho (Wiley 7) e com dados da literatura.

A análise quantitativa foi feita com a determinação dos Fatores de Respostas Relativos (RRF), de acordo com CRUZ (2004). Para a determinação dos valores de RRF foi utilizada uma mistura de hexadecan-1-ol, ácido hexanodióico, ácido *trans*-ferúlico e  $\beta$ -sitosterol contendo os padrões internos ácido hexanodióico e o tetracosano. De acordo GRANT (1995) no método do padrão interno, foram realizadas 16 análises, sendo 9 análises na concentração de 0,3125 mg/mL para cada um dos padrões, sendo a mesma concentração dos padrões internos e 7 análises na concentração de 0,15625 mg/mL .

A análise quantitativa foi realizada tendo-se como referência os valores de RRF descritos por CRUZ, 2004. Os compostos identificados e o teor de cada composto, em mg /kg, encontram-se nas Tabelas 5 a 9.

De acordo com a Tabela 5, têm-se notáveis diferenças nas composições químicas e nos teores dos compostos nas polpas Pré-O<sub>2</sub> S/R e R nos dois solventes. Por exemplo, o teor de ácido 2-furanocarboxílico foi encontrado em



maior quantidade nas amostras revertidas. Os furanos, que em geral se polimerizam, podem gerar substâncias coloridas e serem então um dos responsáveis pelo amarelecimento de polpas branqueadas .

O ácido butanodióico, que aparece em maior quantidade na polpa revertida, segundo GELLERSTEDT e DAHLMAN (2003) é um dos ácidos que se relaciona com a cor da polpa revertida, segundo observou-se nos extratos em AcOEt de polpas revertidas há maiores quantidades de ácidos carboxílicos de menores massas moleculares e de açúcares, em relação a todos os outros.

Os carboidratos sofrem reações de oxidação e de hidrólise em condições extremas de pH e temperatura, na presença de reagentes de branqueamento. O grupo terminal aldeídico e os grupos hidroxilas das cadeias de carboidratos são atacados em meio oxidativo, formando carbonilas e carboxilas, 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 aqueles localizados no carbono C6, causam reversão quando a polpa é exposta ao calor (DE LA CHAPELLE *et al*, 1999). Contudo, o efeito do grupo funcional específico, quer seja carbonila ou carboxila (cetona ou aldeído), na estabilidade de alvura ainda não é bem conhecido (CHIRAT *et al*, 1997).

Os compostos majoritários encontrados nos extratos das polpas em estudo, já foram identificados em extrativos da madeira, como os ácidos graxos, esteróides e álcoois (D'ALMEIDA, 1988). O  $\beta$ -sitosterol aparece como o componente de maior concentração nos extratos em DCM para as amostras Pré-O<sub>2</sub> S/R e R. De acordo com SILVESTRE *et al*. (2001), esse componente apresenta-se em maior quantidade dentre os componentes lipofílicos da madeira de *Eucalyptus globulus*.

Durante o processo de polpação grande parte dos extrativos são removidos, sendo que os ácidos graxos sofrem reação de saponificação e são lixiviados pelo licor negro (DENCE e REEVE, 1996). Porém tais extrativos podem se difundir sobre as células e fibras e se depositarem na região da matriz fibrilar dos polissacarídeos. Na presença de solventes de baixa polaridade como diclorometano e acetato de etila são redissolvidos (EKMAN e HOLMBOM, 2000). Durante o branqueamento, com a remoção da lignina residual (e menores frações de carboidratos) ocorre a abertura da estrutura

fibrilar da matriz dos polissacarídeos, sendo assim facilitada a penetração do solvente e por consequência a remoção dos extrativos (BARROS, 2003).

Nos extratos em AcOEt foi identificado um fragmento possivelmente originado da lignina, o ácido 4-hidroxi-2,3-dimetil-5-metoxibenzóico (composto número 19, Tabela 5). Isso se deve ao fato de que nesse primeiro estágio de branqueamento nem toda lignina foi retirada, pois a polpa apresenta coloração fortemente amarela.

Os carboidratos foram identificados como hexoses (anel de pirano), pentoses (anel de furano) ou como lactonas (derivados de carboidratos), sendo a identificação realizada conforme descrito por AZEVEDO (2005). Nos extratos em AcOEt foi encontrado um maior teor de carboidratos do tipo hexoses e em maiores quantidades na amostra Pré-O<sub>2</sub> revertida. Provavelmente, durante o processo de reversão houve degradação nas cadeias de celulose.

**Tabela 5** – Constituintes químicos identificados (mg de composto/kg de polpa) nos extratos em DCM e AcOEt das amostras Pré-O<sub>2</sub> (O) sem reversão (S/R) e revertidas (R).

N° de Picos	TR	Identificação	Pré-O <sub>2</sub> (S/R)			Pré-O <sub>2</sub> (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
1	7.980	Ácido 2-furanocarboxílico	19,73	4,96	24,69	76,29	26,40	102,69
2	8.858	Ácido 3-hidroxiopropanóico	0,58	---	0,58	---	0,73	0,73
3	11.893	Ácido oxálico	1,82	0,12	1,94	---	---	0
4	12.354	Dietilenoglicol	0,54	0,08	0,62	---	---	0
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	---	---	0
8	23.521	Ácido pentanodióico	---	---	0	---	0,30	0,3
9	24.183	Pentose	---	0,05	0,05	---	0,33	0,33
10	24.443	Ácido 2-hidroxipent-2-enodióico	---	---	0	---	1,77	1,77
11	25.323	Ácido dodecanóico	0,66	0,05	0,71	0,67	---	0,67
12	25.586	Ácido Xilônico	---	0,45	0,45	---	0,64	0,64
13	27.475	Pentose	---	0,12	0,12	---	0,76	0,76
14	27.975	Hexose	---	0,15	0,15	---	2,08	2,08
15	29.284	Ácido nonadióico (ác. azelaico)	0,60	0,13	0,73	0,74	---	0,74
16	29.555	Hexose	---	0,10	0,1	---	2,25	2,25
17	30.743	Ácido tetradecanóico	5,56	0,42	5,98	3,42	0,40	3,82
18	31.231	Hexose	---	---	0	---	0,63	0,63
19	31.727	Ácido 4-hidroxi-2,3-dimetil-5-metoxibenzóico	---	0,52	0,52	---	0,63	0,63
20	32.837	Hexose	---	---	0	---	0,84	0,84
21	32.556	Ácido metiltetradecanóico	3,30	0,11	3,41	---	---	0
22	33.261	Ácido pentadecanóico	3,48	0,29	3,77	2,30	---	2,3
23	33.822	Ácido metiltetradecanóico	1,44	---	1,44	---	---	0
24	33.807	Hexadecan-1-ol	---	0,15	0,15	0,71	---	0,71
25	34.812	Ácido metilpentadecanóico	0,64	---	0,64	0,33	---	0,33
26	34.952	Ácido palmitoleico	7,69	0,25	7,94	5,23	0,39	5,62
27	35.726	Ácido hexadecanóico (ác. palmítico)	29,40	1,60	31	17,69	2,15	19,84
28	36.601	Ácido metilhexadecanóico	0,86	---	0,86	0,53	---	0,53
29	37.263	Ácido heptadecanóico	1,00	---	1	0,52	---	0,52
30	37.985	Ácido heptadecanóico	2,26	0,11	2,37	0,90	---	0,9
31	38.497	Octadecan-1-ol	3,18	0,37	3,55	2,45	0,54	2,99
32	39.313	Ácido linoleico	5,76	---	5,76	3,27	---	3,27
33	39.520	Ácido octadec-9-enóico	20,16	0,70	20,86	11,52	0,90	12,42
34	40.227	Ácido octadecanóico	17,11	1,15	18,26	11,79	1,32	13,11
35	42.332	Ácido nonadecanóico	1,05	---	1,05	0,79	---	0,79
36	42.763	Icosan-1-ol	---	---	0	0,77	0,50	1,27
37	42.976	Ester	---	---	0	2,21	---	2,21
38	44.133	Composto Aromático	---	0,51	0,51	---	---	0
39	44.397	Ácido icosanóico	6,10	0,36	6,46	4,14	---	4,14
40	44.743	Hidrocarboneto	---	---	0	1,00	---	1
41	46.371	Ácido henicosanóico	5,50	0,30	5,8	3,86	---	3,86
42	46.735	Docosan-1-ol	1,19	---	1,19	1,20	0,69	1,89
43	47.590	Monopalmitina	1,62	---	1,62	1,11	---	1,11

Nº de Picos	TR	Identificação	Pré-O <sub>2</sub> (S/R)			Pré-O <sub>2</sub> (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
44	48.290	Ácido docosanoico	15,29	0,65	15,94	9,98	0,40	10,38
45	49.462	Ácido 2-hidroxiencosanoico	---	0,07	0,07	1,13	---	1,13
46	50.120	Ácido tricosanoico	11,51	0,47	11,98	7,80	---	7,8
47	50.436	Tetracosan-1-ol	3,17	0,06	3,23	1,49	---	1,49
48	51.237	Ácido 2-hidroxicosanoico	5,09	0,29	5,38	4,86	0,41	5,27
49	51.422	Esqualeno	6,06	0,16	6,22	3,13	0,19	3,32
50	51.943	Ácido tetracosanoico	50,18	1,41	51,59	29,76	0,88	30,64
51	52.940	Ácido 2-hidroxitricosanoico	2,30	---	2,3	2,90	---	2,9
52	53.033	Hidrocarboneto	0,64	---	0,64	0,29	---	0,29
53	53.466	Composto Aromático	---	0,25	0,25	---	---	0
54	53.622	Ácido pentacosanoico	12,24	0,36	12,6	7,31	---	7,31
55	53.894	Hexacosan-1-ol	3,25	---	3,25	1,66	---	1,66
56	54.442	Ácido 22-hidroxicosanoico	2,19	0,19	2,38	2,75	0,47	3,22
57	54.608	Ácido 2-hidroxitetracosanoico	8,39	0,43	8,82	7,65	0,48	8,13
58	54.750	Hidrocarboneto	0,69	---	0,69	---	---	0
59	55.334	Ácido hexacosanoico	65,06	1,18	66,24	34,85	0,87	35,72
60	55.721	Estigmasta-3,5-dieno	6,77	0,16	6,93	6,80	---	6,8
61	56.197	Ácido 2-hidroxipectosanoico	2,23	0,11	2,34	2,57	---	2,57
62	56.918	Ácido heptacosanoico	---	---	0	2,01	---	2,01
63	57.041	Colestano-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol	8,24	0,20	8,44	4,05	0,33	4,38
64	57.206	Octacosan-1-ol	5,32	---	5,32	2,14	---	2,14
65	57.806	Ácido 24-hidroxitetracosanoico	11,36	0,74	12,1	11,09	0,38	11,47
66	57.939	Ácido 2-hidroxihexacosanoico	---	0,27	0,27	1,82	---	1,82
67	58.901	Ácido octacosanoico	14,35	6,52	20,87	8,85	---	8,85
68	59.054	Esteróide	---	---	0	2,69	---	2,69
69	61.425	$\beta$ -Sitosterol	265,48	0,91	266,39	231,55	6,22	237,77
70	61.575	$\beta$ -Sitostanol	35,76	0,49	36,25	20,73	0,96	21,69
71	61.762	Estigmasta-3,5-dien-7-ona	4,50	---	4,5	---	---	0
72	62.150	Ácido 26-hidroxiexacosanoico	11,73	---	11,73	10,24	---	10,24
73	62.490	Esteróide	---	---	0	2,01	---	2,01
74	64.081	Esteróide	7,59	---	7,59	4,91	---	4,91
75	65.262	Esteróide	---	---	0	7,07	---	7,07
76	66.493	Ester	---	---	0	1,98	---	1,98
77	68.292	Ácido 28-hidroxiocotacosanoico	---	---	0	1,15	---	1,15
78	69.160	Esteróide	---	---	0	5,44	---	5,44
Total identificados			787,55	29,92	817,47	597,73	60,39	658,12
Total não-identificados (NI) e outros			24,11	10,4	34,51	37,35	23,95	61,3
Total			811,66	40,32	851,98	635,08	84,34	719,42

O próximo estágio de branqueamento, o D<sub>HT</sub> (dióxido de cloro a quente) é o estágio de maior reversão e o de maior quantidade de extrato total. Os resultados de identificação e quantificação encontram-se na Tabela 6.

Para o estágio D<sub>HT</sub> são identificados alguns compostos aromáticos que podem ter sido provenientes dos extrativos que vêm da madeira, como o 4-fenildecano e 3-feniltridecano, ou de fragmentos de lignina como o ácido 1,4-benzenodicarboxílico e o ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico (lignina siringila).

Os carboidratos aparecem em maiores quantidades no extrato em AcOEt da amostra revertida. Na exposição ao calor devem ter sofrido reações de hidrólise e oxidação.

Muitos compostos presentes nos extratos em AcOEt não foram identificados, sendo um total de 61% para a amostra D<sub>HT</sub> S/R e 75% dos compostos na amostra revertida. Logo esse estágio que apresenta maior reversão, apresenta também maiores dificuldades na identificação dos compostos mais polares, provavelmente esses produtos são originados de degradações e os seus padrões não estão disponíveis na biblioteca do aparelho nem na literatura pesquisada.

No extrato em AcOEt, a amostra revertida apresentou ácidos carboxílicos hidroxilados já identificados por GELLERSTEDT e DAHLMAN (2003), como o ácido 3-hidroxiopropanóico, o ácido 2,3-diidroxiopropanóico, o ácido butanodióico, o ácido 2-hidroxiopropanóico, sendo que os dois últimos estão relacionados com a cor da polpa revertida.

Os ácidos graxos foram identificados em amostras de *E. globulus* e em depósitos de *pitch* (DEL RÍO *et al.*, 2000).

**Tabela 6** – Constituintes químicos identificados (mg de composto/kg de polpa) nos extratos em DCM e AcOEt das amostras OD<sub>HT</sub> Suzano sem reversão (S/R) e revertidas (R).

Nº de Picos	TR	Identificação	D <sub>HT</sub> (S/R)			D <sub>HT</sub> (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
1	7.815	Ácido 2-furanocarboxílico	5,73	0	5,73	8,49	3,5	11,99
2	8.797	Ácido 3-hidroxiopropanóico	0	0	0	0,35	0,32	0,67
3	9.101	Ácido 2,2-dihidroxiacético	0,84	0,08	0,92	0,51	0,25	0,76
4	10.918	Ácido 2-hidroxietanóico	0	0,07	0,07	0	0,06	0,06
5	12.420	Dietilenoglicol	0	0	0	0	0,05	0,05
6	13.867	3-Metilbutano-1,2,3-triol	0	0	0	0	0,06	0,06
7	14.102	Glicerol	0	3,19	3,19	3,6	0,79	4,39
8	14.498	Ácido butanodióico (succínico)	0	0,17	0,17	0,18	0,89	1,07
9	15.729	Ácido 2-hidroxiopropanóico	0	0	0	0	0,11	0,11
10	15.757	3-Fenoxietanol	0,72	0	0,72	0,37	0	0,37
11	15.863	Ácido 2,3-dihidroxiopropanóico	0	0	0	0	0,28	0,28
12	16.142	Ácido nonanóico	0,48	0	0,48	0,28	0	0,28
13	17.449	Dímero de ácido láctico	0	0	0	0	0,11	0,11
14	19.338	Ácido decanóico	0	0	0	0,17	0	0,17
15	23.098	Docosan-1-ol	0	0	0	0,21	0	0,21
16	23.615	Ácido 2-hidroxipentanodióico	0	0	0	0	0,11	0,11
17	25.331	Ácido dodecanóico	0,62	0	0,62	0,36	0	0,36
18	29.140	Ácido 1,4- benzenodicarboxílico	2,16	0	2,16	0,46	0,19	0,65
19	29.274	Ácido azeláico	0	0,14	0,14	0,87	0	0,87
20	29.650	Hexose	0	0	0	0	0,09	0,09
21	29.767	Ácido tetradecanóico	0	0,5	0,5	0,3	0	0,3
22	30.531	4-Fenildecano	0	0	0	0	0,17	0,17
23	30.758	Ácido tetradecanóico	4,35	0	4,35	2,27	0,31	2,58
24	31.128	3-Feniltridecano	0	0	0	0	0,45	0,45
25	31.376	Hexose	0	0	0	0	0,28	0,28
26	31.890	Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico	0	0	0	0	0,1	0,1
27	32.875	Hexose	0	0	0	0	0,12	0,12
28	32.978	Hexose	0	0	0	0	0,3	0,3
29	33.278	Ácido pentadecanóico	4,49	0,3	4,79	1,72	0,4	2,12
30	33.815	Hexadecan-1-ol	1,29	0,33	1,62	0,61	0	0,61
31	34.042	Ácido palmitoleico (isômero)	0	0	0	0,23	0	0,23
32	34.968	Ácido palmitoleico	5,77	0,19	5,96	3,03	0	3,03
33	35.042	Ácido palmitoleico (isômero)	0	0,2	0,2	0,18	0,34	0,52
34	35.817	Ácido hexadecanóico	34,93	0	34,93	11,85	1,74	13,59
35	36.611	Ácido metilhexadecanóico	0,74	0	0,74	0,38	0	0,38
36	37.268	Ácido metilhexadecanóico	0,77	0	0,77	0,43	0	0,43
37	37.358	Ácido metilhexadecanóico	0,37	0	0,37	0,2	0	0,2
38	37.999	Ácido heptadecanóico	4,34	0,26	4,6	1,78	0	1,78
39	38.481	Octadecan-1-ol	2,44	0,46	2,9	2,4	0,52	2,92
40	39.327	Ácido Octadecan-9,12-dióico	6,68	0	6,68	3,91	0	3,91
41	39.557	Ácido octadec-9-enóico	16,12	0,69	16,81	12,33	0,56	12,89
42	39.691	Ácido 2-hidroxioctadecanóico	2,67	0	2,67	2,73	0	2,73
43	39.767	Ácido octadec-11-enóico	0	0	0	0,69	0	0,69
44	40.262	Ácido octadecanóico	15,66	1,08	16,74	9,34	0	9,34
45	42.351	Ácido nonadecanóico	3,72	0,32	4,04	1,06	0	1,06

N° de Picos	TR	Identificação	D <sub>HT</sub> (S/R)			D <sub>HT</sub> (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
46	42.743	Icosan-1-ol	0	0	0	0,93	0,96	1,89
47	42.890	Ácido deidroabiético	0	0	0	0	0,91	0,91
48	42.957	Hexanodioato de dioctila	0	0,23	0,23	0,26	0	0,26
49	43.805	Ácido icosa-11-enóico	1,19	0	1,19	0	0	0
50	44.117	Hidrocarboneto	0	3,09	3,09	0	0	0
51	44.449	Ácido icosanóico	15,22	0,33	15,55	5,03	0	5,03
52	44.779	Hidrocarboneto	2,37	0	2,37	1,29	0	1,29
53	46.422	Ácido henicosanóico	15,31	0	15,31	5,46	0	5,46
54	46.755	Docosan-1-ol	2,2	0,37	2,57	1,39	0	1,39
55	48.369	Ácido docosanóico	28,23	0,5	28,73	11,31	0,36	11,67
56	49.478	Ácido 2-hidroxienicosanóico	1,83	0	1,83	0,92	0	0,92
57	50.192	Ácido tricosanóico	25,59	0,7	26,29	10,17	0,33	10,5
58	50.475	Tetracosan-1-ol	5,26	0	5,26	1,76	0	1,76
59	51.275	Ácido 2-hidroxicocosanóico	9,54	0,54	10,08	3,74	0	3,74
60	51.444	Esqualeno	3,08	0,18	3,26	0,96	0,15	1,11
61	52.054	Ácido tetracosanóico	54,21	0,68	54,89	23,76	0,73	24,49
62	52.234	Pentacosan-1-ol	0,59	0	0,59	0	0	0
63	52.978	Ácido 2-hidroxitricosanóico	6,42	0	6,42	2,2	0	2,2
64	53.075	Hidrocarboneto	0,29	0	0,29	0,37	0	0,37
65	53.680	Ácido pentacosanóico	16,93	0	16,93	7,51	0,69	8,2
66	53.937	Hexacosan-1-ol	4,63	0	4,63	1,71	0	1,71
67	54.481	Ácido 22-hidroxicocosanóico	6,32	0,5	6,82	3,1	0,43	3,53
68	54.666	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	14,52	0,34	14,86	5,26	0,43	5,69
69	54.733	Hidrocarboneto	0	0	0	0,51	0,1	0,61
70	54.843	Ácido 24-hidroxitetracosanóico	2,04	0	2,04	24,57	0	24,57
71	55.447	Ácido hexacosanóico	55,73	0,78	56,51	6,58	0,53	7,11
72	55.600	Heptacosan-1-ol	0,98	0	0,98	0	0	0
73	55.768	Estigmasta-3,5-dieno	6,52	1,6	8,12	2,55	1,1	3,65
74	56.233	Ácido 2-hidroxipentacosanóico	2,78	0	2,78	0	0	0
75	56.361	Ácido 25-hidroxipentacosanóico	0	0	0	1,1	0	1,1
76	57.088	Colestano-3 $\beta$ , 5 $\alpha$ -diol	4,37	0,44	4,81	3,66	0,21	3,87
77	57.247	Octacosan-1-ol	5,03	0,23	5,26	2,11	0	2,11
78	57.884	Ácido 24-hidroxitetracosanóico	19,93	0,3	20,23	10,22	0,28	10,5
79	57.982	Ácido 2-hidroxihexacosanóico	2,68	0	2,68	1,19	0	1,19
80	58.422	Esteróide	1,82	0	1,82	0	0	0
81	58.641	Esteróide	2,28	0	2,28	0	0	0
82	59.000	Ácido octacosanóico	22,21	0,24	22,45	8,14	0,33	8,47
83	59.324	Triacosan-1-ol	2,23	0	2,23	0	0	0
84	60.010	Ácido 25-hidroxipentacosanóico	1,62	0	1,62	0	0	0
85	61.551	$\beta$ -Sitosterol	111,61	1,21	112,82	65,54	1,13	66,67
86	61.800	$\beta$ -Sitostanol	62,14	0,16	62,3	28,63	1,65	30,28
87	61.959	Estigmasta-3,5-dien-7-ona	11,15	0	11,15	2,81	0	2,81
88	62.348	Ácido 26-hidroxiexacosanóico	24,23	0	24,23	11,5	0	11,5
89	62.706	Esteróide	7,36	0	7,36	2,58	0	2,58
90	63.386	Esteróide	2,14	0	2,14	0	0	0
91	63.783	Ácido triacontanóico	5,42	0	5,42	0	0	0
92	64.172	Esteróide	0	0	0	19,17	0	19,17
93	64.340	Esteróides (dois compostos)	30,79	0	30,79	0	0	0
94	64.674	Esteróide	0	0	0	24,04	0	24,04
95	64.848	Esteróide	41,82	0	41,82	6,74	0	6,74
96	65.094	Esteróide	15,18	0,1	15,28	0	0	0
97	65.249	Esteróide	0	0	0	6,19	0	6,19

N° de Picos	TR	Identificação	D <sub>HT</sub> (S/R)			D <sub>HT</sub> (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
98	65.469	Esteróide	8,6	0	8,6	0	0	0
99	66.628	Esteróide	0	0	0	4,1	0	4,1
100	68.028	Esteróide	18,23	0	18,23	31,65	0	31,65
101	68.450	Ácido 28-hidroxiocacosanóico	7,88	0	7,88	0	0	0
102	68.672	Esteróide	0	0,07	0,07	3,95	0	3,95
103	69.304	Esteróide	0	0	0	8,52	0	8,52
104	72.766	Esteróide	7,1	0	7,1	0	0	0
Total identificados			812,49	20,57	833,06	434,47	22,42	456,89
Total não-identificados (NI) e outros			12,79	32,28	45,07	9,17	65,01	74,18
Total			825,28	52,85	878,13	443,64	87,43	531,07

De acordo com a Tabela 7, no estágio PO ocorre diminuição na quantidade total de extratos nas amostras não revertidas e revertidas em relação às quantidades de extratos encontrados nos estágios anteriores e também redução na reversão de alvura. De alguma forma o teor de extrativos parece estar relacionado com a cor e reversão da polpa celulósica.

A maioria dos compostos identificados são esteróides, ácidos graxos e álcoois graxos, determinados também no primeiro e segundo estágio. A diferença observada ao longo dos estágios de branqueamento não está, de forma evidente, nos compostos químicos identificados e sim nas concentrações dos mesmos.

A presença de pequenas quantidades de ácido 4-oxopentanóico e 1,3-diidroxiopropan-2-ona mostram que nesse estágio ocorreram algumas oxidações resultando em compostos ainda não observados nos estágios anteriores.

No extrato em DCM da amostra PO não revertida foi detectada uma concentração superior a 50% de  $\beta$ -sitostanol em relação ao  $\beta$ -sitosterol, sendo que nos outros estágios a maior concentração era do  $\beta$ -sitosterol, como nos extrativos de madeira de *E. globulus* (SILVESTRE *et al.*, 2001).



**Tabela 7** - Constituintes químicos identificados (mg de composto/kg de polpa) nos extratos em DCM e AcOEt das amostras OD<sub>HT</sub>(PO) Suzano sem reversão (S/R) e revertidas (R).

Nº de Picos	TR	Identificação	PO (S/R)			PO (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
1	7.662	Ácido 4-oxopentanóico	0,17	—	0,17	—	—	0
2	7.877	Ácido 2-furanocarboxílico	3,23	0,29	3,52	2,07	2,86	4,93
3	8.465	Ácido 2-hidroxibutanóico	—	—	0	—	0,11	0,11
4	8.850	Ácido 3-hidroxiproponóico	0,47	0,21	0,68	0,21	0,77	0,98
5	9.145	Ácido 2,2-diidroxiacético	0,68	0,31	0,99	0,40	0,22	0,62
6	9.474	Ácido octanóico (isômero)	0,16	—	0,16	—	—	0
7	9.588	Ácido 3-hidroxibutanóico	—	—	0	—	0,10	0,1
8	11.445	1,3-Diidroxipropan-2-ona	—	—	0	—	0,19	0,19
9	12.379	Dietilenoglicol	0,47	—	0,47	—	0,37	0,37
10	12.827	Ácido octanóico	0,25	—	0,25	—	—	0
11	14.120	Glicerol	0,55	2,11	2,66	11,17	49,30	60,47
12	14.628	Ácido butanodióico	—	0,33	0,33	0,10	0,78	0,88
13	15.800	2-Fenoxietano	1,51	—	1,51	—	—	0
14	15.945	Ácido 2,3-diidroxipropanóico	—	—	0	—	0,44	0,44
15	16.179	Ácido nonanóico	0,53	—	0,53	0,21	—	0,21
16	16.202	Decan-1-ol	—	0,18	0,18	—	—	0
17	19.345	Ácido 3,4-diidroxibutanóico	—	0,27	0,27	—	0,46	0,46
18	19.401	Ácido decanóico	0,35	0,08	0,43	0,22	—	0,22
19	25.402	Ácido docosanóico	0,74	—	0,74	0,79	—	0,79
20	26.679	Ácido octanodióico	—	0,15	0,15	0,26	—	0,26
21	28.026	Hexose	—	0,25	0,25	—	—	0
22	28.809	Tetracosan-1-ol	0,65	—	0,65	0,16	—	0,16
23	29.223	Ácido benzeno-1,4-dicarboxílico	0,89	0,26	1,15	0,33	—	0,33
24	29.391	Ácido nonanodióico (Ácido azeláico)	1,23	0,55	1,78	0,84	—	0,84
25	29.624	Hexose	—	0,25	0,25	—	—	0
26	29.894	Ácido metiltridecanóico	0,53	—	0,53	0,23	—	0,23
27	30.887	Ácido tetradecanóico	4,61	0,74	5,35	2,77	0,65	3,42
28	33.420	Ácido pentadecanóico	4,65	0,65	5,3	2,11	0,69	2,8
29	33.950	Hexadecan-1-ol	1,63	0,33	1,96	0,62	—	0,62
30	34.196	Ácido palmitoleico (isômero)	0,82	—	0,82	0,40	—	0,4
31	35.126	Ácido palmitoleico	5,87	0,75	6,62	3,50	—	3,5
32	36.018	Ácido hexadecanóico	29,94	3,99	33,93	12,98	3,15	16,13
33	36.763	Ácido metilhexadecanóico	1,18	0,19	1,37	0,24	—	0,24
34	37.423	Ácido heptadecanóico	0,68	—	0,68	0,63	—	0,63
35	38.165	Ácido heptadecanóico	3,71	0,34	4,05	1,40	0,30	1,7
36	38.654	Octadecan-1-ol	2,62	0,73	3,35	1,48	—	1,48
37	39.501	Ácido octadeca-9,12-dienóico	5,16	0,24	5,4	3,17	—	3,17
38	39.751	Ácido octadec-9-enóico	11,80	0,91	12,71	8,98	0,74	9,72
39	39.860	Ácido metileptadecanóico	1,66	—	1,66	—	—	0
40	39.993	Ácido octadec-11-enóico	—	—	0	0,80	—	0,8
41	40.457	Ácido octadecanóico	11,06	1,91	12,97	5,96	1,45	7,41
42	41.115	4-Metoxicinamato de 2-etilexila	—	—	0	0,18	—	0,18
43	42.035	Hidrocarboneto	0,78	—	0,78	0,33	—	0,33
44	42.525	Ácido nonadecanóico	2,54	0,19	2,73	0,95	—	0,95
			PO (S/R)			PO (R)		

Nº de Picos	TR	Identificação	DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
45	42.820	Ácido deidroabiético	—	0,12	0,12	0,20	—	0,2
46	42.941	Icosan-1-ol	0,99	—	0,99	0,41	—	0,41
47	43.191	Hexanodioato de dioctila	—	—	0	0,70	—	0,7
48	44.158	Ácido ricinoleico	0,53	—	0,53	0,22	—	0,22
49	44.651	Ácido icosanóico	9,21	0,71	9,92	3,38	0,30	3,68
50	44.998	Hidrocarboneto	3,03	—	3,03	1,07	—	1,07
51	46.042	Hidrocarboneto	0,14	—	0,14	0,07	—	0,07
52	46.636	Ácido henicosanóico	9,67	0,69	10,36	3,67	0,31	3,98
53	46.955	Docosan-1-ol	1,49	—	1,49	0,71	0,24	0,95
54	48.602	Ácido docasanóico	16,99	1,20	18,19	6,39	0,63	7,02
55	48.999	Hidrocarboneto	0,21	—	0,21	—	—	0
56	50.450	Ácido tricosanóico	18,76	0,93	19,69	5,82	0,47	6,29
57	50.703	Tetracosan-1-ol	3,11	—	3,11	1,03	—	1,03
58	51.496	Ácido 2-hidroxicocosanóico	5,08	0,39	5,47	2,59	—	2,59
59	51.679	Hidrocarboneto	2,20	0,09	2,29	0,54	—	0,54
60	52.326	Ácido tetracosanóico	31,34	—	31,34	12,04	1,10	13,14
61	52.476	Pentacosan-1-ol	0,54	—	0,54	—	—	0
62	53.209	Ácido 2-hidroxitricosanóico	3,39	—	3,39	—	—	0
63	53.942	Ácido pentacosanóico	12,18	0,61	12,79	4,38	0,34	4,72
64	54.188	Hexacosan-1-ol	3,30	—	3,3	1,10	—	1,1
65	54.727	Ácido 22-hidroxicocosanóico	3,32	0,18	3,5	1,15	0,58	1,73
66	54.920	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	7,63	0,51	8,14	3,13	—	3,13
67	55.751	Ácido hexacosanóico	27,67	1,87	29,54	12,73	1,03	13,76
68	56.063	Estigmasta-2,5-dieno	5,98	0,18	6,16	4,99	0,64	5,63
69	56.336	Ácido 23-hidroxitricosanóico	1,04	—	1,04	—	—	0
70	56.495	Ácido 2-hidroxi-pentacosanóico	2,42	—	2,42	1,45	—	1,45
71	57.243	Ácido heptadecosanóico	2,48	—	2,48	1,17	—	1,17
72	57.396	Colestano-3-β, 5α-diol	3,47	0,31	3,78	2,36	—	2,36
73	57.541	Octacosan-1-ol	2,81	—	2,81	1,15	—	1,15
74	58.197	Ácido 24-hidroxitetracosanóico	11,92	0,57	12,49	4,09	0,40	4,49
75	58.317	Ácido 2-hidroxiexacosanóico	—	—	0	1,04	—	1,04
76	58.741	Esteróide	2,04	—	2,04	—	—	0
77	58.960	Esteróide	1,39	—	1,39	—	—	0
78	59.391	Ácido octacosanóico	15,83	—	15,83	5,00	0,25	5,25
79	59.682	Esteróide	1,77	—	1,77	—	—	0
80	60.446	Ácido 25-hidroxi-pentacosanóico	1,33	—	1,33	0,47	—	0,47
81	61.043	Esteróide	2,74	—	2,74	—	—	0
82	62.108	β-Sitosterol	80,39	1,79	82,18	31,27	1,01	32,28
83	62.335	β-Sitostanol	120,03	0,82	120,85	10,86	0,75	11,61
84	62.353	Estigmasta-3,5-dien-7-ona	—	—	0	10,12	—	10,12
85	62.831	Ácido 26-hidroxiexacosanóico	61,27	—	61,27	6,05	—	6,05
86	63.219	Esteróide	4,91	—	4,91	1,88	—	1,88
87	63.892	Esteróide	3,25	—	3,25	0,79	—	0,79
88	64.283	Ácido tricosanóico	3,81	—	3,81	—	—	0
89	64.826	Esteróide (mistura)	14,48	—	14,48	7,25	—	7,25
90	65.367	Esteróide	16,68	—	16,68	8,36	—	8,36
91	65.628	Esteróide	8,83	—	8,83	3,39	—	3,39
92	65.936	Esteróide (mistura)	5,87	—	5,87	2,46	—	2,46
93	67.424	Hidrocarboneto	1,08	—	1,08	3,71	—	3,71
94	68.664	Esteróide	9,95	—	9,95	—	—	0

N° de Picos	TR	Identificação	PO (S/R)			PO (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
95	69.112	Ácido 28-hidroxiocetadecanóico	2,64	—	2,64	1,17	—	1,17
96	69.392	Esteróide	2,50	—	2,50	1,52	—	1,52
97	70.088	Esteróide	7,43	—	7,43	3,91	—	3,91
Total identificado			660,24	27,18	687,42	239,28	70,63	309,91
Total não-identificado (NI) e outros			11,14	13,96	25,1	28,99	43,55	72,54
Total			671,38	41,14	712,52	268,27	114,18	382,45

Os extrativos da amostra do estágio D final apresentam a composição química semelhante à dos outros estágios de branqueamento (Tabela 8) e a maioria dos compostos identificados são provenientes de extrativos da madeira.

Neste estágio basicamente um quarto da amostra S/R e quase metade dos extrativos das amostras revertidas foram eliminados e/ou degradados, em relação ao estágio anterior.

Considerando que o estágio D final é o último, a quantidade de extrativos que restam na polpa é ainda considerável. Além do problema da estabilidade de alvura esses extrativos estão associados à formação de *pitch*, que causa vários prejuízos para as indústrias de celulose e papel (DEL RÍO *et al.*, 2000, SILVESTRE *et al.*, 2001, BARROS, 2003).

**Tabela 8** - Constituintes químicos identificados (mg de composto/kg de polpa) nos extratos em DCMe AcOEt das amostras OD<sub>HT</sub>(PO)D Suzano sem reversão e revertidas.

Nº de Picos	TR	Identificação	D final (S/R)			D final (R)		
			DCM	DAcO Et	Total	DCM	AcOEt	Total
1	8.063	Ácido 2-furanocarboxílico	4,17	1,15	5,32	6,57	3,96	10,53
2	8.826	Ácido 3-hidroxiopropanóico	—	0,37	0,37	0,29	0,80	1,09
3	9.051	Ácido hexanóico	—	—	0	0,40	—	0,4
4	9.280	Ácido 2,2-diidroxiacético	0,45	0,38	0,83	0,42	0,42	0,84
5	12.472	Dietilenoglicol	0,60	0,85	1,45	0,64	—	0,64
6	13.819	3-Metilenobutano-1,4-diol	—	—	0	0,41	—	0,41
7	14.199	Glicerol	1,76	1,99	3,75	0,91	2,07	2,98
8	14.595	Ácido butanodióico	—	0,82	0,82	—	1,97	1,97
9	15.873	Ácido 2,3-diidroxiopropanóico	—	—	0	—	0,38	0,38
10	19.366	Ácido 3,4-diidroxiutanóico	—	0,31	0,31	—	—	0
11	16.242	Ácido nonanóico	0,49	—	0,49	0,40	—	0,4
12	19.450	Ácido decanóico (ácido cáprico)	0,38	—	0,38	—	—	0
13	23.204	Dodecan-1-ol	0,33	—	0,33	0,29	—	0,29
14	25.431	Ácido dodecanóico	0,58	—	0,58	0,58	—	0,58
15	28.829	Tetradecan-1-ol	0,32	—	0,32	—	—	0
16	29.408	Ácido azeláico	1,06	—	1,06	0,91	—	0,91
17	29.914	Ácido tetradecanóico (isômero)	0,35	—	0,35	—	—	0
18	30.897	Ácido tetradecanóico	4,11	0,99	5,1	3,00	0,90	3,9
19	32.483	Ácido pentadecanóico (isômero)	0,61	—	0,61	—	—	0
20	33.422	Ácido pentadecanóico	3,16	1,06	4,22	2,43	0,69	3,12
21	33.950	Hexadecan-1-ol	1,04	0,46	1,5	0,79	0,43	1,22
22	35.122	Ácido palmitoleico	4,47	1,10	5,57	3,93	0,98	4,91
23	35.211	Ácido palmitoleico (isômero)	0,88	—	0,88	—	—	0
24	35.979	Ácido hexadecanóico (ácido palmítico)	20,90	4,61	25,51	14,39	6,07	20,46
25	36.764	Ácido metilhexadecanóico	0,66	—	0,66	0,65	—	0,65
26	37.430	Ácido metilhexadecanóico	0,64	—	0,64	0,52	—	0,52
27	37.517	Ácido metilhexadecanóico	0,45	—	0,45	—	—	0
28	38.161	Ácido heptadecanóico	1,55	1,28	2,83	1,27	—	1,27
29	38.652	Octadecan-1-ol	1,77	—	1,77	1,54	1,04	2,58
30	39.514	Ácido octadeca-9,12-dienóico	3,90	—	3,9	1,41	1,17	2,58
31	39.771	Ácido octadec-9-enóico	11,50	1,33	12,83	5,98	2,57	8,55
32	39.869	Ácido octadecenóico	2,18	—	2,18	0,64	—	0,64
33	39.965	Ácido octadec-11-enóico	0,92	—	0,92	—	—	0
34	40.449	Ácido octadecanóico	7,62	2,27	9,89	5,23	3,30	8,53
35	42.070	Hidrocarboneto	0,70	—	0,7	0,30	—	0,3
36	42.527	Ácido nonadecanóico	1,12	—	1,12	0,91	—	0,91
37	42.948	Icosan-1-ol	0,44	—	0,44	—	—	0
38	43.182	Hexanodioato de dioctila	1,23	—	1,23	—	—	0
39	44.624	Ácido icosanóico	3,96	0,47	4,43	—	0,58	0,58
40	44.988	Hidrocarboneto	1,10	—	1,1	—	—	0
41	46.612	Ácido henicosanóico	4,28	0,77	5,05	—	0,49	0,49
42	46.955	Docosan-1-ol	0,73	—	0,73	0,50	—	0,5
43	48.548	Ácido docosanóico	7,15	1,08	8,23	5,55	1,09	6,64

N° de Picos	TR	Identificação	D final (S/R)			D final (R)		
			DCM	DAcO Et	Total	DCM	AcOEt	Total
44	49.709	Ácido 2-hidroxiencosanoico	—	0,47	0,47	—	—	0
45	50.250	Ácido	0,37	—	0,37	—	—	0
46	50.391	Ácido tricosanoico	6,28	1,08	7,36	4,90	—	4,9
47	50.672	Tetracosan-1-ol	1,01	—	1,01	0,93	—	0,93
48	51.478	Ácido 2-hidroxicosanoico	1,13	—	1,13	1,65	0,59	2,24
49	51.664	Esqualeno	0,90	0,27	1,17	2,11	0,22	2,33
50	52.231	Ácido tetracosanoico	12,84	1,95	14,79	9,50	2,02	11,52
51	53.183	Ácido 2-hidroxitricosanoico	1,10	0,60	1,7	1,00	—	1
52	53.280	Hidrocarboneto	0,25	0,25	0,5	0,43	—	0,43
53	53.887	Ácido pentacosanoico	4,17	0,66	4,83	3,12	0,64	3,76
54	54.153	Hexacosan-1-ol	0,95	—	0,95	0,75	—	0,75
55	54.703	Ácido 22-hidroxicosanoico	1,17	—	1,17	0,94	—	0,94
56	54.865	Ácido 2-hidroxitetracosanoico	2,68	1,44	4,12	2,39	1,13	3,52
57	55.640	Ácido hexacosanoico	12,61	1,29	13,9	9,27	1,64	10,91
58	56.030	Estigmasta-3,5-dieno	2,72	—	2,72	2,28	—	2,28
59	56.461	Ácido 2-hidroxi-pentacosanoico	0,67	—	0,67	0,67	—	0,67
60	57.371	Colestano-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol	2,34	0,59	2,93	2,44	—	2,44
61	57.513	Heptacosan-1-ol	0,87	—	0,87	0,76	—	0,76
62	58.138	Ácido 24-hidroxitetracosanoico	4,12	—	4,12	2,99	—	2,99
63	58.745	Esteróide	1,05	—	1,05	1,03	—	1,03
64	59.237	Ácido octacosanoico	4,14	—	4,14	3,17	—	3,17
65	61.655	$\beta$ -Sitosterol	13,61	0,97	14,58	17,80	1,33	19,13
66	61.986	$\beta$ -Sitostanol	12,58	0,91	13,49	12,47	0,86	13,33
67	62.206	Esteróide	4,03	—	4,03	4,69	—	4,69
68	62.686	Ácido 26-hidroxi-xacosanoico	4,09	—	4,09	2,95	—	2,95
69	64.784	Esteróide	9,62	—	9,62	7,95	—	7,95
70	65.234	Esteróide	7,61	—	7,61	8,27	—	8,27
71	65.453	Esteróide	2,18	—	2,18	2,36	—	2,36
72	68.717	Esteróide	7,92	—	7,92	1,27	—	1,27
Total identificado			220,57	31,77	252,34	168,95	37,34	206,29
Total não-identificado (NI) e outros			7,17	19,57	26,74	15,32	7,82	23,14
Total			227,74	51,34	279,08	184,27	45,16	229,43

Conforme mencionado anteriormente, também foi feita a análise da polpa que passou pela máquina RAUMA. Os constituintes identificados estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9** - Constituintes químicos identificados (mg de composto/kg de polpa) nos extratos em DCM e AcOEt de polpa RAUMA (RU) sem reversão (S/R) e revertida (R).

Nº de Picos	TR	Identificação	Ru (S/R)			RU (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
1	7.695	Ácido 2-furanocarboxílico	3,32	0,45	3,77	3,58	0	3,58
2	8.753	Ácido 3-hidroxiopropanóico	—	0,14	0,14	—	0,09	0,09
3	8.967	Ácido 2,2-diidroxiacético	0,50	1,09	1,59	0,60	0,56	1,16
4	12.297	Dietilenoglicol	—	0,26	0,26	—	0	0
5	13.983	Glicerol	0,38	2,23	2,61	0,82	1,06	1,88
6	14.399	Ácido butanodióico	—	0,68	0,68	0,13	0,14	0,27
7	16.069	Ácido nonanóico	0,30	—	0,3	0,39	0	0,39
8	16.594	Ácido 2,4-dimetil-3-hidroxi-pentanóico	—	0,23	0,23	—	0	0
9	19.302	Ácido decanóico	0,22	—	0,22	0,27	0	0,27
10	21.033	3-Metoxi-4-hidroxibenzaldeído	—	—	0	0,62	0	0,62
11	23.061	Dodecan-1-ol	0,30	—	0,3	0,27	0	0,27
12	25.304	Ácido dodecanóico	0,37	—	0,37	0,71	0	0,71
13	26.748	Hidrocarboneto	—	0,27	0,27	—	0,17	0,17
14	28.692	Tetradecan-1-ol	0,23	—	0,23	0,27	0	0,27
15	29.284	Ácido azelaico (ac. nonadióico)	1,12	0,51	1,63	2,34	0	2,34
16	29.777	Ácido metiltridecanóico	0,21	—	0,21	0,39	0	0,39
17	30.019	Ácido metiltridecanóico	0,27	—	0,27	0,45	0	0,45
18	30.750	Ácido tetradecanóico	2,93	0,68	3,61	4,17	0	4,17
19	32.559	Ácido metiltetradecanóico	1,37	—	1,37	—	0	0
20	33.276	Ácido pentadecanóico	2,59	0,53	3,12	3,88	0	3,88
21	33.813	Hexadecan-1-ol	0,85	0,27	1,12	0,88	0	0,88
22	34.065	Ácido palmitoleico (isômero)	0,23	—	0,23	0,59	0	0,59
23	34.820	Ácido metilpentadecanóico	0,44	—	0,44	0,76	0	0,76
24	34.975	Ácido palmitoleico	3,73	0,63	4,36	5,66	0	5,66
25	35.813	Ácido hexadecanóico (ac. Palmítico)	17,55	5,27	22,82	24,91	0,59	25,5
26	36.624	Ácido metilexadecanóico	0,47	—	0,47	0,21	0	0,21
27	37.292	Ácido heptadecanóico	0,54	—	0,54	1,06	0	1,06
28	37.375	Ácido	0,30	—	0,3	0,57	0	0,57
29	37.648	4-Metoxicinamato de 2-etilexila	—	—	0	0,74	0	0,74
30	38.020	Ácido	1,56	0,53	2,09	3,34	0	3,34
31	38.516	Octadecan-1-ol	1,92	0,98	2,9	2,35	0	2,35
32	39.360	Ácido octadeca-9,12-dienóico	2,74	—	2,74	4,08	0	4,08
33	39.607	Ácido octadec-9-enóico	9,71	1,16	10,87	14,28	0	14,28
34	39.815	Ácido octadec-11-enóico	0,73	—	0,73	1,01	0	1,01
35	40.302	Ácido octadecanóico	7,84	4,05	11,89	10,20	0,87	11,07
36	42.386	Ácido nonadecanóico	1,10	—	1,1	1,95	0	1,95
37	42.810	Icosan-1-ol	0,55	—	0,55	0,36	0	0,36
38	43.051	Hexanodioato de dioctila	0,72	—	0,72	0,85	0	0,85
39	44.473	Ácido icosanóico	3,58	—	3,58	5,88	0	5,88
40	44.863	Hidrocarboneto	—	—	0	1,01	0	1,01
41	46.464	Ácido henicosanóico	4,12	0,71	4,83	5,82	0	5,82

Nº de Picos	TR	Identificação	Ru (S/R)			RU (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
42	46.815	Docosan-1-ol	0,95	—	0,95	0,86	0	0,86
43	47.660	Hexadecanoato de propila	0,37	—	0,37	—	0	0
44	47.684	Hidrocarboneto	—	—	0	0,70	0	0,7
45	47.817	Ácido docosenóico	—	—	0	0,38	0	0,38
46	48.405	Ácido docosanóico	6,96	1,30	8,26	9,37	0	9,37
47	50.245	Ácido tricosanóico	5,96	1,17	7,13	8,32	0	8,32
48	50.535	Tetracosan-1-ol	0,96	—	0,96	1,78	0	1,78
49	51.366	Ácido 2-hidroxicocosanóico	—	—	0	3,52	0	3,52
50	51.512	Esqualeno	0,74	—	0,74	1,23	0	1,23
51	52.086	Ácido tetracosanóico	12,50	3,07	15,57	15,67	0	15,67
52	53.044	Ácido 2-hidroxitricosanóico	0,80	—	0,8	1,92	0	1,92
53	53.142	Hidrocarboneto	0,15	—	0,15	0,51	0	0,51
54	53.748	Ácido pentacosanóico	4,14	1,04	5,18	5,31	0	5,31
55	54.022	Hexacosan-1-ol	0,96	—	0,96	1,28	0	1,28
56	54.561	Ácido 22-hidroxicocosanóico	1,04	—	1,04	1,37	0	1,37
57	54.724	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	2,00	—	2	3,66	0	3,66
58	54.858	Hidrocarboneto	0,21	—	0,21	1,04	0	1,04
59	55.097	Esteróide	—	2,99	2,99	1,23	0	1,23
60	55.222	Estigmasteno	—	6,03	6,03	—	0	0
61	55.283	Estigmasta-2,5-dieno (isômero)	—	1,97	1,97	—	0	0
62	55.496	Ácido henicosanóico	13,54	—	13,54	—	0	0
63	55.537	Ácido hexacosanóico	—	1,82	1,82	16,53	0	16,53
64	55.875	Estigmasta-2,5-dieno	2,98	6,03	9,01	3,52	0	3,52
65	56.318	Ac. 2-hidroxi pentacosanóico	0,41	—	0,41	1,01	0	1,01
66	56.541	Hidrocarboneto	—	—	0	0,33	0	0,33
67	57.070	Ácido heptacosanóico	0,57	—	0,57	1,08	0	1,08
68	57.190	Colestano-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol	1,99	—	1,99	3,13	0	3,13
69	57.354	Octacosan-1-ol	0,93	—	0,93	1,32	0	1,32
70	57.971	Ac. 24-hidroxitetracosanóico	4,16	—	4,16	5,15	0	5,15
71	58.112	Ácido 2-hidroxiexacosanóico	—	—	0	1,02	0	1,02
72	58.601	Esteróide	—	—	0	1,77	0	1,77
73	58.825	Esteróide	—	—	0	1,14	0	1,14
74	59.041	Ácido octacosanóico	3,95	—	3,95	5,40	0	5,4
75	60.938	Esteróide	—	—	0	2,52	0	2,52
76	61.403	$\beta$ -Sitosterol	15,15	1,97	17,12	25,41	0,13	25,54
77	61.669	$\beta$ -Sitostanol	10,93	2,11	13,04	18,32	0,11	18,43
78	61.961	Estigmasta-3,5-dien-7-ona	6,15	—	6,15	11,74	0	11,74
79	62.412	Ac. 26-hidroxiexacosanóico	3,93	—	3,93	6,69	0	6,69
80	64.499	Esteróide	—	—	0	7,22	0	7,22
81	64.895	Esteróide	7,94	—	7,94	—	0	0
82	65.033	Esteróide	—	—	0	12,25	0	12,25
83	65.127	Esteróide	2,64	—	2,64	—	0	0
84	65.233	Esteróide	—	—	0	3,59	0	3,59
85	65.572	Esteróide	—	—	0	2,75	0	2,75
86	66.975	Hidrocarboneto	—	—	0	1,62	0	1,62
87	67.833	Hidrocarboneto	—	—	0	0,35	0	0,35
88	68.194	Esteróide	3,62	—	3,62	—	0	0
89	68.364	Esteróide	—	—	0	8,00	0	8
90	68.750	Ac. 28-hidroxi octacosanóico	—	—	0	1,23	0	1,23

Nº de Picos	TR	Identificação	Ru (S/R)			RU (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
91	69.083	Esteróide	—	—	0	2,08	0	2,08
92	69.598	Esteróide	3,39	—	3,39	—	0	0
93	69.811	Esteróide	—	—	0	7,30	0	7,3
Total identificado			192,81	50,17	242,98	316,02	3,72	319,74
Total não-identificado (NI) e outros			7,29	12,77	20,06	19,43	3,08	22,51
Total			200,1	62,94	263,04	335,45	6,8	342,25

Para facilitar a discussão dos compostos associados com a reversão de alvura, os mesmos foram agrupados de acordo com a natureza química para comparação com o perfil da reversão.

Os compostos químicos foram agrupados em: ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (AC), ácidos graxos (AG), ácidos graxos insaturados (AGI), ácidos graxos hidroxilados (AGH), esteróides (ES), álcoois (AL), carboidratos (CA), hidrocarbonetos (HC), furanos (FU) e compostos não-identificados (NI).

A Figura 13 mostra a relação entre os tipos de ácidos encontrados e a reversão de alvura para as amostras sem reversão (S/R) e revertidas (R). Pode-se notar uma correlação entre os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (AC) das amostras S/R com a reversão de alvura, observou-se maior reversão no estágio  $D_{HT}$  e também maior teor de AC. A diferença está apenas no estágio D final onde ocorre uma pequena queda na reversão e um aumento no teor de AC.

O gráfico de AC para as amostras revertidas é totalmente contrário ao da reversão e ao das amostras S/R, quanto maior a reversão menor o teor de AC e vice-versa. Pode-se propor ou sugere-se que nos estágios de menor reversão esses ácidos são gerados e nos estágios de maior reversão são degradados em constituintes menores que poderão porventura estar relacionados com o amarelecimento da polpa celulósica.

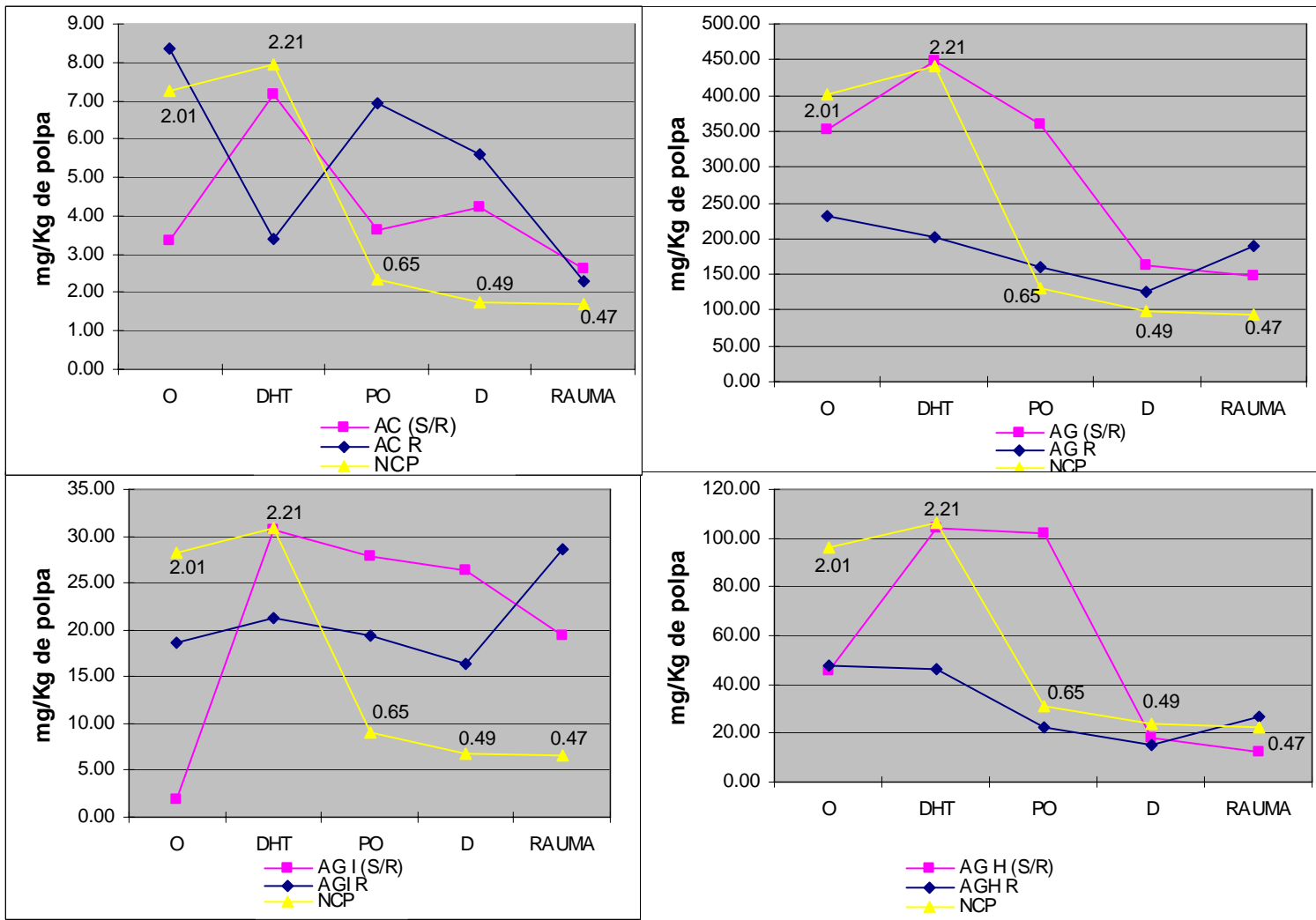
O teor de ácidos graxos (AG) para as amostras S/R seguem a mesma tendência da reversão, sendo que no estágio  $D_{HT}$  onde são mais fáceis de serem extraídos e aparecem em maior quantidade, enquanto que nos outros estágios são degradados e eliminados durante o processo de branqueamento (SILVESTRE *et al*, 2001). Para as amostras revertidas o teor de ácidos graxos decresce do primeiro ao último estágio. Apenas na amostra RAUMA ocorre um pequeno aumento.

O teor de ácidos graxos insaturados das amostras S/R segue o mesmo modo de variação da reversão. No caso das amostras revertidas, ocorre uma



notável diferença quando se trata da amostra RAUMA, onde há o maior teor de AGI. Nos demais estágios o perfil é próximo ao da reversão.

Nos estágios D<sub>HT</sub> e PO o teor de AGH se manteve para as amostras S/R, nos outros estágios o modo de variação dos ácidos graxos insaturados segue ao da reversão. Não há alteração no teor de AGH para o primeiro estágio de branqueamento Pré-O<sub>2</sub> R em relação ao mesmo S/R. Aparentemente nos estágios D<sub>HT</sub> e PO (R) esses ácidos sofreram degradações ao longo da seqüência e em relação aos mesmos estágios S/R. No estágio D final R o teor de AGH se manteve em relação ao mesmo estágio S/R e no caso da amostra RAUMA o teor desses ácidos sofreu um pequeno aumento (podem ter sido gerados com a degradação de carboidratos).



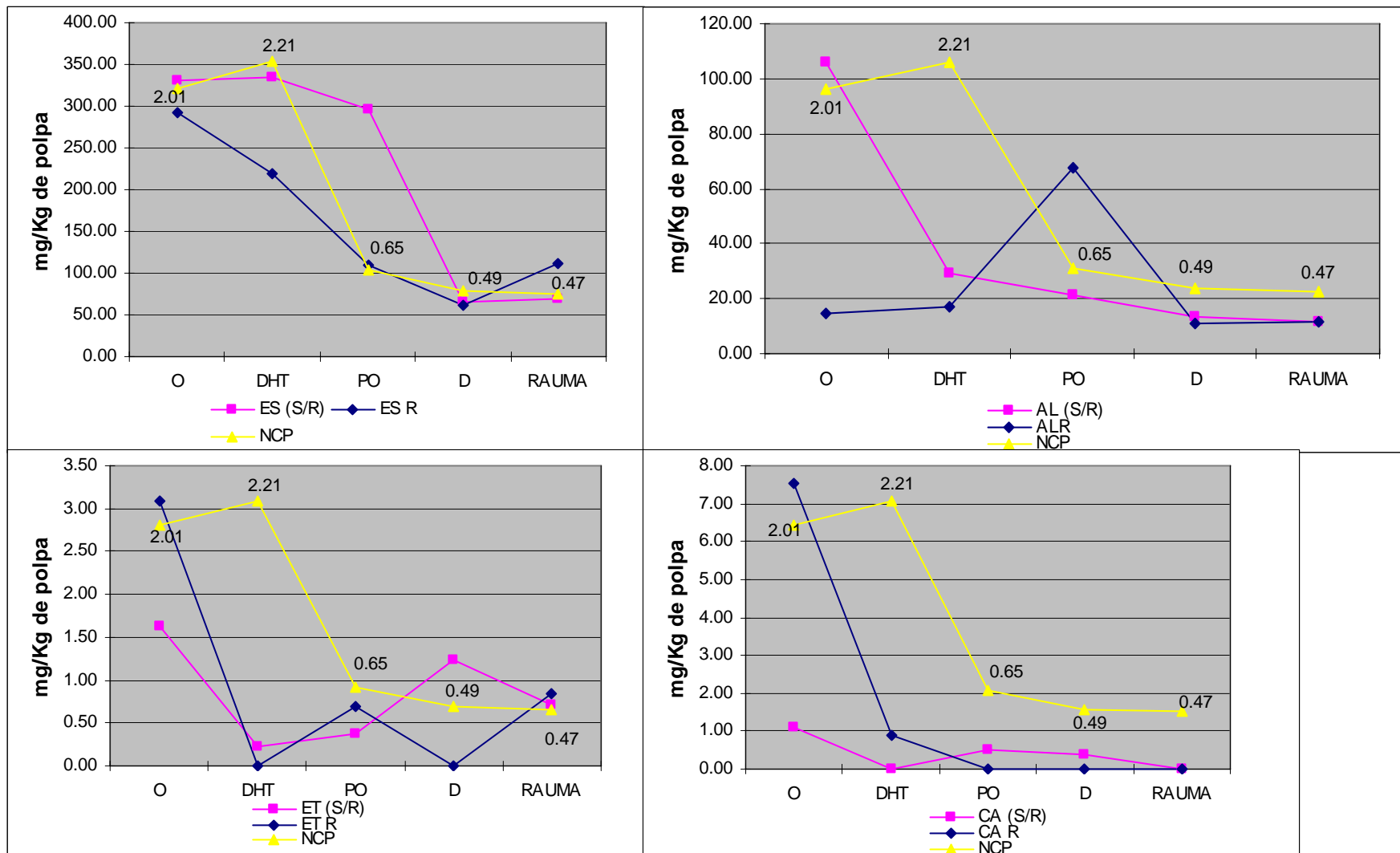
**Figura 13** – Correlação entre ácidos carbílicos e reversão de alvura: ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (AC), ácidos graxos (AG), ácidos graxos insaturados (AGI) e ácidos graxos hidroxilados (AGH), todos associados ao número de cor posterior para a seqüência de branqueamento OD<sub>HT</sub>(PO)D e RAUMA da indústria Suzano.

De acordo com a Figura 14, o teor de esteróides aparentemente não influencia na reversão de alvura, já que não se observa nenhuma correlação. Após o estágio PO (S/R) há uma queda acentuada no teor dos esteróides. Para as amostras revertidas, o teor de ES decresce em todos os estágios, ocorrendo, apenas na amostra RAUMA um pequeno aumento.

Durante os estágios de branqueamento S/R os álcoois são degradados, pois seu teor segue uma linha decrescente. No caso das amostras revertidas somente no estágio PO há um aumento significativo de álcoois, pois nos demais estágios o teor é mantido de forma praticamente constante, não varia muito. Com isso, pode-se afirmar que o teor de álcoois não se apresenta correlação com a reversão de alvura.

Os ésteres encontrados nas amostras analisadas apresentaram baixíssimos teores e em alguns estágios nem foram detectados não sendo observada a influência dos mesmos na reversão de alvura.

Foram detectadas pequenas quantidades de carboidratos nos estágios Pré-O<sub>2</sub> e D<sub>HT</sub> (S/R), que podem ter tido origem no processo de despolimerização terminal da cadeia da celulose e/ou das hemiceluloses. Após a reversão, os carboidratos sofrem algum tipo de degradação nos estágios PO, D final e RAUMA, pois não são detectados. Não se observou uma relação direta dos carboidratos e a reversão de alvura.



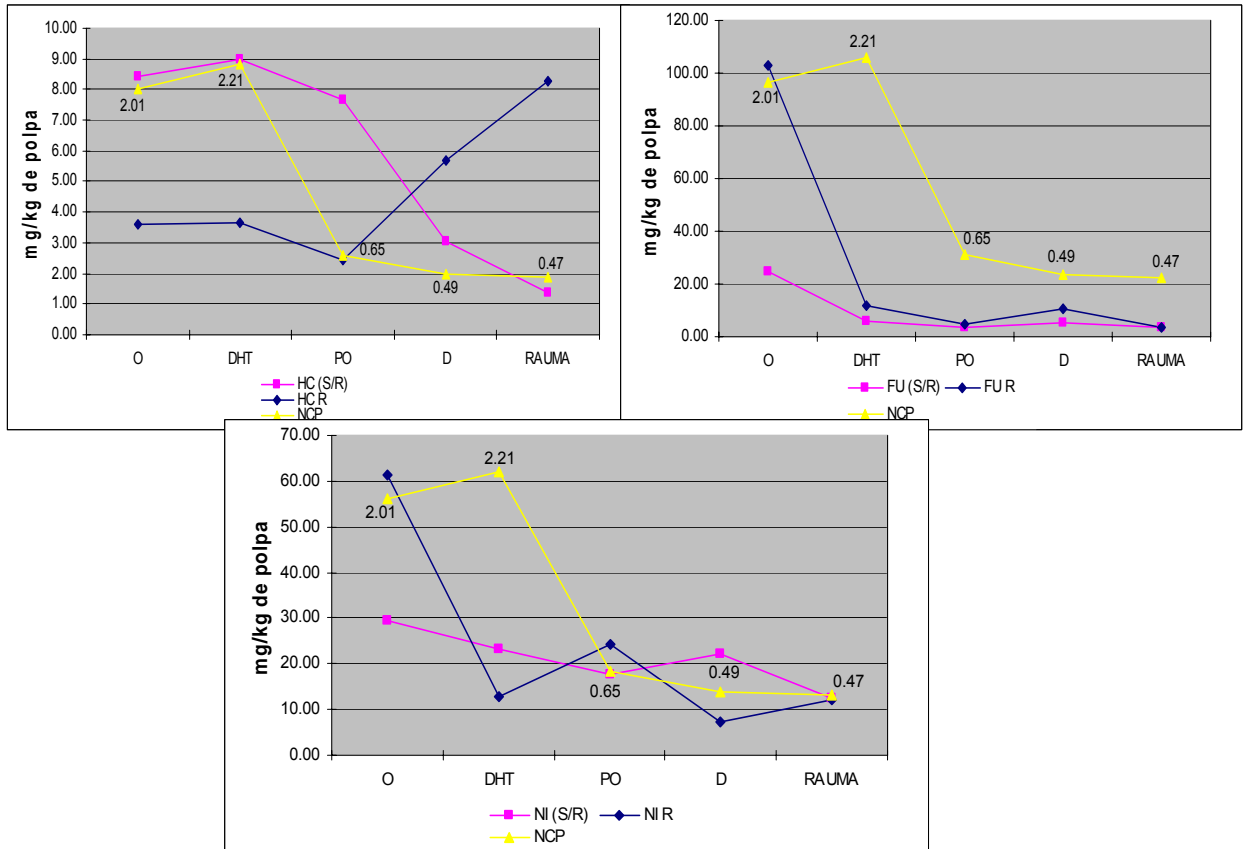
**Figura 14** – Gráficos com as classes químicas: esteróides (ES), álcoois (AL), ésteres (ET) e carboidratos (CA), todos associados ao número de cor posterior para a seqüência de branqueamento OD<sub>HT</sub>(PO)D e RAUMA da indústria Suzano.

Como pode ser observado na Figura 15, os hidrocarbonetos não influenciaram na reversão, uma vez que são compostos de alta estabilidade.

Durante o aquecimento da glicose (e também xilose e celulose) em temperaturas moderadas sob condições ácidas (POPOFF e THEANDER, 1976) ou básicas (FORSSKÅHL *et al.*, 1976) pode levar à formação de furanos, enonas e compostos fenólicos que podem iniciar o amarelecimento de polpas celulósicas. Uma pequena parte dos produtos de degradação da celulose são coloridos, vários outros não apresentam coloração alguma, como por exemplo: ácidos carboxílicos de pequena massa molecular e ácidos sacarínicos. Muitos produtos de degradação são voláteis como H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, hidrocarbonetos e 2-furaldeído (THEANDER e NELSON, 1988). Entretanto, em temperaturas mais altas, todos os carboidratos da polpa incluindo a celulose e hemicelulose contribuem substancialmente para o amarelecimento, via reações que levam à formação de produtos de transformação de carboidratos (FORSSKÅHL, 2000).

O teor de furanos apresenta-se mais alto no primeiro estágio de branqueamento Pré-O<sub>2</sub> S/R, nos estágios seguintes sofre decréscimo e se mantém praticamente constante. Para as amostras revertidas ocorre o mesmo, porém no estágio D final R há um pequeno aumento. Os furanos podem estar envolvidos no processo da reversão, entretanto com esses resultados não se tem uma clara evidência.

Muitos compostos apresentados nos cromatogramas não foram identificados, mesmo utilizando-se a biblioteca do aparelho que oferece uma gama imensa de padrões (cerca de 330.000 espectros). Isso pode ter ocorrido devido a dois fatores: primeiro o aparelho não tinha os padrões para o reconhecimento de certas substâncias e segundo, o íon molecular não foi detectado, não sendo possível a identificação dos mesmos.



**Figura 15** – Gráficos com as classes químicas: hidrocarbonetos (HC), furanos (FU), aromáticos (AR) e compostos não identificados (NI), todos associados ao número de cor posterior para a seqüência de branqueamento OD<sub>HT</sub>(PO)D e RAUMA da indústria Suzano.

Os compostos NI não apresentaram correlação com a reversão de alvura.

## **Parte 2 – Análise Química da Água Branca do Tanque Triplo da Indústria Suzano**

### **1. Quantificação dos Extratos**

As extrações seqüenciais com DCM e AcOEt da água branca do tanque triplo foram realizadas em duplicatas. Os extratos obtidos foram concentrados em evaporador rotativo.

A análise dos resíduos sólidos obtidos pela evaporação da água branca também foi realizada em duplicata e os extratos obtidos foram quantificados. As massas dos extratos e dos resíduos sólidos se encontram na Tabela 10.

**Tabela 10** – Massas (mg/L) dos extratos da água branca em DCM e AcOEt e dos resíduos sólidos.

<b>Amostra</b>	<b>DCM mg/L</b>	<b>AcOEt mg/L</b>	<b>Total mg/L</b>	<b>resíduo mg/L</b>
1	9,4	11,2	20,6	<b>736,0</b>
2	12,0	9,4	21,4	<b>769,0</b>
<b>Média</b>	<b>10,7</b>	<b>10,3</b>	<b>21,0</b>	<b>752,5</b>

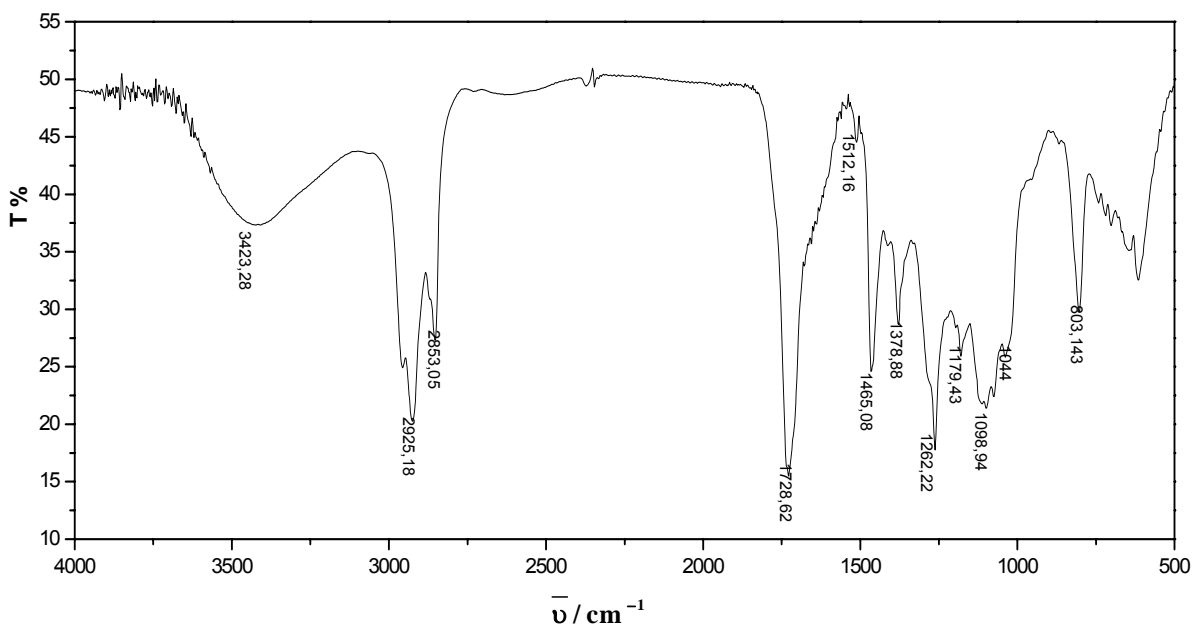
De acordo com os resultados da Tabela 10, o resíduo sólido obtido tem um teor de material muito superior (cerca de 752,5 mg/L) em relação ao extrato total, que corresponde ao material orgânico extraído (21,0 mg/L). Sendo assim, é provável que a maior parte dos constituintes químicos dessa água seja proveniente de material inorgânico dissolvido na mesma.

### **2. Análise pela Espectroscopia no Infravermelho - IV**

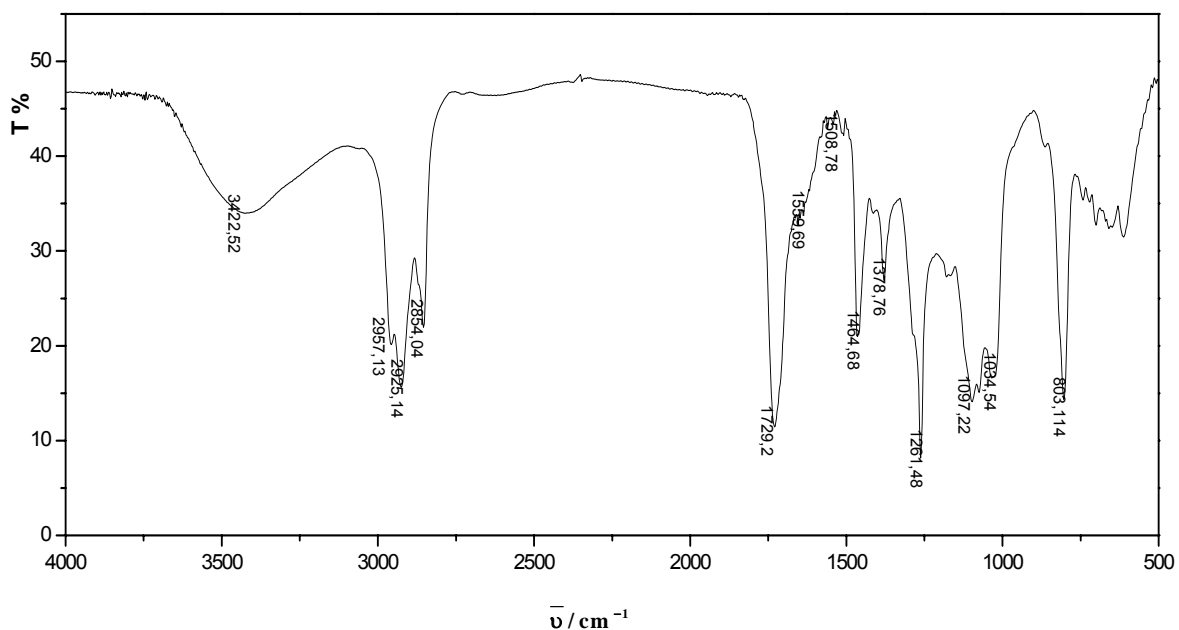
A água branca armazenada no tanque triplo da indústria contém contaminantes, que podem ser bastante prejudiciais à qualidade da polpa. De acordo com as massas dos extratos obtidos em DCM e AcOEt (Tabela 10), existem pequenas quantidades de material orgânico dissolvidos e maior quantidade de substâncias inorgânicas. Para se conhecer a natureza química dos constituintes presentes nessa água, foi feita a análise dos extratos e dos resíduos utilizando-se a técnica de espectroscopia no infravermelho.

Os espectros no infravermelho dos extratos em DCM e AcOEt (Figuras 16 e 17, respectivamente) mostraram bandas de absorção relativas ao estiramento

de ligações OH ( $3300$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$ ), C=O ( $1729\text{ cm}^{-1}$ ) característica de ácidos graxos, C=C ( $1559$  a  $1508\text{ cm}^{-1}$ ) e bandas típicas de silicone ( $1261$ ,  $1097$ ,  $1034$  e  $803\text{ cm}^{-1}$ ).



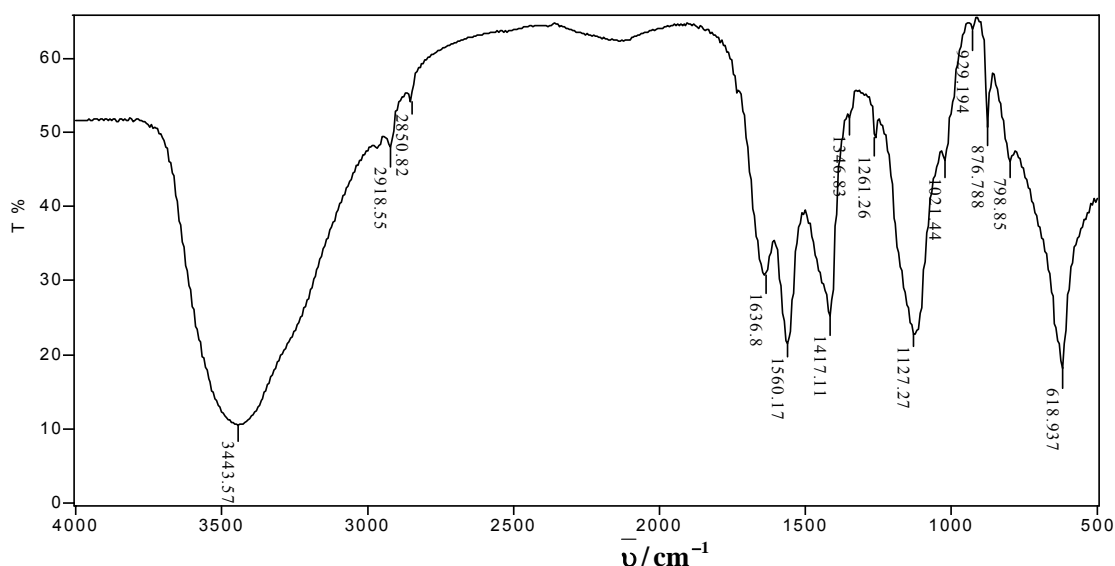
**Figura 16** – Espectro no IV do extrato da água branca em DCM



**Figura 17** – Espectro no IV do extrato da água branca em AcOEt

De acordo com a Figura 18, o espectro no IV do resíduo sólido mostrou principalmente uma banda de estiramento OH em  $3443\text{ cm}^{-1}$  e duas bandas típicas de sal de ácido carboxílico em  $1560$  e  $1417\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico e assimétrico do íon carboxilato).





**Figura 18** – Espectro no IV do resíduo sólido da água branca

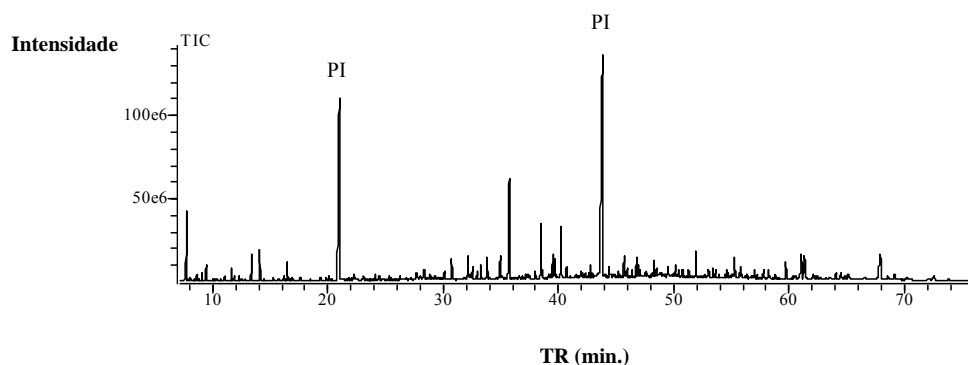
A presença de silicone nessas amostras é provavelmente proveniente de anti-espumante utilizados na indústria na etapa de polpação .

### **3. Análise Qualitativa e Quantitativa por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM) de Compostos Orgânicos Dissolvidos na Água Branca**

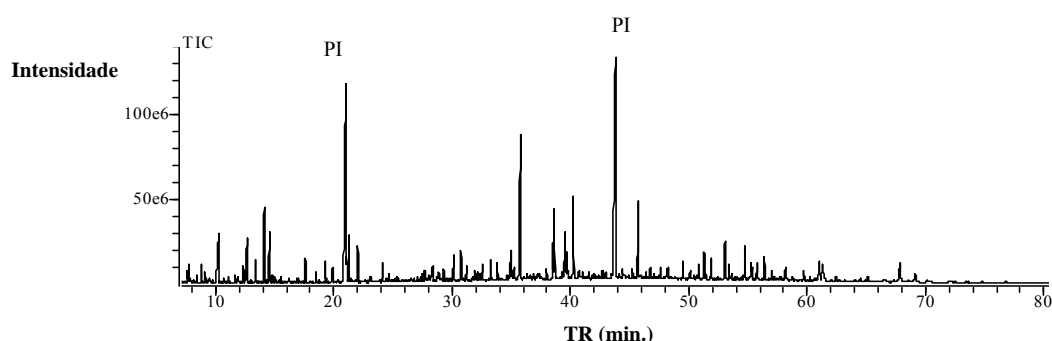
Os espectros no infravermelho dos extratos da água branca em DCM e AcOEt mostraram a presença de bandas características de ácido carboxílicos e de silicone.

Não foi possível realizar a análise do resíduo sólido por CG-EM, uma vez que grande parte desse material não solubilizou nos reagentes de sililação.

Os cromatogramas obtidos para os extratos da água branca em DCM e AcOEt encontram-se, respectivamente, nas Figuras 19 e 20.



**Figura 19** – Cromatograma do extrato da água branca com DCM



**Figura 20** – Cromatograma do extrato da água branca com AcOEt

Para a análise quantitativa o aparelho CG-EM foi calibrado de acordo com as condições estabelecidas por CRUZ (2004).

A Tabela 11 apresenta os principais constituintes identificados em cada extrato e suas respectivas concentrações (mg/L). Muitos dos compostos identificados, como por exemplo os ácidos graxos, álcoois graxos e esteróides já foram previamente descritos em amostras de *pitch* (FREIRE *et al.*, 2002) e em polpas branqueadas antes e após reversão.

As indústrias mais modernas têm utilizado cerca de 25 m<sup>3</sup> de água para produzir uma tonelada de papel. Em uma fábrica que produz 800 t/dia tem-se, portanto, o consumo de 20000 m<sup>3</sup> de água. Aparentemente o teor de material encontrado na água branca é pequeno, porém transformando para a escala industrial tem-se a recirculação de aproximadamente 15 t de resíduo sólido e 420 kg de material orgânico por dia, o que pode ocasionar sérios problemas e afetar a produção e a qualidade do papel.

Como citado anteriormente, uma grande quantidade dessa água é utilizada para diluir a polpa branqueada (seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)D) para a posterior secagem na secadora RAUMA. A maioria dos compostos identificados nos extratos em DCM e AcOEt foram determinados também nos estágios D final e após a secagem da polpa pela secadora RAUMA. Entretanto, não foi observado um aumento desses componentes lipofílicos na polpa que foi lavada com a água branca. É possível que ocorra contaminação da polpa branqueada pela água branca, mas não foram observados valores relevantes. O problema maior em se reutilizar essa água parece estar relacionado ao acúmulo de materiais orgânicos e inorgânicos que por ventura possam ocasionar e/ou agravar o problema da formação de *pitch* no maquinário e também na polpa.

Os compostos de maior concentração identificados no estágio D final e polpa RAUMA da indústria foram ácidos graxos tais como os ácidos palmitoleico, hexadecanóico, octadec-9-enóico, tetracosanóico, dentre outros. Alguns compostos identificados na água não foram identificados nos últimos estágios, como por exemplo octan-1-ol, ácido oxálico, *p*-cresol, ácido benzóico e silicone.

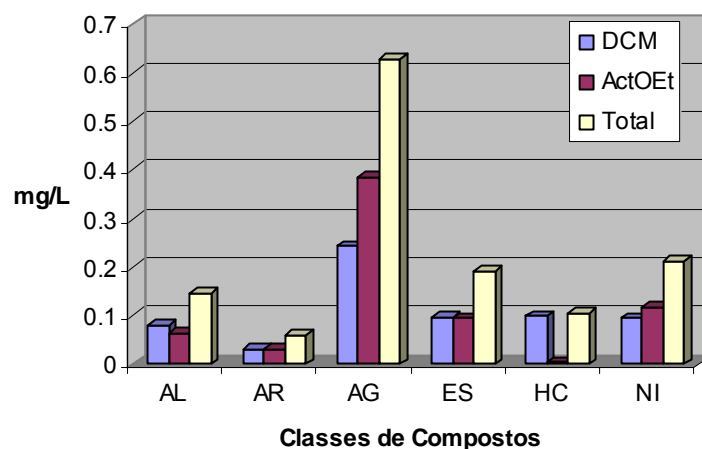
**Tabela 11** – Constituintes químicos identificados (mg de composto/L de água) nos extratos em diclorometano (DCM) e acetato de etila (AcOEt) na água branca do tanque triplo.

Nº de Picos	TR	Identificação	DCM	AcOEt	Total
1	7.641	Ácido pentanóico	—	0,0052	0,0052
2	7.709	Octan-1-ol	0,014	0,0038	0,0178
3	8.043	Ácido oxálico	0,001	—	0,001
4	8.619	<i>p</i> -cresol	0,003	—	0,003
5	8.840	Ácido 3-hidroxiopropanóico	—	0,0051	0,0051
6	9.424	Ácido 2-etilexanóico	0,007	0,0014	0,0084
7	9.777	Ácido 2-hidroxi-3-metilbutanóico	—	0,0009	0,0009
8	11.648	Ácido Benzóico	0,007	0,0031	0,0101
9	11.767	Ácido 2-tiofenocarboxílico	0,001	0,0008	0,0018
10	12.328	Dietilenglicol	0,002	0,0055	0,0075
11	13.352	Ácido fenilacético	0,017	0,0101	0,0271
12	14.091	Glicerol	0,012	0,0227	0,0347
13	15.518	Ácido 2,3-diidroxi-2-metilpropanóico	—	0,0017	0,0017
14	16.117	Ácido nonanóico	0,001	—	0,001
15	17.598	Ácido pentanodióico	—	0,008	0,008
16	19.346	Ácido decanóico	0,001	—	0,001
17	22.281	2-(metiltio)-Bendazol	0,002	—	0,002
18	24.681	Composto aromático	—	0,0036	0,0036
19	25.316	Ácido dodecanóico	0,001	0,002	0,003
20	26.277	Ácido 3,4-dimetoxi benzóico	0,002	—	0,002
21	26.790	Hidrocarboneto	0,001	0,001	0,002
22	28.251	Ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico	—	0,0056	0,0056
23	29.284	Ácido nonadióico	—	0,0059	0,0059
24	30.743	Ácido tetradecanóico	0,01	0,0127	0,0227
25	31.961	2-Feniltridecano	—	0,0055	0,0055
26	32.164	Amina	0,013	—	0,013
27	32.346	Ácido	0,003	0,0025	0,0055
28	32.544	Ácido metiltetradecanóico	0,007	—	0,007
29	33.261	Ácido pentadecanóico	0,007	0,008	0,015
30	33.816	Hexadecan-1-ol	0,011	0,0064	0,0174
31	34.952	Ácido palmitoleico	0,014	0,0172	0,0312
32	35.737	Ácido hexadecanóico (palmítico)	0,062	0,0749	0,1369
33	37.986	Ácido heptadecanóico	0,003	0,0043	0,0073
34	38.509	Octadecan-1-ol	0,026	0,0173	0,0433
35	39.324	Hidrocarboneto	0,001	—	0,001
36	39.522	Ácido octadec-9-enóico	0,016	—	0,016
37	39.770	Ácido octadec-11-enóico	0,002	0,021	0,023
38	40.240	Ácido octadecanóico	0,026	0,0546	0,0806
39	41.519	Hidrocarboneto	—	0,0015	0,0015
40	42.326	Ácido nonadecanóico	0,002	—	0,002
41	42.631	Ácido deidroabiético	—	0,0043	0,0043
42	42.774	Icosan-1-ol	0,005	0,0035	0,0085

43	42.983	Hexanodioato de dioctila	—	0,003	0,003
44	43.815	Hidrocarboneto	0,092	—	0,092
45	44.410	Ácido icosanóico	0,004	—	0,004
	<b>TR</b>	<b>Identificação</b>	<b>DCM (mg/L)</b>	<b>AcOEt (mg/L)</b>	<b>Total (mg/L)</b>
46	46.374	Ácido henicosanóico	0,003	—	0,003
47	46.760	Docosan-1-ol	0,007	0,0055	0,0125
48	47.600	Hidrocarboneto	0,001	0,0025	0,0035
49	48.285	Ácido docosanóico	0,007	0,007	0,014
50	49.481	Hidrocarboneto	0,002	0,004	0,006
51	50.120	Ácido tricosanóico	0,006	0,0058	0,0118
52	50.450	Tetracosan-1-ol	0,002	—	0,002
53	51.293	Hidrocarboneto	—	0,0074	0,0074
54	51.904	Ácido tetracosanóico	0,012	0,0132	0,0252
55	52.933	Ácido 2-hidroxitricosanóico	0,001	—	0,001
56	53.034	Hidrocarboneto	0,001	0,0094	0,0104
57	53.614	Ácido pentacosanóico	0,004	—	0,004
58	53.898	Hexacosan-1-ol	0,002	—	0,002
59	54.440	Ácido 22-hidroxicocosanóico	0,002	—	0,002
60	54.599	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	0,004	—	0,004
61	54.726	Hidrocarboneto	0,001	0,0084	0,0094
62	55.289	Ácido hexacosanóico	0,013	0,0135	0,0265
63	55.773	Silicone	0,004	—	0,004
64	56.368	Hidrocarboneto	0,001	0,0058	0,0068
65	57.031	Colestano-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol	0,004	0,0063	0,0103
66	57.776	Ácido 24-hidroxitetracosanóico	0,004	—	0,004
67	58.238	Silicone	0,003	—	0,003
68	58.794	Ácido octacosanóico	0,003	—	0,003
69	59.725	Esteróide	0,012	0,0106	0,0226
70	61.066	$\beta$ -Sitosterol	0,022	0,0231	0,0451
71	61.348	$\beta$ -Sitostanol	0,021	0,023	0,044
72	62.108	Ácido 26-hidroxiexacosanóico	0,002	—	0,002
73	67.901	Esteróide	0,037	0,0325	0,0695
		Total identificados	0,557	0,5011	1,0581
		Total não-identificados (NI)	0,0954	0,117	0,212
		Total	0,652	0,618	1,27

Feita a identificação dos compostos encontrados na amostra de água branca, os mesmos foram agrupados conforme sua natureza química (Figura 21).

Os ácidos graxos predominam em ambos os extratos. Esteróides, álcoois e hidrocarbonetos foram identificados em menor quantidade. Estes compostos são de ocorrência em extrativos de madeira e são geralmente causadores de *pitch* (DEL RÍO *et al.*, 2000).



**Figura 21** – Classes de compostos quantificados na água branca do tanque triplo da indústria Suzano. (AL = Álcoois, AR = Compostos aromáticos, AG = ácidos graxos, ES = Esteróides, HC = Hidrocarbonetos e NI = Compostos não-identificados).

A água do tanque triplo apresenta uma quantidade pequena de compostos orgânicos em relação ao material sólido dissolvido, que não foi identificado. Juntos, os componentes orgânicos e inorgânicos podem contaminar a polpa que é lavada com essa água, porém não se tem informações da influência desses compostos sobre a reversão de alvura. Portanto, no momento não existem fatores, ou mesmo dados, que desabonem a reutilização dessa água na indústria.

### Parte 3 - Polpa Branqueada em Laboratório pela Seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)D

#### 1. Caracterização da Polpa Branqueada

Para a realização do branqueamento em laboratório utilizou-se da mesma polpa Pré-O<sub>2</sub> fornecida pela indústria, cuja a caracterização foi feita anteriormente, e encontra apresentada na Tabela 4.

As quantidades de reagentes utilizados no branqueamento foram estipuladas de acordo com aquelas utilizadas na indústria objetivando-se obter uma polpa de alvura próxima àquela alcançada na indústria, que é de 88 % ISO. As condições em que se realizou o branqueamento estão descritas na Tabela 12, bem como os resultados das análises de caracterização.

**Tabela 12** - Condições gerais de branqueamento pela seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)D realizada em laboratório e os Parâmetros Analisados para Cada Estágio

Condições	D <sub>HT</sub>	PO	D	D	D
Consistência, %	10,5	11,5	11,2	11,2	11,2
Temperatura, °C	85	80-85	75-80	75-80	75-80
Tempo, min.	120	60	120-155	120-155	120-155
NaOH, kg/t.a.s.	—	12,2	—	—	0,25
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t.a.s.	—	—	0,1	—	—
O <sub>2</sub> , kg/t.a.s.	—	4,44	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t.a.s.	—	5,56	—	—	—
ClO <sub>2</sub> , kg/t.a.s.	7,60	—	4,56	5,70	6,46
Reagente Consumido	100	99,5	100	100	100
pH final	2,8	11,1	4,1	3,3	3,9
Cloro ativo total, kg/t.a.s. **	48,6				
Parâmetros Analisados					
Número Kappa	5,2	3,4	—	—	1,1
Alvura %ISO (antes da reversão)	71,3	81,7	86,9	87,7	88,0
Alvura %ISO (após a reversão)	66,3	78,3	—	—	84,5
NCP	2,79	0,96	—	—	0,60
Viscosidade, cP	19,8	17,6	—	—	16,6
Ac.Hexenurônicos, mmol/kg	24,8	23,2	—	—	4,5
Teor de Cinzas	0,32	0,34	—	—	—
Conteúdo de Metais/ Mn (mg/kg)	4,1	3,0	—	—	0,8
Fe	23,2	19,5	—	—	17,6
Ca	70,3	55,7	—	—	36,2
<b>Mg</b>	<b>147,3</b>	<b>142,3</b>	—	—	<b>134,5</b>

\*\* A conversão para cloro ativo total foi feita pelas seguintes equivalências:

1kg/t.a.s. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2,09 kg/t.a.s. de Cl<sub>2</sub> ativo

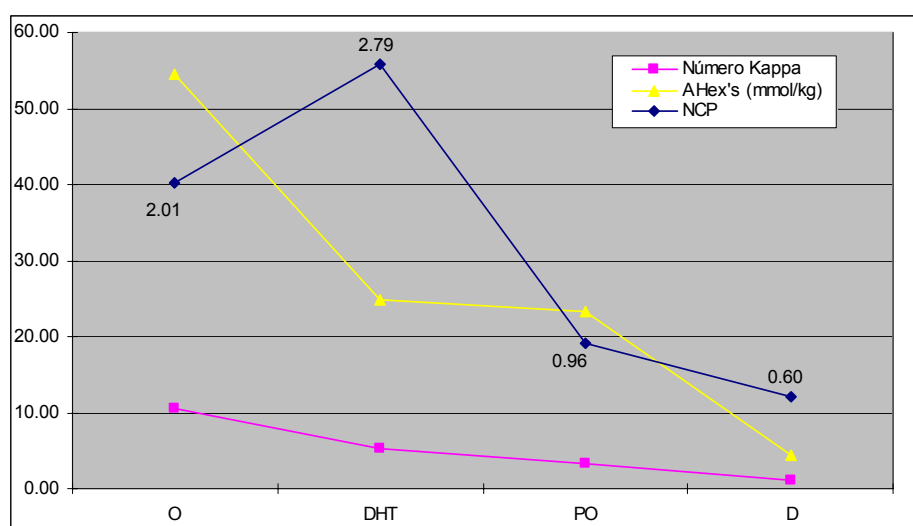
1 kg/t.a.s. ClO<sub>2</sub> = 2,63 kg/t.a.s. de Cl<sub>2</sub> ativo

As quantidades de reagentes utilizadas no branqueamento foram adequadas, uma vez que foram quase totalmente consumidos, sendo que apenas no estágio PO houve um pequeno residual de 0,5%.

Para o último estágio, D final, foram feitos testes com quantidades diferentes de dióxido de cloro, com o objetivo de obter uma polpa com alvura de 88% ISO. A quantidade requerida foi de 6,46 kg/t.a.s de  $\text{ClO}_2$ , o que corresponde a 17 kg/t.a.s de cloro ativo.

Os valores de número de cor posterior encontrados para cada estágio de branqueamento da seqüência  $\text{OD}_{\text{HT}}(\text{PO})\text{D}$  realizada em laboratório foram mais altos em relação à mesma seqüência realizada na indústria, mas o gráfico apresentado na Figura 22 segue o mesmo padrão de variação, quando comparado ao gráfico da Figura 4.

O número kappa e o teor de ácidos hexenurônicos seguem uma variação bem semelhante, diferenciando-se um pouco no estágio PO, onde há uma pequena queda no teor dos ácidos e um declive maior do número kappa. O teor residual de AHex's é bem menor no estágio D final dessa seqüência realizado em laboratório (4,5 mmol/kg), quando comparado com o resultado obtido com a polpa branqueada na indústria (11,6 mmol/kg). Por conseqüência, tem-se um número kappa também inferior, porém um maior valor de reversão de alvura em 0,11 pontos acima no número de cor posterior. Portanto, não se vê correlação entre teor de AHex's e reversão de alvura.



**Figura 22** – Variação do número kappa, ácidos hexenurônicos e número de cor posterior nos estágios de branqueamento da seqüência  $\text{OD}_{\text{HT}}(\text{PO})\text{D}$  realizada em laboratório.

O estágio de dioxidação da polpa branqueada em laboratório (D final) apresentou um valor de número de cor posterior em 0,11 pontos acima e menor



viscosidade, em relação aos valores obtidos com a polpa branqueada na indústria, indicando que houve maior degradação dos carboidratos. A quantidade de ácidos hexenurônicos (4,5 mmol/kg) foi inferior em relação à polpa industrial (11,6 mmol/kg), possivelmente por ter sido utilizada uma quantidade maior de dióxido de cloro, um reagente bastante eficiente na remoção dos ácidos hexenurônicos (AHex's) (EIRAS et al, 2003).

A polpa branqueada em laboratório no estágio D final resultou em um número kappa menor (1,1) em relação a esse estágio no caso da polpa industrial (2,1). Uma possível causa para esta diferença de número kappa pode ser a influência dos ácidos hexenurônicos, que estão em maior concentração na polpa industrial.

O teor dos metais Fe, Ca, Mg e Mn na polpa branqueada em laboratório no estágio D final, e em todos os estágios, foram inferiores em relação à polpa industrial. No entanto, maiores valores de reversão foram observados para a polpa branqueada em laboratório .

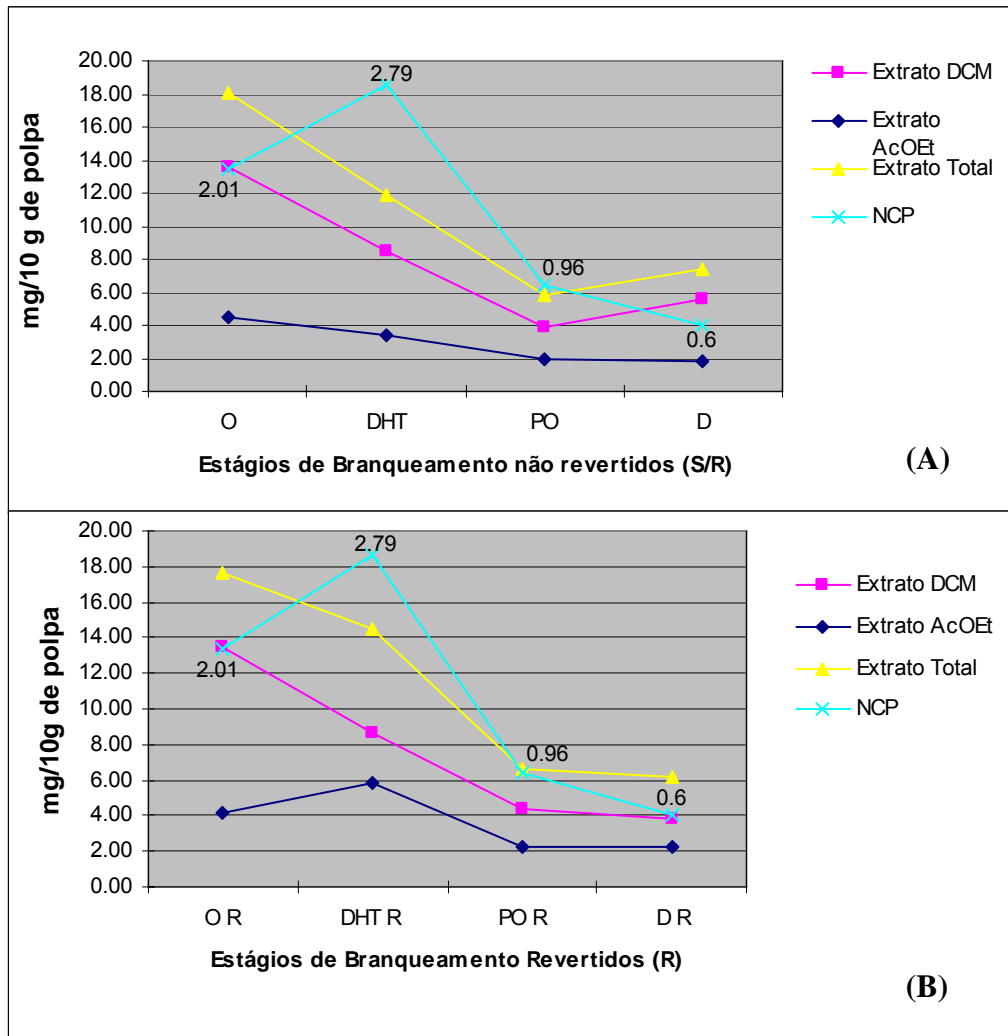
Esses resultados não se correlacionam com os dados da literatura, uma vez que, os metais Fe ( $Fe^{+2}$  e  $Fe^{+3}$ ) e o Cu são considerados prejudiciais à estabilidade de alvura (JANSON e FORSSKÅHL, 1989). O estágio D final e após ter passado pela secadora RAUMA apresentam maiores teores de ferro (29,9 e 25,2 mg/kg, respectivamente) em relação ao estágio D final da polpa branqueada em laboratório (17,6 mg/kg) e valores inferiores de reversão de alvura. Para o D final da indústria o NCP foi de 0,49 e para o estágio D final da polpa branqueada em laboratório foi 0,60.

## **2. Quantificação dos Extratos**

Para todos os estágios de branqueamento pela seqüência  $OD_{HT}(PO)D$  sem reversão (S/R) e revertidos (R) realizados em laboratório foram feitas extrações seqüenciais com DCM (16h) e AcOEt (16h) em aparelho Soxhlet.

De acordo com a Figura 23, tem-se que o DCM em ambos os casos S/R e R extraiu maiores quantidades, possivelmente por ter sido o primeiro solvente extrator. A massa dos extratos para as amostras S/R não mostrou correlação nenhuma com a reversão de alvura. No entanto, os extratos em AcOEt das

amostras R mostraram uma boa correlação com a reversão de alvura, indicando que quanto maior reversão maior a quantidade de compostos polares.



**Figura 23** – Variação entre quantidades de extratos (mg) com DCM, AcOEt e total e número de cor posterior nos estágios: **(A)**- não revertidos (S/R e **(B)**- revertidos (R).

A quantificação dos extratos não permite identificar a natureza dos compostos e suas respectivas classes químicas. Por isso foi necessário utilizar técnicas de identificação de compostos orgânicos, tais como: a espectroscopia no infravermelho e espectrometria de massas.

### 3. Análise por Espectroscopia no UV visível

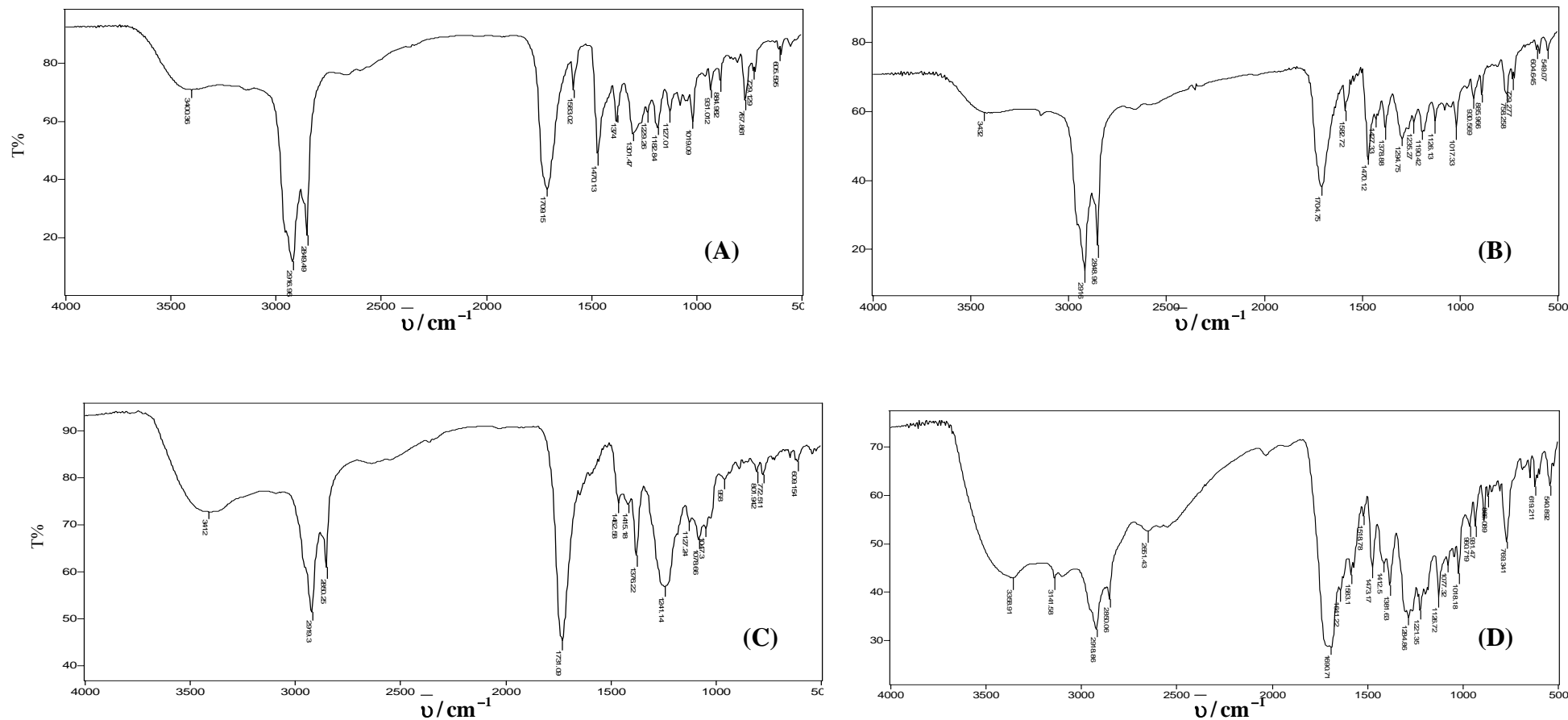
A análise das polpas pela espectrometria no UV visível não forneceu informações relevantes em relação ao processo de reversão de alvura. A diferença entre as amostras antes e após a reversão foram pouco significativas.

### 4. Análise por Espectroscopia no Infravermelho - IV

Foram analisados os espectros no infravermelho dos extratos em DCM e AcOEt das amostras de polpas referentes a cada estágio de branqueamento realizado em laboratório pela seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)D sem reversão (S/R) e revertidos (R). A polpa resultante do estágio Pré-O<sub>2</sub> já foi analisada anteriormente e os resultados estão apresentados na Figura 7.

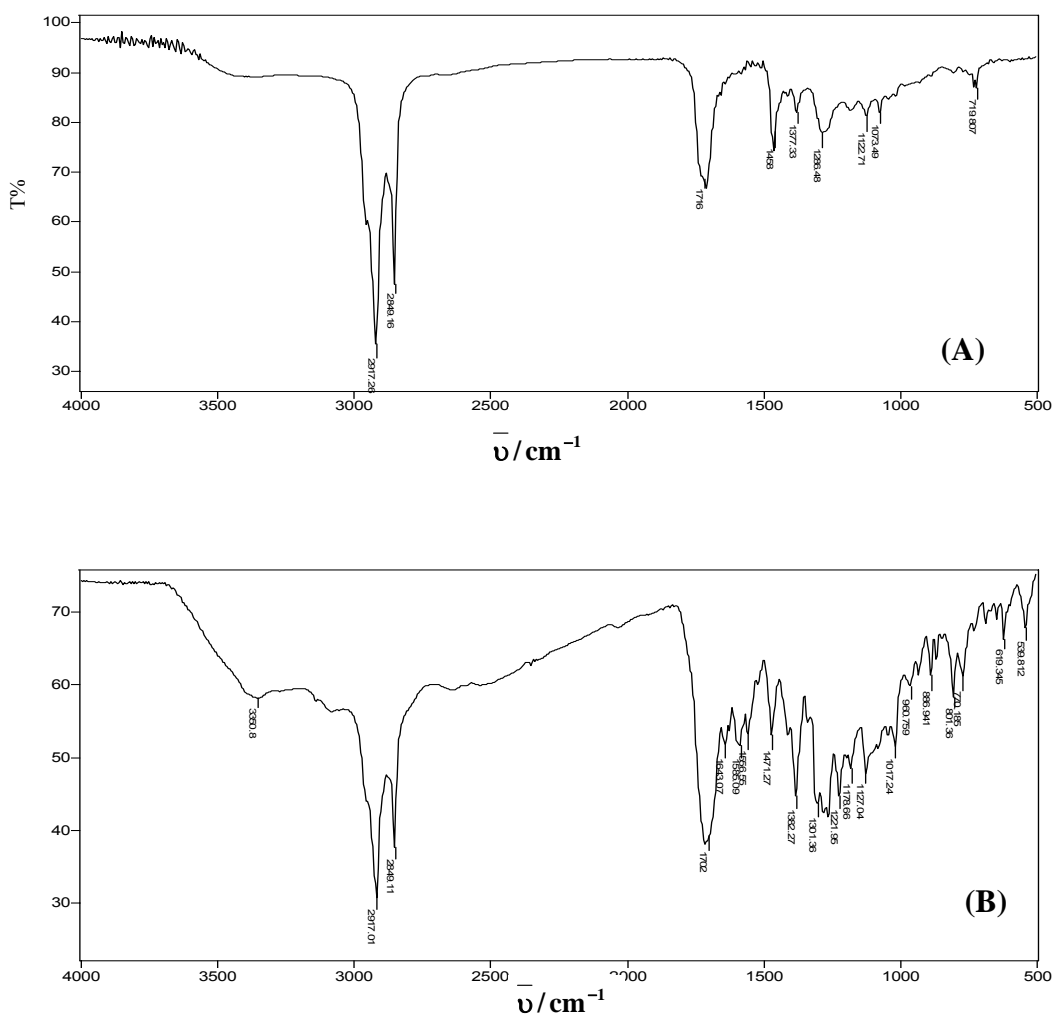
Os espectros no infravermelho (Figura 25) dos extratos em DCM das amostras OD<sub>HT</sub> S/R e R não apresentaram diferenças significativas. Ambos os espectros apresentam uma banda larga em torno de 3400 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento OH, que sugerem a presença de álcoois e ácidos. Também foram observadas bandas intensas em 2917 e 2849 cm<sup>-1</sup> relativas ao estiramento CH de compostos alifáticos, banda em 1709 cm<sup>-1</sup> (estiramento C=O) e em 1019 e 1017 cm<sup>-1</sup> (estiramento C-O).

Os espectros no infravermelho dos extratos em AcOEt das amostras D<sub>HT</sub> apresentaram diferenças entre as amostras S/R e R. Na amostra D<sub>HT</sub> revertida observou-se uma banda em 3300-2500 cm<sup>-1</sup> típica de estiramento OH de ácidos carboxílicos.



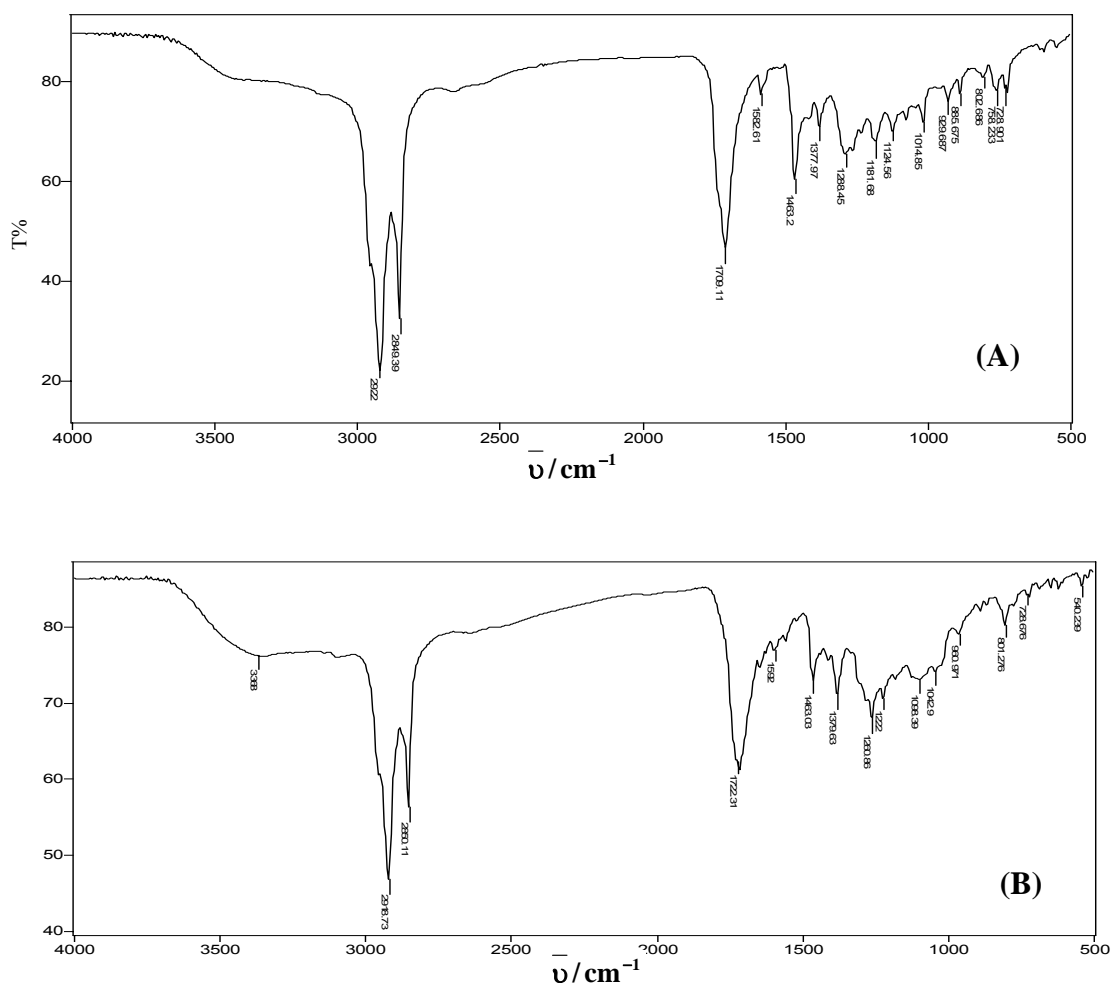
**Figura 25** - Espectro no Infravermelho dos extratos do estágio  $D_{HT}$  realizado em laboratório. (A)- extrato em DCM da polpa  $D_{HT}$  S/R, (B)- extrato em DCM da polpa  $D_{HT}$  R, (C)- extrato em AcOEt da polpa  $D_{HT}$  S/R, (D)- extrato em AcOEt da polpa  $D_{HT}$  R.

Para os extratos em DCM e AcOEt obtidos das amostras PO S/R e R, os respectivos espectros não apresentaram diferenças significativas. De acordo com a Figura 26, no espectro do extrato em DCM da amostra PO S/R observam-se bandas em 2917 e 2849  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento CH de compostos alifáticos, uma banda em 1716  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento C=O) e em 1122 e 1073  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento C-O). A diferença em relação ao espectro obtido para o extrato em AcOEt foi notada principalmente na intensidade das referidas bandas, e o surgimento de uma banda larga de baixa intensidade em 3300-2500  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento OH) típica de ácidos carboxílicos.



**Figura 26** - Espectros no Infravermelho dos extratos das amostras do estágio PO realizado em laboratório. **(A)** extrato em DCM da polpa PO S/R, **(B)** extrato em AcOEt da polpa PO S/R.

As mesmas características dos espectros no infravermelho obtido para o extrato em DCM da amostra PO foram observadas para o estágio D final (Figura 27). Os espectros no infravermelho dos extratos em AcOEt para as amostras D final (S/R e R) não mostraram diferenças significativas, pois as mesmas bandas são observadas. Nos espectros dos extratos em AcOEt uma banda mais intensa é notada na região de  $3368\text{ cm}^{-1}$  típica de ácidos e/ou álcoois.



**Figura 27** - Espectros no Infravermelho dos extratos das amostras do estágio D final. **(A)** extrato em DCM da polpa D final S/R, **(B)** extrato em AcOEt da polpa D final S/R

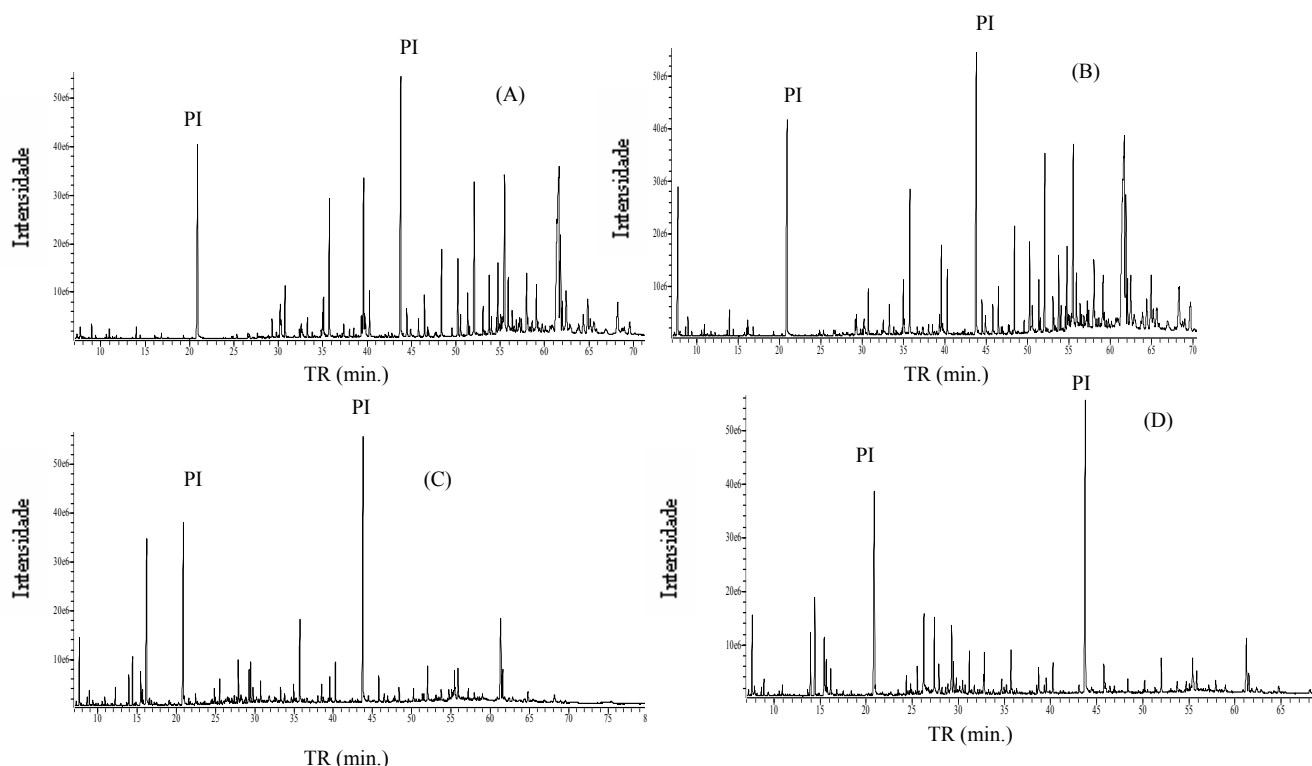
Os grupos funcionais presentes nas amostras são determinados de forma eficiente pela espectroscopia no IV, porém essa técnica não permite separar e

nem identificar a estrutura dos compostos presentes. Portanto, foi utilizada a técnica de Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas.

## 5. Análise Qualitativa e Quantitativa por Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massa (CG-EM)

Para cada amostra foram feitas 4 análises no CG-EM. Os extratos em DCM e AcOEt das amostras de polpa não revertidas (S/R) e revertidas (R) foram analisados.

De acordo com a Figura 28, nota-se que os cromatogramas das amostras de polpa não revertida e revertida apresentam um grande número de picos, mostrando a presença de vários componentes.



**Figura 28** – Cromatogramas da polpa branqueada  $D_{HT}$ . (A)- extrato em DCM sem reversão (S/R); (B)-extrato em DCM revertido (R); (C)-extrato em AcOEt sem reversão (S/R) e (D)-extrato em AcOEt revertido (R).

Os cromatogramas relativos às polpas branqueadas nos demais estágios encontram-se nos apêndices G e H.

A tabela 13 apresenta os resultados da análise por CG-EM das amostras D<sub>HT</sub>, onde pode-se notar um aumento de compostos furânicos (compostos números 1, 12 e 14), carboidratos e seus derivados (compostos números 13, 15, 18, 19 22, 26, 27, 30) nas amostras revertidas em relação às não revertidas e uma gama de compostos lipofílicos já identificados em extrativos da madeira.

Os álcoois tetracosan-1-ol e hexacosan-1-ol já foram identificados nas cascas interna e externa de *Eucalyptus globulus* (FREIRE *et al.*, 2002). Os álcoois graxos hexadecan-1-ol, octadecan-1-ol e octacosan-1-ol também foram identificados em madeira de *Eucalyptus globulus* (SILVESTRE *et al.*, 2001) e em madeiras de *E. grandis* e *E. saligna* (CRUZ, 2004).

De acordo com GUTIÉRREZ *et al.*, (1998), os esteróides e ácidos graxos são os componentes principais dos extrativos da madeira, o que concorda com os resultados obtidos para a polpa branqueada, apresentados na tabela 13.

Os ácidos graxos  $\alpha$  e  $\omega$  hidroxilados encontrados foram: ácido 2-hidroxiencosanoico, ácido 2-hidroxitricosanoico, ácido 2-hidroxitetracosanoico, ácido 2-hidroxi-pentacosanoico, ácido 2-hidroxiexacosanoico, ácido 22-hidroxi-docosanoico e ácido 26-hidroxiexacosanoico. Esses ácidos, exceto o ácido 2-hidroxiencosanoico e o ácido 26-hidroxiexacosanoico já foram encontrados na madeira de *Eucalyptus globulus* após a hidrólise alcalina (FREIRE *et al.*, 2002) e madeira de *E. grandis* e *E. saligna* (CRUZ, 2004). Os ácidos 22-hidroxi-docosanoico e 2-hidroxi-tetracosanoico foram identificados em polpa branqueada de *Eucalyptus globulus*. A identificação desses ácidos é particularmente importante, pois estão associados ao processo de formação de *pitch*, conforme já foi descrito no estudo de efluentes de polpa branqueada ECF de *Eucalyptus globulus* (SILVESTRE *et al.*, 1999).

A grande maioria dos compostos identificados nas amostras do estágio D<sub>HT</sub> foram encontrados nas amostras dos outros estágios.



**Tabela 13** - Constituintes químicos identificados (mg de composto/kg de polpa) nos extratos em diclorometano (DCM) e acetato de etila (AcOEt) das amostras branqueadas em laboratório OD<sub>HT</sub> sem reversão (S/R) e revertidas (R).

Nº de Picos	TR	Identificação	D <sub>HT</sub> (S/R)			D <sub>HT</sub> (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
1	7.672	Ácido 2-furanocarboxílico	0,66	0	0,66	18,31	4,88	23,19
2	7.889	Ácido etanodióico	0	0	0	0	0,45	0,45
3	8.650	Ácido 3-hidroxiopropanóico	0	0	0	0,46	0,39	0,85
4	8.969	Ácido 2,2-diidroxiacético	0,54	0,08	0,62	1,08	0,85	1,93
5	10.918	Ácido 2-hidroxietanóico	0	0,07	0,07	0	0	0
6	13.992	Glicerol	0,37	3,19	3,56	0,35	2,96	3,31
7	14.653	Ácido butanodióico	0	0,17	0,17	0	5,44	5,44
8	15.678	Ácido 2,3-diidroxiopropanóico	0	0	0	0	2,14	2,14
9	15.790	Ácido but-2-enodióico	0	0	0	0	0,98	0,98
10	16.059	Ácido nonanóico	0	0	0	0,5	0	0,5
11	24.353	Ácido 2-hidroxi-pent-2-enóico	0	0	0	0	0,98	0,98
12	24.842	Ácido 2,5-furanodicarboxílico	0	0	0	0	0,4	0,4
13	25.536	Derivado de açúcar	0	0	0	0	1,44	1,44
14	27.410	Ácido furanóico	0	0	0	0	5,32	5,32
15	27.887	Hexose	0	0	0	0	1,36	1,36
16	28.229	Ac. 4-hidroxi-3-metoxibenzóico	0	0	0	0	0,42	0,42
17	29.300	Ácido nonanodióico	0,8	0,14	0,94	1,73	0	1,73
18	29.479	Hexose	0	0	0	0	1,49	1,49
19	29.765	Hexose	0	0	0	0	0,67	0,67
20	30.470	Ácido chiquímico	0	0	0	0	0,73	0,73
21	30.758	Ácido tetradecanóico	2,35	0,5	2,85	3,63	0,53	4,16
22	31.204	Hexose	0	0	0	0	2,11	2,11
23	31.735	Composto fenólico	0	0	0	0	0,63	0,63
24	32.368	Ácido pentadecanóico (isômero)	0,32	0	0,32	0	0	0
25	32.564	Ácido pentadecanóico (isômero)	0,38	0	0,38	0,81	0	0,81
26	32.739	Hexose	0	0	0	0	0,96	0,96
27	32.817	Hexose	0	0	0	0	2,02	2,02
28	33.288	Ácido pentadecanóico	0,85	0,3	1,15	2,35	0	2,35
29	33.823	Hexadecan-1-ol	0	0,33	0,33	0,45	0	0,45
30	34.705	Hexose	0	0	0	0	1,08	1,08
31	34.829	Ácido hexadecanóico (isômero)	0,24	0	0,24	0	0	0
32	34.968	Ácido palmitoleico	1,17	0,19	1,36	4,36	0,48	4,84
33	35.090	Ácido palmitoleico (isômero)	1,68	0,2	1,88	1,15	0	1,15
34	35.758	Ácido hexadecanóico	7,4	0	7,4	12,96	2,61	15,57
35	37.383	Ácido heptadecanóico	0,44	0	0,44	0,47	0	0,47
36	38.035	Ácido heptadecanóico (isômero)	0,36	0,26	0,62	0,94	0	0,94
37	38.512	Octadecan-1-ol	0,34	0,46	0,8	0,76	0,56	1,32
38	39.364	Ácido octadeca-9,12-dienóico	1,13	0	1,13	1,97	0	1,97
39	39.621	Ácido octadeca-9-enóico	10,13	0,69	10,82	10,22	0	10,22
40	39.735	Ácido octadeca-9-enóico (isômero)	1,28	0	1,28	0	0	0
41	39.830	Ácido octadeca-11-enóico	0,52	0	0,52	0	0	0
42	40.281	Ácido octadecanóico	2,36	1,08	3,44	6,59	2,53	9,12

Nº de Picos	TR	Identificação	D <sub>HT</sub> (S/R)			D <sub>HT</sub> (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
43	42.582	Ácido nonadecanóico	0	0,32	0,32	0	0	0
44	42.817	Ácido deidroabiético	0	0,42	0,42	0	0	0
45	43.175	Hexadecanodioato de dioctila	0	0,23	0,23	0	0	0
46	44.117	Hidrocarboneto	0	3,09	3,09	0	0	0
47	44.487	Ácido icosanóico	1,55	0,33	1,88	3,44	0	3,44
48	44.910	Hidrocarboneto	0	0	0	0,9	0	0,9
49	46.471	Derivado de açúcar	0	0	0	0	0,27	0,27
50	46.828	Ácido henicosanóico	2,11	0	2,11	4,78	0	4,78
51	47.699	Docosan-1-ol	0,37	0,37	0,74	0,42	0	0,42
52	47.817	Monopalmitino	0	0	0	0,8	0	0,8
53	48.401	Ácido docosenóico	0	0	0	0,63	0	0,63
54	49.569	Ácido docosanóico	4,72	0	4,72	10,84	1,03	11,87
55	50.248	Ácido 2-hidroxiencosanóico	0,34	0	0,34	1,11	0	1,11
56	50.556	Ácido tricosanóico	3,89	0	3,89	8,76	0,86	9,62
57	51.354	Tetracosan-1-ol	0,81	0	0,81	1,74	0	1,74
58	51.536	Ácido 2-hidroxidocosanóico	2,21	0	2,21	5,58	0	5,58
59	52.088	Hidrocarboneto	0,22	0	0,22	0,64	0	0,64
60	53.069	Ácido tetracosanóico	10,56	0	10,56	24,21	2,83	27,04
61	53.170	Ácido 2-hidroxitricosanóico	1,3	0	1,3	3,45	0	3,45
62	53.762	Hidrocarboneto	0	0	0	0,64	0	0,64
63	54.038	Ácido pentacosanóico	3,38	0	3,38	7,6	0,74	8,34
64	54.586	Hexacosan-1-ol	0,77	0	0,77	1,74	0	1,74
65	54.758	Ácido 22-hidroxidocosanóico	0,89	0	0,89	2,28	0	2,28
66	54.892	Ác. 2-hidroxitetracosanóico	3,94	0	3,94	8,7	0,7	9,4
67	55.100	Hidrocarboneto	0	0	0	0,54	0	0,54
68	55.319	Estigmasteno	0,84	0	0,84	1,36	0	1,36
69	55.499	Estigmasta-2,5-dieno (isômero)	0,86	0	0,86	2,35	0	2,35
70	55.908	Ácido hexacosanóico	11,67	0	11,67	26,36	2,51	28,87
71	56.349	Estigmasta-2,5-dieno	3,48	0	3,48	7,48	1,77	9,25
72	57.096	Ac. 2-hidroxipentacosanóico	1,03	0	1,03	2,32	0	2,32
73	57.205	Ácido heptacosanóico	0,45	0	0,45	0,8	0	0,8
74	57.382	Colestano-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol	0,83	0	0,83	2,99	0	2,99
75	57.990	Octacosan-1-ol	0,67	0	0,67	1,72	0	1,72
76	58.114	Ac. 24-hidroxitetracosanóico	4,3	0	4,3	10	0,84	10,84
77	59.096	Ácido 2-hidroxixacosanóico	0,8	0	0,8	2,03	0	2,03
78	59.283	Ácido octacosanóico	3,48	0	3,48	7,98	0	7,98
79	61.629	Esteróide	0,8	0	0,8	2,23	0	2,23
80	61.802	$\beta$ -Sitosterol	44,12	0	44,12	117,84	8,34	126,18
81	62.019	$\beta$ -Sitostanol	10,58	0	10,58	27,63	2,27	29,9
82	62.435	Estigmasta-3,5-dien-7-ona	2,23	0	2,23	7,16	0	7,16
83	64.374	Ac. 26-hidroxixacosanóico	3,95	0	3,95	11,83	0	11,83
84	64.888	Esteróide	2,62	0	2,62	7,39	0	7,39
85	65.207	Esteróide	4,4	0	4,4	14,06	0	14,06
86	65.644	Esteróide	0	0	0	5,42	0	5,42
87	68.250	Esteróide	0	0	0	6,76	0	6,76
88	69.694	Esteróide	4,46	0	4,46	12,82	0	12,82
Total identificado			171,95	12,42	184,37	443,9	66,57	510,47
Total não-identificado (NI) e outros			1,05	40,43	41,48	8,42	20,86	29,28
Total			173	52,85	225,85	452,32	87,43	539,75

Após o estágio D<sub>HT</sub>, a polpa foi submetida ao tratamento com peróxido de hidrogênio (estágio PO). A tabela 14 apresenta os resultados da identificação e quantificação dos compostos encontrados nos extratos em DCM e AcOEt para os estágios PO S/R e R.

Os compostos majoritários nas amostras PO S/R foram: o ácido 2-furanocarboxílico e uma série de ácidos graxos já identificados em extrativos da madeira, *pitch* ou polpa branqueada de *E. globulus* (BARROS, 2003), tais como: ácido tetradecanóico, ácido palmitoleico, ácido hexadecanóico, ácido octadeca-9-enóico e isômero, ácido octadecanóico, ácido tetracosanóico, ácido hexacosanóico. Os esteróides  $\beta$ -sitosterol e  $\beta$ -sitostanol também foram identificados em quantidades significativas em amostras dos extratos do estágio PO S/R e R.

Para as amostras PO R, além de todos os compostos citados acima para as amostras S/R, tem-se ainda em maiores quantidades o hexanodioato de dioctila, ácido docosanóico, ácido tricosanóico e o ácido tetracosanóico. Os três últimos compostos já foram identificados em polpa branqueada de *E. globulus* (BARROS, 2003).

**Tabela 14** – Constituintes químicos identificados (mg de composto/kg de polpa) nos extratos em DCM e AcOEt das amostras branqueadas em laboratório OD<sub>HT</sub>(PO)1 sem reversão (S/R) e revertidas (R).

Nº de Picos	TR	Identificação	PO (S/R)			PO (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
1	7.433	Ácido 4-oxopentanóico	0	0,08	0,08	0	0	0
2	7.888	Ácido 2-furanocarboxílico	11,55	0,13	11,68	16,72	0,69	17,41
3	8.690	Ácido 3-hidroxiopropanóico	0,39	0,35	0,74	0,68	0,26	0,94
4	8.973	Ácido 2,2-didroxiacético	0,24	0,15	0,39	0,68	0,29	0,97
5	12.695	Ácido octanóico	0,11	0	0,11	0	0	0
6	13.977	Glicerol	0,46	1,02	1,48	1,39	1,18	2,57
7	14.403	Ácido butanodióico	0	0,38	0,38	0,27	2,01	2,28
8	15.651	Ácido 2,3-diidroxipropanóico	0	0,11	0,11	0	0,21	0,21
9	16.065	Ácido nonanóico	0,41	0	0,41	0,75	0	0,75
10	18.381	Butano-2,3-diol	0	0,07	0,07	0	0	0
11	19.195	Butano-3,4-diol	0	0	0	0	0,09	0,09
12	19.296	Ácido decanóico	0,25	0	0,25	0	0	0
13	25.298	Ácido dodecanóico	0,44	0	0,44	0,41	0	0,41
14	24.731	Butano-1,2,3-triol	0	0,17	0,17	0	0,24	0,24
15	24.839	Ácido 2,5-furanodicarboxílico	0	0,21	0,21	0	0	0
16	26.543	Ácido octanodióico	0	0	0	0	0,12	0,12
17	29.276	Ácido nonanodióico (ac. azelaico)	0,24	0,33	0,57	0,63	0,64	1,27
18	29.781	Ácido metiltridecanóico	0,46	0	0,46	0	0	0
19	30.017	Ácido miristoleico	0,26	0	0,26	0,29	0	0,29
20	30.314	Ácido miristoleico (isômero)	1,31	0	1,31	0	0	0
21	30.788	Ácido tetradecanóico	3,82	0,3	4,12	3,59	0,33	3,92
22	31.777	Ácido	0,36	0	0,36	0	0	0
23	32.361	Ácido	0,73	0	0,73	0,32	0	0,32
24	32.576	Ácido metiltetradecanóico	2,14	0	2,14	0,66	0	0,66
25	33.284	Ácido pentadecanóico	1,48	0,24	1,72	2,62	0,25	2,87
26	33.812	Hexadecan-1-ol	0,4	0,22	0,62	0,49	0	0,49
27	34.068	Ácido palmitoleico	0,15	0,18	0,33	0,3	0	0,3
28	34.833	Ácido metilpentadecanóico	0,6	0	0,6	0,67	0	0,67
29	34.985	Ácido palmitoleico (isômero)	2,34	0	2,34	3,98	0,31	4,29
30	35.125	Ácido palmitoleico (isômero)	3,15	0	3,15	1,19	0	1,19
31	35.221	Ácido palmitoleico (isômero)	0,37	0	0,37	0	0	0
32	35.327	Ácido palmitoleico (isômero)	0,26	0	0,26	0	0	0
33	35.827	Ácido hexadecanóico	9,79	1,79	11,58	14,18	2,22	16,4
34	36.626	Ácido	0,38	0,76	1,14	0,55	0	0,55
35	37.190	Ácido metilhexadecanóico	0,28	0	0,28	0	0	0
36	37.295	Ácido heptadecenóico	0	0	0	0,78	0	0,78
37	37.381	Ácido	1,47	0	1,47	0	0	0
38	38.019	Ácido	0,8	0	0,8	1,27	0	1,27
39	38.170	Hidrocarboneto	0,09	0	0,09	0	0	0
40	38.506	Octadecan-1-ol	0,73	0,72	1,45	1,04	0,32	1,36
41	39.369	Ácido octadeca-9,12-dienóico	2,48	0	2,48	1,53	0	1,53
42	39.727	Ácido octadec-9-enóico	17,83	0,34	18,17	10,64	0,73	11,37
43	39.804	Ácido octadeca-9-enóico (isômero)	3,17	0	3,17	0,97	0	0,97
44	39.975	Ácido octadeca-11-enóico	0,26	0	0,26	0	0	0
45	40.305	Ácido octadecanóico	3,66	1,02	4,68	7,31	1,71	9,02

Nº de Picos	TR	Identificação	PO (S/R)			PO (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
46	42.397	Ácido nonadecanóico	0,37	0	0,37	0,51	0	0,51
47	43.077	Hexanodioato de dioctila	0	0	0	11,04	0	11,04
48	44.013	Ácido ricineláidico	0,22	0	0,22	0	0	0
49	44.498	Ácido icosanóico	0	0	0	2,1	0	2,1
50	44.780	Ácido	0	0	0	8,5	0	8,5
51	44.873	Hidrocarboneto	0,64	0	0,64	0,97	0	0,97
52	46.445	Ácido henicosanóico	1,1	0,21	1,31	2,47	0,2	2,67
53	46.807	Docosan-1-ol	0,16	0	0,16	0,31	0	0,31
54	47.666	Monopalmitina	0,34	0	0,34	0,69	0	0,69
55	48.376	Ácido docosanóico	1,81	0,35	2,16	4,76	0,5	5,26
56	49.556	Hidrocarboneto	0,11	0	0,11	0,35	0	0,35
57	50.219	Ácido tricosanóico	1,28	0,31	1,59	3,6	0,4	4
58	50.533	Tetracosan-1-ol	0,58	0	0,58	0,6	0	0,6
59	51.341	Ácido 2-hidroxicocosanóico	0,67	0	0,67	2,46	0	2,46
60	51.538	Esqualeno	1,23	0	1,23	0,52	0,11	0,63
61	52.032	Ácido tetracosanóico	3,13	0,53	3,66	9,12	1,03	10,15
62	53.043	Ácido 2-hidroxitricosanóico	0,39	0	0,39	1,01	0	1,01
63	53.143	Hidrocarboneto	0	0	0	0,37	0	0,37
64	53.728	Ácido pentacosanóico	0,88	0,14	1,02	2,48	0,23	2,71
65	54.010	Hexacosan-1-ol	0,3	0	0,3	0,44	0	0,44
66	54.556	Ácido 22-hidroxicocosanóico	0,24	0	0,24	0,63	0	0,63
67	54.711	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	0,64	0	0,64	2,61	0,21	2,82
68	54.849	Hidrocarboneto	0,18	0	0,18	0,32	0	0,32
69	55.429	Ácido hexacosanóico	3,19	0,36	3,55	8,84	0,85	9,69
70	55.861	Estigmasta-2,5-dieno	1,09	0	1,09	2,43	0	2,43
71	56.512	Hidrocarboneto	0,07	0	0,07	0,25	0	0,25
72	57.191	Colestano-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol	1,18	0,12	1,3	0,86	0,3	1,16
73	57.943	Ácido 24-hidroxitetracosanóico	0,8	0	0,8	2,36	0,23	2,59
74	59.023	Ácido octacosanóico	0,63	0	0,63	2,4	0	2,4
75	61.481	$\beta$ -Sitosterol	13,6	0,25	13,85	26,56	0	26,56
76	61.692	$\beta$ -Sitostanol	3,87	0,57	4,44	7,62	0,69	8,31
77	61.921	Estigmasta-3,5-dien-7-ona	1,16	0	1,16	1,87	0,36	2,23
78	62.373	Ácido 26-hidroxiexacosanóico	0,81	0	0,81	0	0	0
79	64.325	Esteróide	1,34	0	1,34	0	0	0
80	64.841	Esteróide	2,12	0,37	2,49	3,68	0	3,68
81	68.195	Esteróide	2,03	0	2,03	2,48	0	2,48
82	69.573	Esteróide	1	0	1	0	0	0
Total identificado			120,02	11,78	131,8	189,12	16,71	205,83
Total não-identificado (NI) e outros			6,16	1,06	7,22	1,07	2,03	3,1
Total			126,18	12,84	139,02	190,19	18,74	208,93

Após o estágio PO, foi realizado o último estágio de branqueamento, utilizando-se de dióxido de cloro. O estágio D final apresentou, de acordo com a tabela 15, teores relevantes de compostos identificados em amostras de madeira, *pitch*, em polpa não-branqueada e branqueada de *E. globulus* (FREIRE *et al.*, 2002, SILVESTRE *et al.*, 2001, BARROS, 2003).

Os álcoois graxos encontrados nas amostras do estágio D final foram: tetradecan-1-ol, hexadecan-1-ol, octadecan-1-ol, docosan-1-ol, octacosan-1-ol, icosan-1-ol, tetracosan-1-ol e hexacosan-1-ol. À exceção dos três últimos, os demais álcoois já foram descritos em extrativos de madeira de *E. globulus* (FREIRE *et al.*, 2002).

A maioria dos ácidos graxos identificados e esteróides, como  $\beta$ -sitosterol e  $\beta$ -sitostanol são comumente encontrados em madeira de *E. globulus* e em amostras de *pitch* (BARROS, 2003).

Como se pode notar, os extrativos da madeira se mantêm até o último estágio de branqueamento, podendo causar grandes prejuízos às indústrias de papel e celulose, uma vez que levam à formação de *pitch* e podem influenciar na alvura da polpa branqueada.

**Tabela 15** – Constituintes químicos identificados (mg de composto/kg de polpa) nos extratos em DCM e AcOEt das amostras branqueadas em laboratório OD<sub>HT</sub>(PO)D Lab sem reversão (S/R) e revertidas (R).

Nº de Picos	TR	Identificação	D final Lab (S/R)			D final lab (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
1	7.673	Ácido 2-furanocarboxílico	5,52	0,26	5,78	3,08	0,44	3,52
2	8.642	Ácido 3-hidroxiopropanóico	0,48	0,17	0,65	0,3	0,54	0,84
3	8.935	Ácido 2,2-diidroxiaacético	0,94	0,22	1,16	0,46	0,36	0,82
4	12.191	Dietilenoglicol	0	0	0	0,13	0	0,13
5	12.677	Ácido octanóico	0,46	0	0,46	0,19	0	0,19
6	13.963	Glicerol	1,9	0,19	2,09	0,45	3,15	3,6
7	14.907	Ácido butanodióico	0	0,47	0,47	0	0,56	0,56
8	16.051	Ácido nonanóico	2,28	0	2,28	1,08	0	1,08
9	19.206	Ácido	0	0,08	0,08	0	0,18	0,18
10	19.283	Ácido decanóico	0,84	0	0,84	0,27	0	0,27
11	24.170	Ácido	0	0,12	0,12	0	0	0
12	24.772	Butano-1,2,3-triol	0	0,88	0,88	0	0	0
13	25.288	Ácido dodecanóico	1,63	0	1,63	0,4	0	0,4
14	28.675	Tetradecan-1-ol	0,38	0	0,38	0	0	0
15	29.269	Ácido nonadióico (ac, azelaico)	1,3	0	1,3	0,51	0,41	0,92
16	29.770	Ácido metiltridecanóico	0,93	0	0,93	0,19	0	0,19
17	30.014	Ácido miristoleico	0,91	0	0,91	0,19	0	0,19
18	30.764	Ácido tetradecanóico	9,24	0	9,24	2,02	0,45	2,47
19	31.600	Ácido pentadecenóico	0,19	0	0,19	0	0	0
20	31.771	Ácido	0,75	0	0,75	0	0	0
21	32.349	Ácido metiltetradecanóico	1,87	0	1,87	0,23	0	0,23
22	33.280	Ácido pentadecanóico	5,95	0	5,95	1,48	0,35	1,83
23	33.808	Hexadecan-1-ol	2,35	0	2,35	0,47	0,25	0,72
24	34.059	Ácido palmitoleico (isômero)	0,75	0	0,75	0,19	0	0,19
25	34.665	Hidrocarboneto	0,32	0	0,32	0	0	0
26	34.830	Ácido metilpentadecanóico	1,59	0	1,59	0,44	0	0,44
27	34.989	Ácido palmitoleico	11,15	0	11,15	2,26	0,43	2,69
28	35.060	Ácido palmitoleico (isômero)	0	0	0	0,5	0	0,5
29	35.799	Ácido hexadecanóico	29,49	1,11	30,6	7,75	2,92	10,67
30	36.621	Ácido metilhexadecanóico	1,4	0	1,4	0,33	0	0,33
31	36.897	Ácido	0,43	0	0,43	0	0	0
32	37.186	Ácido	0,54	0	0,54	0	0	0
33	37.286	Ácido heptadecenóico	1,75	0	1,75	0,34	0	0,34
34	37.375	Ácido	1,47	0	1,47	0,23	0	0,23
35	38.016	Ácido heptadecanóico	2,28	0	2,28	0,62	0	0,62
36	38.492	Octadecan-1-ol	0	0,3	0,3	0,72	0,85	1,57
37	38.999	Ac. octadec-9,12-dienóico (isômero)	1,13	0	1,13	0	0	0
38	39.349	Ácido octadec-9,12-dienóico	4,37	0	4,37	0,84	0	0,84
39	39.619	Ácido octadec-9-enóico	28,85	0,28	29,13	5,26	1,23	6,49
40	39.724	Ácido octadec-9-enóico (isômero)	2,66	0	2,66	0	0	0
41	39.813	Ácido octadec-11-enóico	1,23	0	1,23	0,46	0	0,46
42	40.281	Ácido octadecanóico	12	1,08	13,08	4,08	2,23	6,31
43	42.384	Ácido nonadecanóico	1	0	1	0,37	0	0,37
44	42.808	Icosan-1-ol	0,53	0	0,53	0,16	0	0,16

Nº de Picos	TR	Identificação	D final Lab (S/R)			D final lab (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
45	43.056	Hexanodioato de dioctila	0	0	0	0,29	0	0,29
46	43.925	Hidrocarboneto	0,24	0	0,24	0,05	0	0,05
47	44.011	Ácido ricinoleico	0,49	0	0,49	0	0	0
48	44.461	Ácido icosanóico	4,8	0	4,8	1,59	0	1,59
49	44.868	Hidrocarboneto	3,39	0	3,39	0,28	0	0,28
50	46.456	Ácido henicosanóico	8,9	0	8,9	2,42	0,32	2,74
51	46.803	Docosan-1-ol	0,69	0	0,69	0,27	0	0,27
52	47.660	Monopalmitina	0,62	0	0,62	0	0	0
53	47.784	Ácido docosenóico	0,7	0	0,7	0	0	0
54	48.400	Ácido docosanóico	14,98	0,32	15,3	4,01	0,52	4,53
55	49.547	Hidrocarboneto	0,23	0	0,23	0,17	0	0,17
56	50.256	Ácido tricosanóico	19,04	0,36	19,4	4	0,5	4,5
57	50.528	Tetracosan-1-ol	2,46	0	2,46	0,48	0	0,48
58	51.328	Hidrocarboneto	0,5	0	0,5	0,27	0	0,27
59	51.531	Esqualeno	4,14	0	4,14	1,19	0,15	1,34
60	52.078	Ácido tetracosanóico	26,63	0,69	27,32	6,87	0,96	7,83
61	53.033	Ácido 2-hidroxitricosanóico	0,85	0	0,85	0,21	0	0,21
62	53.127	Hidrocarboneto	0,32	0	0,32	0,23	0	0,23
63	53.745	Ácido pentacosanóico	8,88	0	8,88	2,23	0	2,23
64	54.006	Hexacosan-1-ol	1,55	0	1,55	0,41	0	0,41
65	54.555	Ácido 22-hidroxicocosanóico	1,85	0	1,85	0,48	0	0,48
66	54.705	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	1,96	0	1,96	0,47	0	0,47
67	54.842	Hidrocarboneto	0,17	0	0,17	0,14	0	0,14
68	55.072	Esteróide	0	0	0	0,24	0	0,24
69	55.480	Ácido hexacosanóico	25,45	0,55	26	6,64	0,61	7,25
70	55.857	Estigmasta-2,5-dieno	2,08	0	2,08	0,75	0	0,75
71	56.502	Hidrocarboneto	0,27	0	0,27	0,17	0	0,17
72	56.892	Hexadec-9-enoato de hexadecila	0,54	0	0,54	0,15	0	0,15
73	57.061	Ácido heptacosanóico	1,66	0	1,66	0,39	0	0,39
74	57.181	Colestano-3 $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol	4,06	0	4,06	1,29	0,4	1,69
75	57.346	Octacosan-1-ol	1,81	0	1,81	0,45	0	0,45
76	57.957	Ácido 24-hidroxitetracosanóico	9	0	9	2,18	0	2,18
77	58.319	Esteróide	0	0	0	0,38	0	0,38
78	59.001	Ácido octacosanóico	8,41	0	8,41	2,33	0	2,33
79	61.238	$\beta$ -Sitosterol	5,28	0	5,28	2,14	0,45	2,59
80	61.557	$\beta$ -Sitostanol	10,79	0	10,79	4,09	0,73	4,82
81	61.814	Estigmasta-3,5-dien-7-ona	3,58	0	3,58	1,31	0	1,31
82	62.382	Ácido 26-hidroxiexacosanóico	8,2	0	8,2	2,53	0	2,53
83	64.806	Esteróide	6,98	0	6,98	3,14	0	3,14
84	68.192	Esteróide	10,1	0	10,1	3,5	0	3,5
Total identificado			342,46	7,08	349,54	93,74	18,99	112,73
Total não-identificado			5,41	26,09	31,5	2,2	6,61	8,81
Total			347,87	33,17	381,04	95,94	25,6	121,54

Os compostos analisados para todos os estágios de branqueamento foram agrupados em classes de acordo com a sua natureza química buscando-se correlacioná-los com a reversão de alvura.

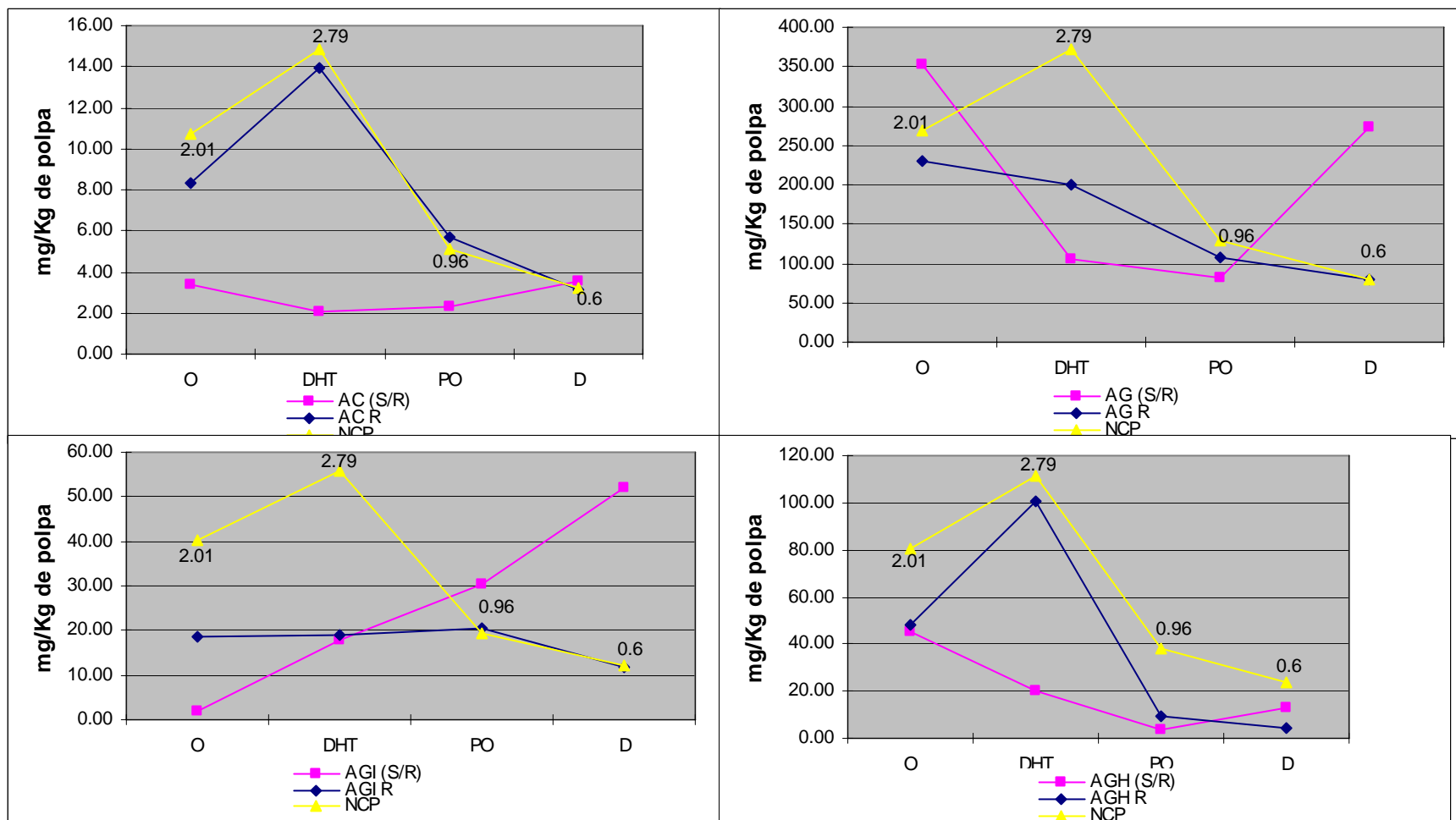


A Figura 30 mostra como os ácidos encontrados se relacionam com a reversão de alvura. As amostras S/R apresentam baixos teores de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (AC), a variação entre os estágios é muito pequena e não há correlação com a reversão. Já as amostras revertidas seguem o mesmo padrão apresentado pela reversão de alvura. Muitos desses ácidos foram encontrados por GELLERSTEDT e DAHLMAN (2003) e são considerados agentes relacionados com a cor da polpa revertida. Ao se comparar esses resultados com aqueles obtidos no caso da polpa industrial (Figura 13), observa-se que os resultados são bastante distintos.

Para as amostras S/R os teores de AG não mostraram correlação com a reversão, sendo os maiores teores observados no estágio Pré-O<sub>2</sub> e no último estágio D. No caso da polpa industrial já se observa uma boa correlação, pois a partir do estágio D<sub>HT</sub> revertido o padrão segue o perfil da reversão.

Os ácidos graxos insaturados (AGI) apresentaram uma variação linear crescente para as amostras S/R. Esses mesmos compostos se mantêm praticamente constante nas amostras R, decaindo apenas no último estágio. Nesse caso, os resultados são bem diferentes, se comparando com aqueles encontrados para a polpa industrial, e não se correlacionam com a reversão.

As amostras revertidas apresentam os teores de AGH com o perfil próximo ao da reversão.



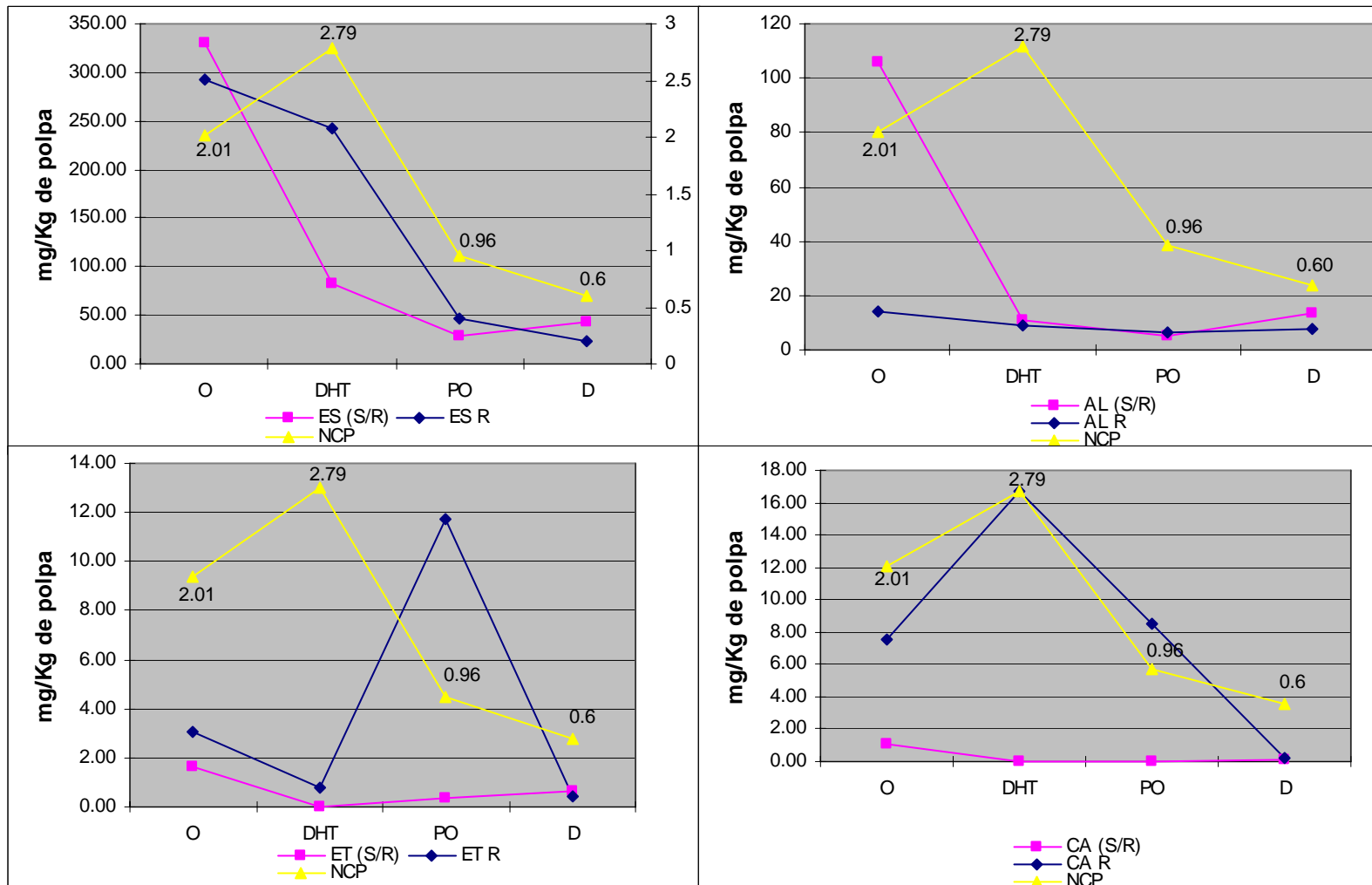
**Figura 30** - Gráficos com as classes químicas: ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (AC), ácidos graxos (AG), ácidos graxos insaturados (AGI) e ácidos graxos hidroxilados (AGH), todos associados ao Número de Cor Posterior para a seqüência de branqueamento OD<sub>HT</sub>(PO)D realizada em laboratório.

De acordo com a Figura 31, os esteróides foram identificados em grande quantidade no primeiro estágio Pré-O<sub>2</sub> S/R e R, nos outros estágios sofreram degradações, sendo que do estágio D<sub>HT</sub> S/R e R em diante seguem o perfil da reversão. A diferença observada para as amostras S/R e R foi no teor de esteróides (ES) no estágio D<sub>HT</sub> revertido bem mais alto que para o mesmo estágio S/R.

A maior quantidade de álcoois (AL) foi observada no estágio Pré-O<sub>2</sub> S/R havendo uma intensa diminuição no estágio D<sub>HT</sub>. Nos estágios posteriores, o teor se mantém de forma praticamente constante. Para as amostras revertidas, pequenas quantidades de álcoois foram detectadas e não se observou variações consideráveis ao longo da seqüência de branqueamento.

O teor de ésteres (ET) só é significativo no estágio PO revertido e não apresenta correlação evidente com a reversão.

Os carboidratos (CA) estão presentes em quantidades praticamente desprezíveis nas amostras S/R. Já para as amostras revertidas o teor de carboidratos apresenta uma variação próxima a da reversão, diferindo apenas no último estágio, onde parece terem sido degradados. Esses resultados não se correlacionam com aqueles encontrados para a polpa industrial (Figura 14).

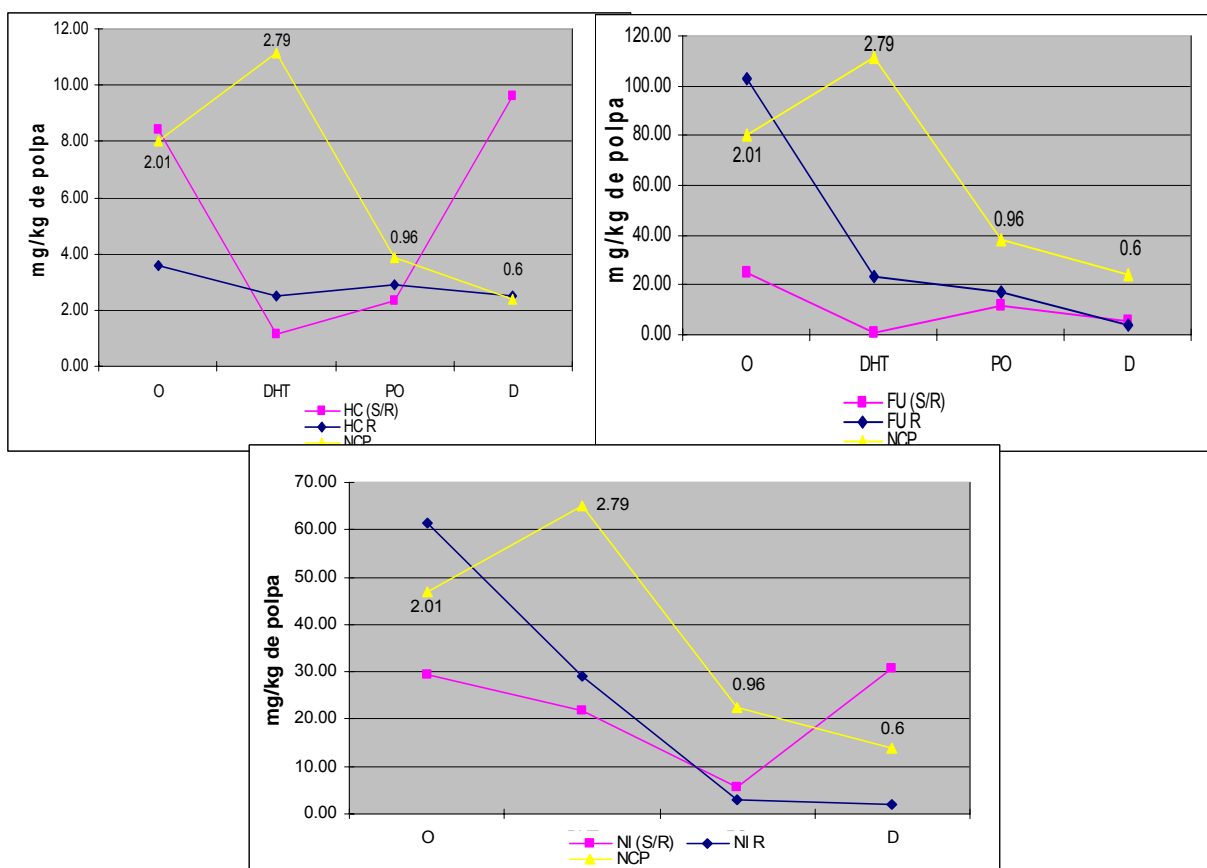


**Figura 31** - Gráficos com as classes químicas: esteróides (ES), álcoois (AL), ésteres (ET) e carboidratos (CA), todos associados ao Número de Cor Posterior para a seqüência de branqueamento OD<sub>HT</sub>(PO)D realizada em laboratório.

Como pode ser visto na Figura 32, os hidrocarbonetos apresentam quantidades significativas apenas nos estágios Pré-O<sub>2</sub> e D final não revertidos. Para as amostras revertidas o teor desses hidrocarbonetos apresenta-se praticamente constante na seqüência de branqueamento, não se correlacionando com a reversão.

A variação apresentada pelos furanos (FU) durante os estágios de branqueamento é próxima à encontrada para a polpa industrial. Nos estágios R há maior teor de furanos em relação aos estágios S/R. Esses compostos estão entre os possíveis causadores ou indutores da reversão (THEANDER e NELSON, 1988), porém não se observa uma relação direta entre o teor de furanos e a reversão de alvura.

Os compostos não identificados (NI) apresentam-se em quantidades maiores nos primeiros estágios S/R e em pequenas quantidades nos últimos estágios revertidos. Não foi observada uma correlação direta com a reversão.



**Figura 32** - Gráficos com as classes químicas: hidrocarbonetos (HC), furanos (FU), aromáticos (AR) e compostos não identificados (NI), todos associados ao Número de Cor Posterior para a seqüência de branqueamento OD<sub>HT</sub>(PO)D realizada em laboratório.

A comparação entre os resultados obtidos com a polpa industrial e aqueles obtidos com a polpa branqueada em laboratório revela, na maioria dos estágios, diferenças significativas, embora a seqüência de branqueamento seja a mesma em ambos os casos. O comportamento das classes químicas ao longo das seqüências foram em todos os casos distintos, exceto para os furanos. Na indústria são utilizados vários aditivos como anti-espumantes e anti-incrustantes durante os estágios de branqueamento, que por sua vez não foram usados no branqueamento realizado em laboratório e a água usada na indústria difere-se bastante em termos de materiais orgânicos dissolvidos em relação à utilizada para o branqueamento em laboratório, esses e outros fatores podem ter influenciado as diferenças observadas quando comparados os resultados das análises das polpas.

## Parte 4 - Polpa Branqueada em Laboratório pela Seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)DP

### 1. Caracterização Química da Polpa Branqueada.

As condições de realização do estágio D<sub>HT</sub> da seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)DP realizada em laboratório foram as mesmas utilizadas na realização da seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)D também realizada em laboratório. A quantidade de reagentes utilizada foi estabelecida de forma que se gastasse uma quantidade para se chegar à alvura da indústria Suzano (88% ISO). Sendo assim, utilizou-se menor quantidade de dióxido de cloro, uma vez que o último estágio era o de peroxidação. Foram feitos testes de reagentes para o último estágio para se chegar à alvura de 88% ISO. O branqueamento foi realizado de acordo com as condições que estão estabelecidas na tabela 16.

**Tabela 16** - Condições de branqueamento da seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)DP realizada em laboratório e Parâmetros Analisados para Cada Estágio.

Condição	PO	D	P	P	P
Consistência, %	11,5	11,2	11,2	11,2	<b>11,2</b>
Temperatura, °C	80-85	75-80	75-80	75-80	<b>75-80</b>
Tempo, min.	60	120-155	120-155	120-155	<b>120-155</b>
NaOH, kg/t.a.s.	12,2	—	1,4	2,6	<b>2,8</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t.a.s.	—	0,5	—	—	—
O <sub>2</sub> , kg/t.a.s.	4,44	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t.a.s.	3,33	—	1,5	3	<b>4,5</b>
ClO <sub>2</sub> , kg/t.a.s.	—	2,28	—	—	—
Reagente Consumido	100	100	56	97,4	<b>96,3</b>
pH final	10,9	4,3	10,2	10,4	<b>10,2</b>
Cloro ativo total, kg/t.a.s.**	30,1	—	—	—	—
Parâmetros Analisados					
Número Kappa	3,4	2,3	1,7	—	—
Alvura %ISO (antes da reversão)	81,2	86,8	88,6	88,7	<b>89,0</b>
Alvura %ISO (após a reversão)	77,8	83,8	86,1	—	—
NCP	0,99	0,56	0,49	—	—
Viscosidade, cP	17,6	17,0	13,3	—	—
Ácidos Hexenurônicos, mmol/kg	23,2	13,5	12,5	—	—
Teor de Cinzas	0,35	0,26	0,20	—	—
Conteúdo de Metais/ Mn (mg/kg)	1,0	2,3	2,1	—	—
Fe	13,9	21,7	18,6	—	—
Cu	—	—	—	—	—
Ca	32,2	48,9	48,9	—	—
<b>Mg</b>	<b>92,7</b>	<b>148,1</b>	<b>131,5</b>	—	—

\*\* A conversão para cloro ativo total foi feita pelas seguintes equivalências:

1 kg/t.a.s. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2,09 kg/t.a.s. de Cl<sub>2</sub> ativo

1 kg/t.a.s. ClO<sub>2</sub> = 2,63 kg/t.a.s. de Cl<sub>2</sub> ativo

Como pode ser observado na tabela 16, as quantidades de reagentes aplicados foram adequadas nos estágios PO e D, esses reagentes foram totalmente consumidos, não foi observado residual dos mesmos.

Para o estágio P final foram feitos testes das quantidades de reagentes, para a obtenção de uma polpa com 88% ISO de alvura. A dosagem adequada foi de 1,5 kg/tas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o que corresponde a 3,0 kg/tas de cloro ativo. Porém, houve um alto valor de residual (44%). De acordo com SUESS e FILHO (2005), no estágio P final, alta temperatura, alta carga e alto nível de residual de peróxido de hidrogênio são benéficos.

A utilização do peróxido (P) como estágio final teve como vantagens o menor consumo de reagentes químicos, comparando com a seqüência D final (tabela 12) consumiu 18,5 kg/t.a.s de cloro ativo a menos e uma maior estabilidade de alvura foi observada.

O estágio P final ocasionou uma perda de 3,7 pontos na viscosidade, em relação ao estágio anterior, indicando que houve uma maior degradação dos carboidratos, que é prejudicial à qualidade da polpa. Essa alteração pode ser devida às condições agressivas de deslignificação (dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio a quente), que tem um efeito prejudicial na viscosidade da polpa. De forma geral, há um impacto positivo como estágio final de branqueamento (SUESS e FILHO, 2005).

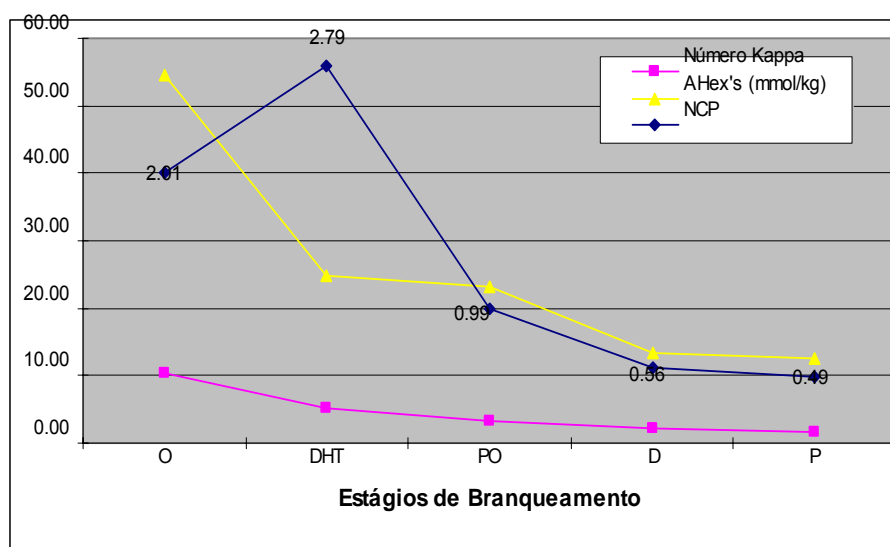
A quantidade de ácidos hexenurônicos (AHex's) no estágio P final (12,5 mmol/kg) foi bem superior à encontrada para o estágio D final da polpa branqueada em laboratório (4,5 mmol/kg) e muito próximo do teor encontrado para o estágio D final da polpa industrial (11,6 mmol/kg). O número de cor posterior encontrado foi menor em relação ao da polpa D final branqueada (0,60) em laboratório e igual ao valor para a polpa industrial (0,49). Portanto, os AHex's não afetam a estabilidade de alvura.

A seqüência de branqueamento OD<sub>HT</sub>(PO)DP consumiu três vezes menos reagentes químicos (baseado no cloro ativo total), em relação à seqüência da polpa branqueada em laboratório pela seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)D, sendo observada uma maior alvura e menor reversão. De acordo com a literatura o excesso de oxidantes, em princípio, gera agentes causadores de instabilidade de alvura (EIRAS e COLODETTE, 2003).



Os teores de metais dos últimos estágios (P final e D final) das polpas branqueadas em laboratório pelas duas sequências e D final da polpa industrial não tiveram correlação com o fator reversão de alvura. O teor de ferro no estágio P final foi inferior ao estágio D final da polpa industrial e maior em relação ao D final da polpa branqueada em laboratório, sendo o número de cor posterior igual para os dois primeiros estágios citados e maiores para o último estágio referido.

Os valores de número de cor posterior encontrados para cada estágio são mostrados na forma de gráfico, juntamente com o teor de ácidos hexenurônicos e número kappa (Figura 33).



**Figura 33** – Variação do Número Kappa, Ácidos Hexenurônicos e Número de cor posterior nos Estágios de Branqueamento da Sequência OD<sub>HT</sub>(PO)DP branqueada em laboratório.

O valor de NCP encontrado para o estágio P final teve 0,11 pontos a menos ao da D final realizada em laboratório e o mesmo valor encontrado para o estágio D final da polpa industrial.

Pode-se observar que o valor de NCP é máximo no estágio D<sub>HT</sub> e diminui progressivamente no estágio (PO). Nos estágios D e P final a diminuição de NCP é bem menos intensa.

O número kappa mostrou queda do primeiro ao último estágio, enquanto que o teor de AHex's se manteve constante nos estágios PO e P final, pois

esses ácidos são degradados em meio ácido. Esse fato mostra então que, outras substâncias foram oxidadas, uma vez que houve redução do número kappa.

EIRAS e COLODETTE (2003) estudando as principais causas de instabilidade de alvura em polpas kraft branqueadas relataram que seqüências finalizadas com peroxidação resultam em polpas com maiores teores de AHex's e de oxidáveis com  $\text{KMnO}_4$  (número de permanganato), em relação àquelas finalizadas com estágio de dioxidação. Neste trabalho, verificou-se o mesmo resultado para a polpa branqueada utilizando-se do P final em relação à polpa com D final branqueada em laboratório.

JÄÄSKELÄINEN *et al.* (2003) confirmaram a presença de *para* e *orto*-quinonas em polpa kraft ECF, resultado este que está de acordo com MATEO *et al.* (2002), que sugeriu serem as estruturas quinóides os últimos grupos cromóforos em polpa branqueada.

A possível origem dessas estruturas seria a oxidação da lignina residual, tais como derivados de ácidos mucônicos, os quais são formados durante os processos de polpação e branqueamento (JÄÄSKELÄINEN *et al.*, 2003).

A peroxidação em meio alcalino promove a clivagem e remoção de quinonas, enquanto na dioxidação ocorre a formação das mesmas, podendo-se ter remoção de uma pequena quantidade de quinonas (GIERER, 1982). A este fato se atribuiu um valor de reversão de alvura menor quando se utiliza o estágio de peroxidação como o último estágio.

De acordo com FORSSKÅHL (2000), a polpa obtida após o estágio final de peroxidação apresenta maior estabilidade de alvura devido ao fato de que substâncias causadoras da reversão de alvura são solubilizadas pelo álcali presente na etapa de branqueamento com peróxido de hidrogênio.

Outros autores têm postulado que o peróxido de hidrogênio é capaz de reagir com grupos carbonilas da polpa, minimizando assim a reversão (LACHENAL e NGUYEN – THI, 1993; ANDERSON e AMINI, 1996).

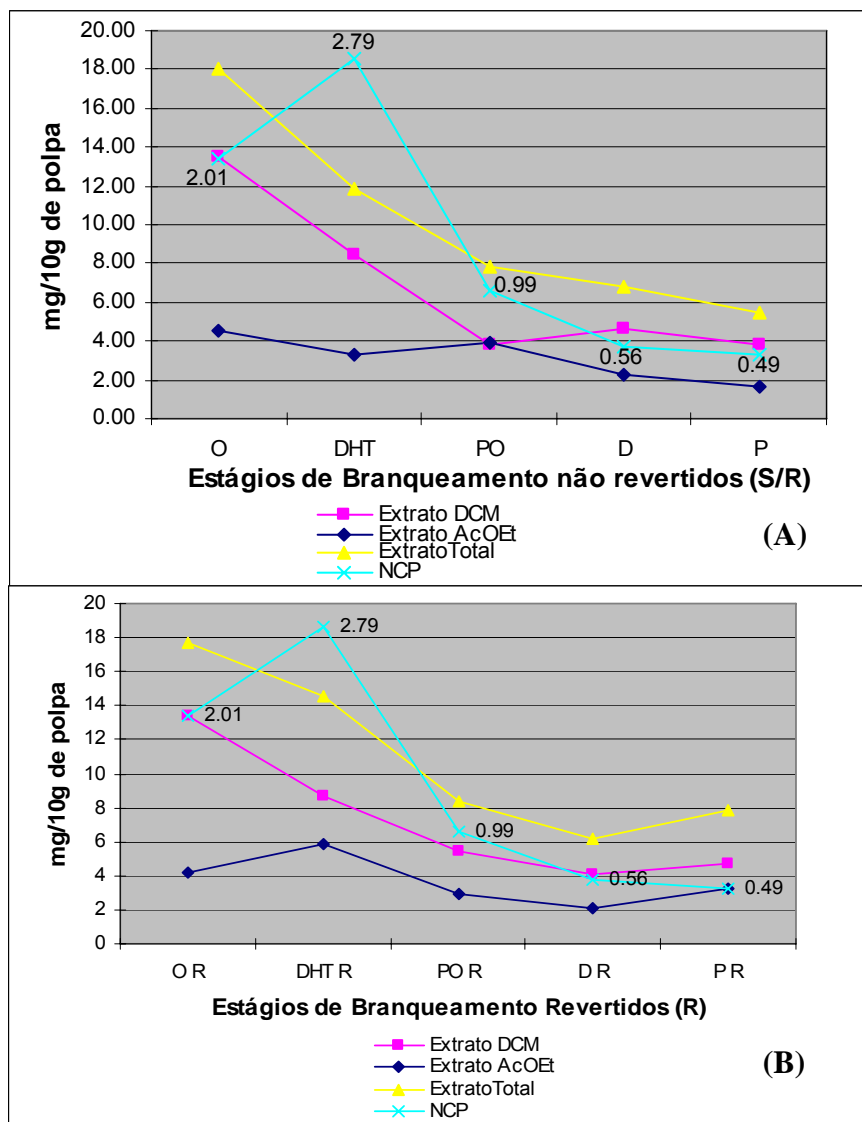
A utilização do estágio P final na seqüência de branqueamento vem se mostrando uma forma eficiente de minimizar o problema da reversão de alvura. A reação do peróxido de hidrogênio com cromóforos ou precursores de cromóforos é bastante rápida. A alvura mais alta é acompanhada por uma melhor estabilidade de alvura. Portanto, o melhor caminho para uma alvura

estável é um estágio final de branqueamento com peróxido de hidrogênio (SUESS e FILHO, 2005).

## **2. Quantificação dos Extratos**

Nos estágios S/R maiores massas foram obtidas no extrato em DCM, em relação à extração com AcOEt. Apenas no estágio PO houve semelhança no teor de extrato obtido. Para as amostras revertidas em todos os estágios, a maior extração ocorreu no extrato em DCM, observação que se confirma também para as outras seqüências estudadas, provavelmente por ter sido o DCM o primeiro solvente extrator utilizado.

As quantidades de extratos em DCM para as amostras S/R variam da seguinte forma: nos três primeiros estágios ocorre decaimento, no estágio D se mantém e no último estágio (P final) diminui um pouco. Nos extratos em AcOEt ocorre um decréscimo nos dois primeiros estágios, um pequeno aumento no estágio PO e diminuição nos dois últimos. A soma dos extratos (extrato total) apresentam uma variação progressiva decrescente. Sugere-se que à medida que os reagentes químicos são aplicados durante a seqüência de branqueamento muitos compostos são degradados e lixiviados durante as lavagens da polpa.



**Figura 34** – Variação entre quantidades de extratos (mg) com DCM, AcOEt, valor total e reversão de alvura nos estágios da seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)DP: (A)- não revertidos (S/R) e (B)- revertidos (R)

Para as amostras revertidas os extratos em DCM decrescem durante os estágios, sendo que apenas no estágio P final há um pequeno aumento. Os extratos em DCM seguem o perfil da reversão, exceto no estágio P final. No estágio D<sub>HT</sub>, onde há maior reversão, observou-se maior quantidade de compostos extraídos pelo AcOEt.

Os resultados obtidos para as seqüências de branqueamento em estudo, OD<sub>HT</sub>(PO)D da indústria, OD<sub>HT</sub>(PO)D e OD<sub>HT</sub>(PO)DP realizadas em laboratório foram bastante diferentes quanto à quantificação dos extratos. Logo, não se observa reprodutibilidade desses dados, ou seja, não se pode tirar conclusões em relação à reversão de alvura.

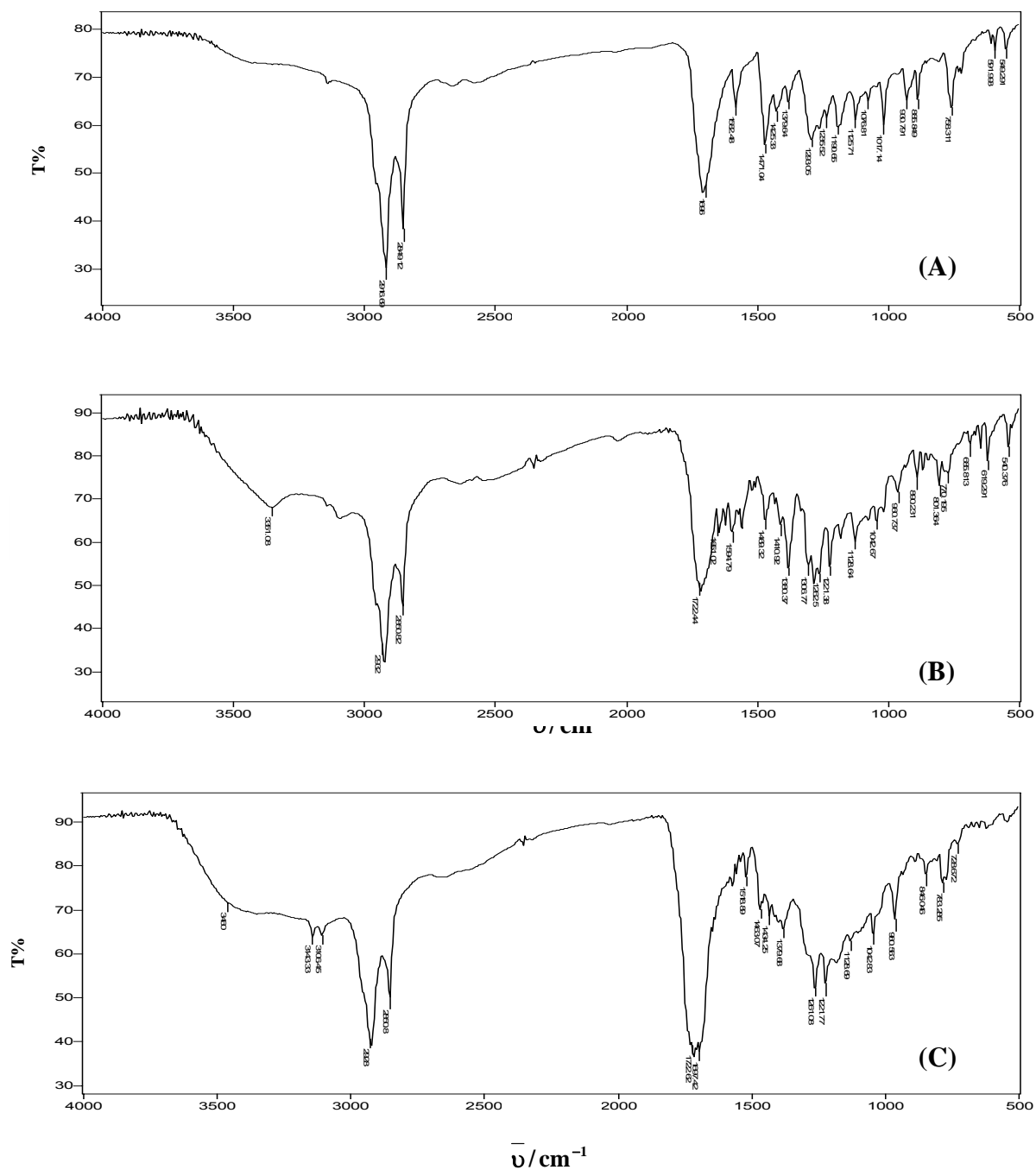
### 3. Análise por Espectroscopia no Infravermelho – IV

Para a seqüência de branqueamento OD<sub>HT</sub>(PO)DP os dois primeiros estágios já foram anteriormente analisados no IV.

Os espectros dos extratos em DCM para o estágio (PO)<sub>2</sub> S/R e R não apresentaram diferenças. De acordo com a Figura 35, o espectro **A** apresentou duas bandas em 2916 e 2849 cm<sup>-1</sup> (estiramento CH) que sugerem a presença de compostos alifáticos, uma banda fina em 1686 cm<sup>-1</sup> de estiramento C=C e/ou C=O conjugada com C=C e em 1125 e 1017 cm<sup>-1</sup> de estiramento C-O.

Para os extratos em AcOEt das amostras (PO)<sub>2</sub> S/R e R foram observadas pequenas diferenças entre os espectros. O espectro da amostra S/R apresentou banda em 3351 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento OH, indicando a presença de álcoois e/ou ácidos, em 2932 e 2850 cm<sup>-1</sup> (estiramento CH) características de compostos alifáticos, em 1722 cm<sup>-1</sup> de estiramento C=O, em 1661 cm<sup>-1</sup> de estiramento C=C e em 1128 e 1042 cm<sup>-1</sup> de estiramento C-O.

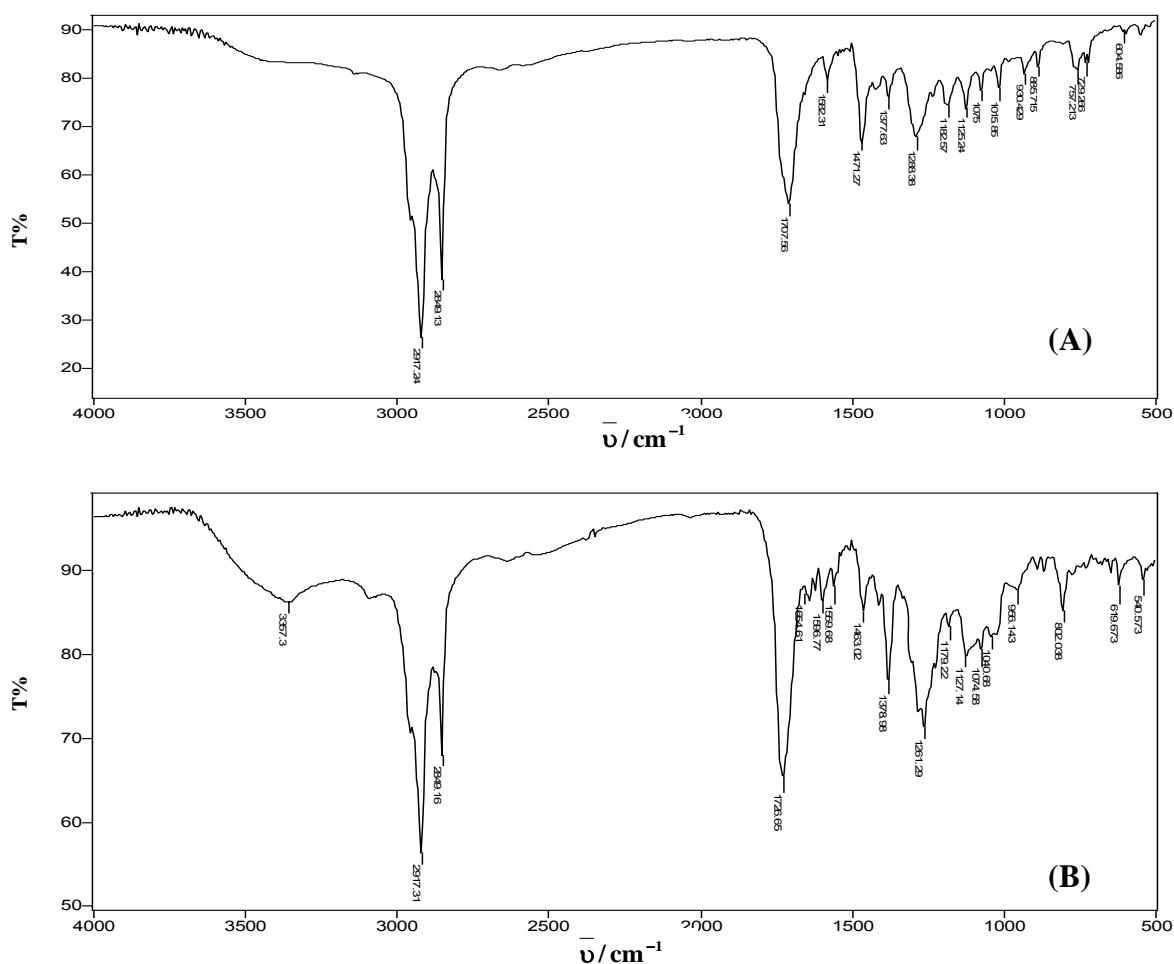
O espectro da amostra (PO)<sub>2</sub> revertida mostrou as mesmas bandas para essa mesma amostra S/R, com duas bandas a mais, uma em 3143 cm<sup>-1</sup> e a outra em 3106 cm<sup>-1</sup>. Em geral, as bandas de deformação axial de C-H que são encontradas acima de 3000 cm<sup>-1</sup> resultam de compostos aromáticos, heteroaromáticos, alquinos ou alquenos (SILVERSTEIN *et al*, 2002).



**Figura 35** - Espectros no Infravermelho dos extratos da polpa branqueada referente ao estágio (PO)2 realizado em laboratório. (A)- extrato em DCM da polpa (PO)2 S/R, (B)- extrato em AcOEt da polpa (PO)2 S/R, (C)- extrato em AcOEt da polpa (PO)2 R

Os espectros dos extratos em DCM das amostras D2 S/R e R são muito semelhantes. Observou-se bandas em 2917 e 2849  $\text{cm}^{-1}$  de estiramento CH referentes a compostos alifáticos, em 1707  $\text{cm}^{-1}$  banda de carbonila (estiramento C=O) e em 1125 e 1075  $\text{cm}^{-1}$  bandas de estiramento CO (Figura 36).

Os espectros dos extratos em AcOEt das amostras D2 S/R e R apresentam as mesmas bandas citadas acima e uma banda a mais em 3357  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento OH de álcoois e/ou ácidos carboxílicos. Os espectros das amostras S/R e R diferem apenas nas intensidades de algumas bandas. Para a amostra revertida as bandas em 3346  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento OH) e em 1076  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento C-O) são mais intensas, sendo que os espectros não mostrados encontram-se no apêndice C (páginas 139 e 140) .

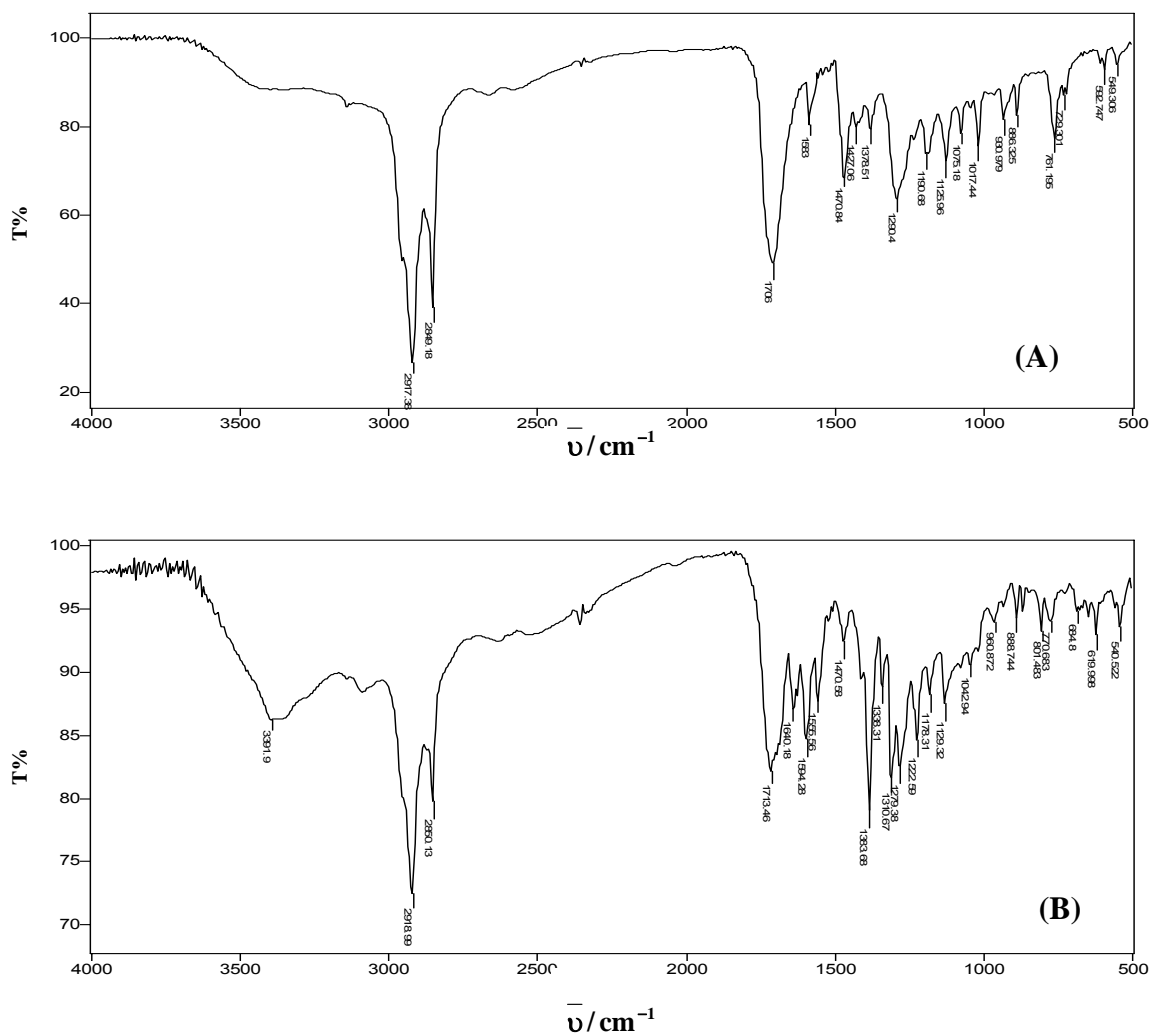


**Figura 36** - Espectros no Infravermelho dos extratos da polpa branqueada referente ao estágio D2 realizado em laboratório. (A)- extrato em DCM da polpa D2 S/R, (B)- extrato em AcOEt da polpa D2 S/R

Os espectros no infravermelho para as amostras do estágio P final não apresentaram diferenças significativas em relação aos espectros dos estágios anteriores.

As amostras S/R e R do estágio P final (DCM) mostraram as mesmas bandas: em 2917 e em 2849  $\text{cm}^{-1}$  (bandas típicas de CH de compostos alifáticos), em 1706  $\text{cm}^{-1}$  de estiramento C=O e em 1125, 1075 e 1017  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento CO.

Para os extratos em AcOEt das amostras P final S/R e R os espectros apresentaram diferenças quase insignificantes, mostrando as mesmas bandas citadas para as amostras (DCM) e uma banda larga em 3391  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento OH de álcoois e/ou ácidos.



**Figura 37** - Espectros no Infravermelho dos extratos da polpa branqueada referente ao estágio P final. (A)-extrato em DCM da polpa P final S/R, (B)-extrato em AcOEt da polpa P final S/R

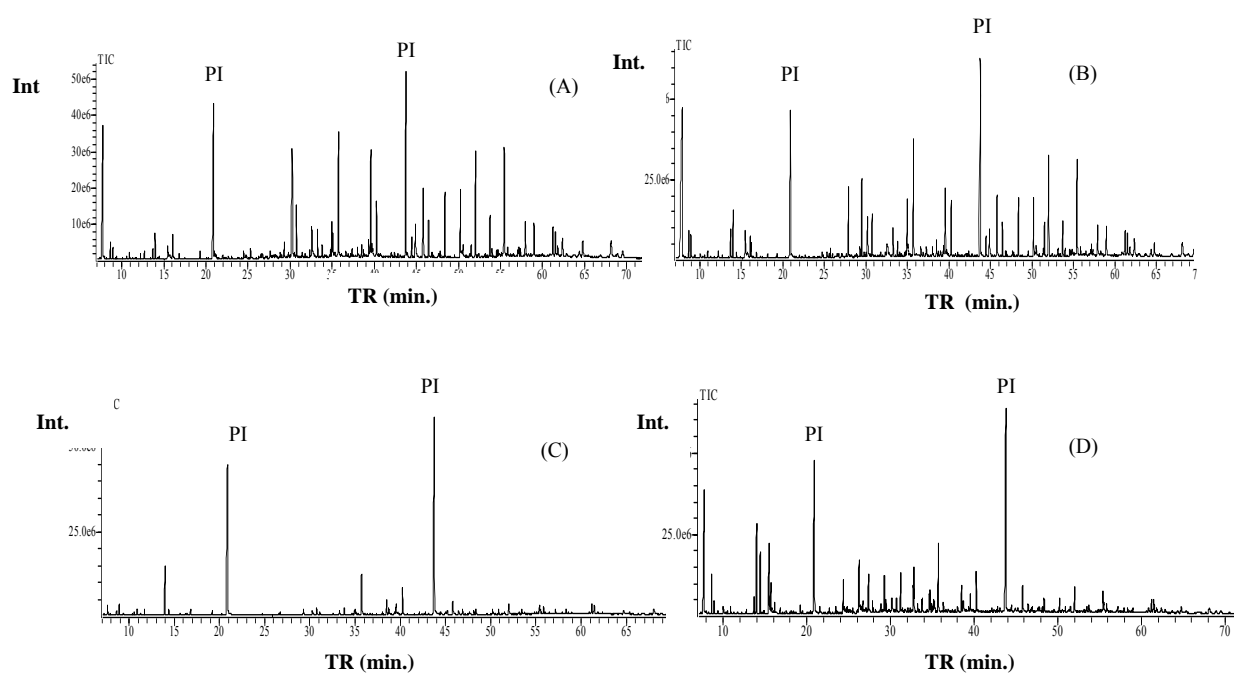


#### 4. Análise Qualitativa e Quantitativa por Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas (CG-EM)

Para a sequência de branqueamento OD<sub>HT</sub>(PO)DP realizada em laboratório, os dois primeiros estágios já foram analisados anteriormente. Então, foram realizadas 4 análises no CG-EM para cada um dos outros estágios.

Para ilustrar a análise cromatográfica estão apresentados na Figura 38 os cromatogramas obtidos para as amostras do estágio P final.

Os cromatogramas das amostras revertidas apresentaram maior número de compostos. Para a amostra P final S/R, em DCM, foram identificados 64 picos e a mesma revertida apresentou 70 picos. Essa diferença foi bem maior para as amostras com AcOEt, pois no caso da amostra P final S/R apareceram 31 picos e para a amostra R 76 picos, cada pico referindo-se a um composto diferente.



**Figura 38** – Cromatogramas dos extratos da polpa branqueada referente ao estágio P final. (A)- extrato em DCM sem reversão (S/R); (B)-extrato em DCM revertido (R); (C)-extrato em AcOEt sem reversão (S/R) e (D)-extrato em AcOEt revertido (R).

Para uma melhor avaliação das diferenças obtidas na composição química das amostras estão apresentadas a seguir as tabelas com os compostos identificados nos estágios de branqueamento.

De acordo com a tabela 17, o estágio (PO)2 apresentou uma quantidade total de extrativos (312,8 mg/kg de polpa) em DCM bem próxima à encontrada para o estágio (PO)1 (316,37 mg/kg de polpa) da sequência que utilizou-se o estágio D final (realizada em laboratório). As quantidades de reagentes utilizadas foram muito próximas para os dois estágios. Quanto às quantidades de extrativos em AcOEt, houve uma grande diferença pois no estágio (PO)2 obteve-se um total de 101,8 mg/kg de polpa. Sendo no estágio (PO)1 quase três vezes menos, um valor total de 31,58 mg/kg.

Em muitos estágios de branqueamento o teor do ácido 2-furanocarboxílico encontrado é maior no estágio revertido, sendo esse tipo de composto apontado como um dos agentes iniciadores do amarelecimento de polpas branqueadas (FORSSKÅHL *et al.*, 1976). Porém, no estágio (PO)2 esse composto é encontrado em maiores quantidades nas amostras sem reversão.

O restante dos compostos identificados como ácidos graxos, álcoois e esteróides não apresentam diferenças em relação aos outros estágios.

**Tabela 17 – Constituintes químicos identificados (mg de composto/kg de polpa) nos extratos em DCM e AcOEt das amostras branqueadas em laboratório OD<sub>HT</sub>(PO)2 sem reversão (S/R) e revertidas (R).**

Nº de Picos	TR	Identificação	(PO)2 Lab (S/R)			(PO)2 Lab (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
1	7.933	Ácido 2-furanocarboxílico	21,93	4,7	26,63	20,21	2,36	22,57
2	8.683	Ácido 3-hidroxiopropanóico	0,44	1,05	1,49	0,52	0,82	1,34
3	8.965	Ácido 2,2-diidroxiacético	0,3	0,87	1,17	0,78	0,34	1,12
4	14.006	Glicerol	2,81	9,23	12,04	1,1	2,23	3,33
5	14.412	Ácido butanodióico	0	2,3	2,3	0,3	5,96	6,26
6	15.692	Ácido 2,3-diidroxiopropanóico	0	0	0	0	0,34	0,34
7	16.061	Ácido nonanóico	0,42	0	0,42	0,44	0	0,44
8	17.510	Ácido pentanodióico	0	0	0	0	0,25	0,25
9	19.217	Ácido	0	0,35	0,35	0	0	0
10	19.289	Ácido decanóico	0,21	0	0,21	0	0	0
11	25.297	Ácido dodecanóico	0,48	0	0,48	0	0	0
12	26.561	Ácido octanodióico	0	0,44	0,44	0	0,63	0,63
13	29.273	Ácido nonanodióico	0,44	3,38	3,82	0,58	3,48	4,06
14	29.770	Ácido metiltridecanóico	0,35	0	0,35	0	0	0
15	30.014	Ácido miristoleico (isômero)	0,18	0	0,18	0	0	0
16	30.303	Ácido miristoleico	1,3	0,87	2,17	0	0	0
17	30.768	Ácido tetradecanóico	4,11	0	4,11	2,76	0,52	3,28
18	31.776	Ácido	0,39	0	0,39	0	0	0
19	32.355	Ácido	0,7	0	0,7	0,21	0	0,21
20	32.554	Ácido metiltetradecanóico	0	0	0	0,45	0	0,45
21	33.269	Ácido pentadecanóico	1,43	0,59	2,02	1,79	0,32	2,11
22	33.806	Hexadecan-1-ol	0,31	0,75	1,06	0,42	0	0,42
23	34.825	Ácido metilpentadecanóico	0,66	0	0,66	0,41	0	0,41
24	34.965	Ácido palmitoleico (isômero)	2,17	0	2,17	2,33	0,45	2,78
25	35.108	Ácido palmitoleico	3,76	0	3,76	0,99	0	0,99
26	35.215	Ácido palmitoleico (isômero)	0,62	0	0,62	0	0	0
27	35.333	Ácido palmitoleico (isômero)	0,28	0	0,28	0	0	0
28	35.804	Ácido hexadecanóico (ácido palmítico)	10,79	6,49	17,28	10,62	3,8	14,42
29	36.614	Ácido heptadecenóico	0,42	0	0,42	0,33	0	0,33
30	37.179	Ácido metilhexadecanóico	0,3	0	0,3	0	0	0
31	37.362	Ácido heptadecanóico	1,57	0	1,57	0	0	0
32	38.016	Ácido	0,75	0	0,75	0,86	0,25	1,11
33	38.494	Octadecan-1-ol	0,63	1,31	1,94	0,73	0,89	1,62
34	39.356	Ácido octadeca-9,12-dienóico	2,28	0	2,28	1,05	0	1,05
35	39.688	Ácido octadec-9-enóico	10,13	2,06	12,19	7,82	1,25	9,07
36	39.772	Ácido octadec-9-enóico (isômero)	2,94	0	2,94	0,69	0	0,69
37	39.850	Ácido octadec-11-enóico	1,26	0	1,26	0	0	0
38	40.282	Ácido octadecanóico	4,01	4,76	8,77	5,61	3,08	8,69
39	42.384	Ácido nonadecanóico	0,33	0	0,33	0,45	0	0,45
40	43.086	Hexanodioato de dioctila	0	0	0	3,53	0	3,53
41	44.459	Ácido icosanóico	1,46	0	1,46	2,02	0,37	2,39
42	44.865	Hidrocarboneto	1,14	0	1,14	0	0	0
43	46.442	Ácido henicosanóico	1,88	0	1,88	2,67	0,44	3,11

Nº de Picos	TR	Identificação	(PO)2 Lab (S/R)			(PO)2 Lab (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
44	46.802	Docosan-1-ol	0,19	0	0,19	0	0	0
45	47.668	Monopalmitino	0,32	0	0,32	0,46	0,32	0,78
46	47.790	Ácido docosenóico	0,25	0	0,25	0	0	0
47	48.379	Ácido docosanóico	3,64	0	3,64	5,31	1,1	6,41
48	49.549	Ácido 2-hidroxienicosanóico	0,32	0	0,32	0,23	0	0,23
49	50.224	Ácido tricosanóico	4,02	0	4,02	4,27	0,78	5,05
50	50.527	Tetracosan-1-ol	0,55	0	0,55	0,64	0	0,64
51	51.332	Ácido 2-hidroxidocosanóico	1,26	0	1,26	1,56	0	1,56
52	51.520	Esqualeno	0,72	0	0,72	0	0	0
53	52.054	Ácido tetracosanóico	6,74	1,58	8,32	10,32	1,95	12,27
54	53.046	Ácido 2-hidroxitricosanóico	0,77	0	0,77	0,6	0	0,6
55	53.142	Hidrocarboneto	0,1	0	0,1	0,26	0	0,26
56	53.729	Ácido pentacosanóico	1,95	0	1,95	2,85	0,51	3,36
57	54.006	Hexacosan-1-ol	0,45	0	0,45	0,56	0	0,56
58	54.558	Ácido 22-hidroxidocosanóico	0,52	0	0,52	0,7	0	0,7
59	54.722	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	1,65	0	1,65	1,5	0	1,5
60	54.866	Hidrocarboneto	0	0	0	0,13	0	0,13
61	55.455	Ácido hexacosanóico	6,57	0,9	7,47	9,79	1,67	11,46
62	55.500	Esteróide	0	0	0	0	0,47	0,47
63	55.864	Estigmasta-2,5-dieno	1,28	0	1,28	1,78	0,38	2,16
64	56.319	Ácido 2-hidroxipentacosanóico	0,37	0	0,37	0	0	0
65	57.182	Colestano-3- $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol	0,99	0	0,99	1,41	0,38	1,79
66	57.357	Octacosan-1-ol	0,42	0	0,42	0	0	0
67	57.954	Ácido 24-hidroxitetracosanóico	2,34	0	2,34	3,18	0,59	3,77
68	59.022	Ácido octacosanóico	1,93	0	1,93	2,84	0,39	3,23
69	61.410	$\beta$ -Sitosterol	16,37	2,26	18,63	21,19	1,91	23,1
70	61.643	$\beta$ -Sitostanol	4,54	0	4,54	6,05	0,78	6,83
71	61.876	Estigmasta-3,5-dien-7-ona	1,28	0	1,28	1,58	0	1,58
72	62.383	Ácido 26-hidroxieicosanóico	2,21	0	2,21	2,87	0	2,87
73	64.317	Esteróide	1,42	0	1,42	1,56	0	1,56
74	64.805	Esteróide	1,8	0	1,8	2,61	0	2,61
75	68.156	Esteróide	2,31	0	2,31	3,1	0	3,1
76	69.542	Esteróide	1,09	0	1,09	0	0	0
Total Identificados			151,55	43,89	195,44	157,02	39,01	196,03
Total não-identificados (NI) e outros			2,57	4,21	6,78	1,66	14,69	16,35
Total			154,12	48,1	202,22	158,68	53,7	212,38

A tabela 18 mostra os resultados da análise quantitativa para o estágio D2, que por sua vez apresentou composição química muito parecida à do estágio D1 da sequência realizada em laboratório e em relação ao estágio D final da indústria Suzano. As quantidades de reagentes aplicadas foram distintas nas três sequências e não foram notadas diferenças relevantes quanto às quantidades e aos componentes identificados, com algumas exceções.

**Tabela 18** – Constituintes químicos identificados (mg de composto/kg de polpa) nos extratos em DCM e AcOEt das amostras branqueadas em laboratório OD<sub>HT</sub>(PO)D2 sem reversão (S/R) e revertidas (R).

Nº de Picos	TR	Identificação	D2 Lab (S/R)			D2 Lab (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
1	7.779	Ácido 2-furanocarboxílico	14,09	0,48	14,57	22,97	2,39	25,36
2	8.647	Ácido 3-hidroxiopropanóico	0,68	0,41	1,09	1,06	2,09	3,15
3	8.933	Ácido 2,2-diidroxiacético	0,8	0,37	1,17	1,06	0,92	1,98
4	12.209	Dietilenoglicol	0,32	0	0,32	0,46	0	0,46
5	12.675	Ácido octanóico	0,28	0	0,28	0	0	0
6	14.035	Glicerol	9,03	6,56	15,59	12,97	33,46	46,43
7	14.401	Ácido butanodióico	0	0,78	0,78	0	2,54	2,54
8	15.017	Etil etilmetilmalonato	0	0	0	0	0,58	0,58
9	16.050	Ácido nonanóico	0,87	0	0,87	0,95	0	0,95
10	19.232	Ácido 3,4-diidroxibutanóico	0	0	0	0	0,38	0,38
11	19.286	Ácido decanóico	0,3	0	0,3	0,36	0	0,36
12	24.740	Butano-1,2,3-triol	0,68	0	0,68	1,44	2,18	3,62
13	25.294	Ácido dodecanóico	0,55	0	0,55	0,72	0,55	1,27
14	29.278	Ácido nonadióico (ac. azelaico)	0,81	0,56	1,37	1	1,22	2,22
15	29.775	Ácido metiltetradecanóico	0,26	0	0,26	0,36	0	0,36
16	30.015	Ácido miristoleico	0,29	0	0,29	0,34	0	0,34
17	30.746	Ácido tetradecanóico	3,09	0,35	3,44	3,88	0,91	4,79
18	31.773	Ácido	0,26	0	0,26	0,35	0	0,35
19	32.349	Ácido	0,35	0	0,35	0,41	0	0,41
20	32.558	Ácido metiltetradecanóico	2,43	0	2,43	0	0	0
21	33.270	Ácido pentadecanóico	2,24	0,27	2,51	2,85	0,75	3,6
22	33.808	Hexadecan-1-ol	0,66	0,28	0,94	0,87	0,91	1,78
23	34.065	Ácido palmitoleico (isômero)	0,23	0	0,23	0	0	0
24	34.809	Ácido	0,63	0	0,63	0,78	0	0,78
25	34.973	Ácido palmitoleico	3,81	0,29	4,1	4,47	0,59	5,06
26	35.065	Ácido palmitoleico (isômero)	0,8	0	0,8	1,06	0	1,06
27	35.773	Ácido hexadecanóico	11,77	2,72	14,49	15,52	7,09	22,61
28	36.623	Ácido heptadecanóico (isômero)	0,46	0	0,46	0,57	0	0,57
29	37.296	Ácido heptadecanóico	0,52	0	0,52	0,99	0	0,99
30	37.375	Ácido metilexadecanóico	0,32	0	0,32	0	0	0
31	38.015	Ácido heptadecanóico	1,03	0	1,03	1,41	0,36	1,77
32	38.498	Octadecan-1-ol	1,33	0,89	2,22	1,72	2,07	3,79
33	39.342	Ácido octadec-9,12-dienóico	1,22	0	1,22	1,57	0	1,57
34	39.570	Ácido octadec-9-enóico	8,08	0,66	8,74	10,09	1,4	11,49
35	39.703	Ácido octadec-11-enóico	0,71	0	0,71	0,82	0	0,82
36	39.808	Ácido octadec-11-enóico (isômero)	0,28	0	0,28	0	0	0
37	40.279	Ácido octadecanóico	6,2	2,1	8,3	8,14	4,09	12,23
38	41.991	Hidrocarboneto	0,29	0	0,29	0	0	0
39	42.387	Ácido nonadecanóico	0,55	0	0,55	0,72	0	0,72
40	42.810	Icosan-1-ol	0,28	0	0,28	0	0,29	0,29
41	43.925	Hidrocarboneto	0,11	0	0,11	0	0	0
42	44.467	Ácido icosanóico	2,79	0	2,79	3,71	0	3,71
43	44.862	Hidrocarboneto	1,3	0	1,3	1,5	0	1,5

Nº de Picos	TR	Identificação	D2 Lab (S/R)			D2 Lab (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
44	46.459	Ácido henicosanóico	4,23	0,34	4,57	5,62	0	5,62
45	46.806	Docosan-1-ol	3,53	0	3,53	0,58	0	0,58
46	47.667	Monopalmitino	0,31	0	0,31	1,07	0	1,07
47	47.787	Ácido docosenóico	0,8	0	0,8	0	0	0
48	48.398	Ácido docosanóico	0,24	0,66	0,9	9,96	0,55	10,51
49	49.555	Hidrocarboneto	2,88	0	2,88	0,4	0	0,4
50	50.247	Ácido tricosanóico	0,79	0,58	1,37	10,8	0,44	11,24
51	50.537	Tetrasosan-1-ol	6,48	0	6,48	1,34	0	1,34
52	51.386	Hidrocarboneto	0,53	0	0,53	0	0	0
53	51.526	Esqualeno	0,55	0	0,55	1,72	0	1,72
54	52.075	Ácido tetracosanóico	3,93	1,19	5,12	17,82	0,93	18,75
55	53.048	Ácido 2-hidroxitricosanóico	12,94	0	12,94	0,76	0	0,76
56	53.142	Hidrocarboneto	0,17	0	0,17	0	0	0
57	53.747	Ácido pentacosanóico	1,02	0	1,02	5,76	0	5,76
58	54.010	Hexacosan-1-ol	3,33	0	3,33	1,12	0	1,12
59	54.559	Ácido 22-hidroxicocosanóico	0,97	0	0,97	1,38	0	1,38
60	54.711	Ácido 2-hidroxitetrasosanóico	1,02	0	1,02	1,91	0	1,91
61	54.845	Hidrocarboneto	0,43	0	0,43	0,38	0	0,38
62	55.074	Esteróide	0,65	0	0,65	0	0	0
63	55.476	Ácido hexacosanóico	0,27	0,71	0,98	17,67	0	17,67
64	55.859	Estigmasta-2,5-dieno	14,39	0	14,39	2,92	1,45	4,37
65	56.506	Hidrocarboneto	0,47	0	0,47	0,32	0	0,32
66	56.913	Hexadec-9-enoato de hexadecila	0,7	0	0,7	0	0	0
67	57.070	Ácido heptacosanóico	0,28	0	0,28	0,95	0	0,95
68	57.187	Colestano-3- $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol	0,82	0	0,82	2,55	0	2,55
69	57.345	Octacosan-1-ol	1,49	0	1,49	1,16	0	1,16
70	57.958	Ácido 24-hidroxitetrasosanóico	1,01	0	1,01	5,68	0	5,68
71	59.014	Ácido octacosanóico	0,67	0	0,67	5,53	0	5,53
72	61.289	$\beta$ -Sitosterol	4,55	0,92	5,47	10,01	0,85	10,86
73	61.590	$\beta$ -Sitostanol	7,6	0,62	8,22	8,59	0	8,59
74	61.827	Estigmasta-3,5-dien-7-ona	6,38	0	6,38	3,28	0	3,28
75	62.390	Ácido 26-hidroxiexacosanóico	2,19	0	2,19	5,49	0	5,49
76	64.831	Esteróide	4,87	0	4,87	5,99	0	5,99
77	68.203	Esteróide	4,78	0	4,78	7,14	0	7,14
78	69.558	Esteróide	5,47	0	5,47	3,18	0	3,18
Total identificados			181,44	21,74	203,18	246,2	68,99	315,19
Total não-identificados (NI) e outros			4,3	5,49	9,79	4,56	20,25	24,81
Total			185,74	27,23	212,97	250,76	89,24	340

No estágio P final houve uma abaixamento de 0,07 no NCP em relação ao estágio D2. Algumas modificações devem ter ocorrido, como a solubilização de agentes cromóforos. De acordo com a tabela 19, a composição química dos extratos do estágio P final não apresentou diferenças significativas em relação aos outros estágios.

Como observado na tabela 19, os ácidos 2-furanocarboxílico, 3-hidroxiopropanóico, butanodióico, 2,3-diidroxiopropanóico, carboidratos e derivados são encontrados em maior quantidade em amostras revertidas, em concordância com os dados da literatura (THEANDER, 1987; GELLERSTEDT e DAHLMAN, 2003 e FORSSKÅHL, 2000).

**Tabela 19** – Constituintes químicos identificados (mg de composto/kg de polpa) nos extratos em DCM e AcOEt das amostras branqueadas em laboratório OD<sub>HT</sub>(PO)DP Lab sem reversão (S/R) e revertidas (R).

Nº de Picos	TR	Identificação	P final (S/R)			P final (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
1	7.780	Ácido 2-furanocarboxílico	22,91	0,54	23,45	29,66	37,35	67,01
2	8.641	Ácido 3-hidroxiopropanóico	0,94	0,22	1,16	1,43	4,55	5,98
3	8.929	Ácido 2,2-diidroxiacético	0,71	0,7	1,41	1,94	1,94	3,88
4	12.208	Dietilenoglicol	0,31	0	0,31	0,32	0	0,32
5	12.674	Ácido octanóico	0,48	0	0,48	0	0	0
6	13.963	Glicerol	1,44	3,59	5,03	2,41	11,85	14,26
7	14.408	Ácido butanodióico	0	0,4	0,4	0,28	8,31	8,59
8	15.677	Ácido 2,3-diidroxiopropanóico	0	0	0	0	3,63	3,63
9	16.053	Ácido nonanóico	1,52	0	1,52	1,2	0	1,2
10	16.160	Ácido 3,4-diidroxiбутанóico	0	0	0	0	0,73	0,73
11	19.192	Ácido	0	0,3	0,3	0	0	0
12	19.283	Ácido decanóico	0,49	0	0,49	0,35	0	0,35
13	23.447	Ácido 2-hidroxi-pentanodióico	0	0	0	0	0,9	0,9
14	24.349	Ácido 2-hidroxi-pent-2-enodióico	0	0	0	0	4,98	4,98
15	25.299	Ácido dodecanóico	0,67	0	0,67	0	0	0
16	27.902	Hexose	0	0	0	0,44	0,51	0,95
17	27.967	Lactona de carboidrato	0	0	0	3,93	1,37	5,3
18	28.848	Lactona de carboidrato	0	0	0	0	0,47	0,47
19	29.281	Ácido nonadióico (ac. azelaico)	0	0	0	0	1,08	1,08
20	29.499	Hexose	0,98	0,35	1,33	0,54	0	0,54
21	30.749	Ácido tetradecanóico	0	0	0	4,29	1,22	5,51
22	31.196	Hexose	3,5	0,5	4	2,6	1,82	4,42
23	32.351	Ácido	0	0	0	0	4,7	4,7
24	32.549	Ácido metiltetradecanóico	0,45	0	0,45	0,27	0	0,27
25	32.728	Hexose	0	0	0	1,28	0	1,28
26	32.813	Hexose	0	0	0	0	3,17	3,17
27	33.273	Ácido pentadecanóico	0	0	0	0	4,85	4,85
28	33.807	Hexadecan-1-ol	1,92	0,39	2,31	1,83	1,21	3,04
29	34.698	Hexose	0,77	0,54	1,31	0,71	1,69	2,40
30	34.822	Ácido metilpentadecanóico	0	0	0	0	2,25	2,25
31	34.961	Ácido palmitoleico	0,52	0	0,52	0,37	0	0,37
32	35.074	Ácido palmitoleico (isômero)	2,59	0	2,59	3,75	1,03	4,78
33	35.759	Ácido hexadecanóico	1,55	0	1,55	0,73	0	0,73
34	36.629	Ácido metilhexadecanóico	12,38	4,03	16,41	9,57	10,42	19,99
35	37.299	Ácido miristoleico	0,35	0	0,35	0,48	0	0,48
36	37.368	Ácido	0	0	0	0,56	0	0,56

Nº de Picos	TR	Identificação	P final (S/R)			P final (R)		
			DCM	AcOEt	Total	DCM	AcOEt	Total
37	38.024	Ácido heptadecanóico	0,34	0	0,34	0,25	0	0,25
38	38.498	Octadecan-1-ol	0,82	0	0,82	0,58	5,52	6,1
39	39.347	Ácido octadec-9,12-dienóico	1,02	1,69	2,71	1,08	2,21	3,29
40	39.596	Ácido octadec-9-enóico	1,92	0	1,92	0,83	0	0,83
41	39.716	Ácido octadec-11-enóico	14,35	1,18	15,53	6,21	3,19	9,4
42	39.825	Ácido octadec-11-enóico (isômero)	1,33	0	1,33	0	0	0
43	40.270	Ácido octadecanóico	0,5	0	0,5	0	0	0
44	42.800	Icosan-1-ol	6,5	2,95	9,45	4,55	8,11	12,66
45	44.469	Ácido icosanóico	0	0	0	0	0,67	0,67
46	44.874	Hidrocarboneto	2,3	0	2,3	1,74	0	1,74
47	46.453	Ácido henicosanóico	1,71	0	1,71	1,03	0	1,03
48	46.812	Docosan-1-ol	3,92	0	3,92	2,54	1,3	3,84
49	47.668	Monopalmitina	0,39	0	0,39	0,29	0	0,29
50	48.386	Ácido docosanóico	0	0	0	0,36	0	0,36
51	49.379	Hidrocarboneto	7,36	0	7,36	4,88	2,91	7,79
52	50.237	Ácido tricosanóico	0	0	0	0,16	0	0,16
53	50.537	Tetracosan-1-ol	6,68	0,51	7,19	4,66	2,63	7,29
54	51.519	Hidrocarboneto	0,76	0	0,76	0,52	0	0,52
55	51.519	Esqualeno	0,52	0	0,52	0,19	0,33	0,52
56	52.056	Ácido tetracosanóico	0	0	0	0,98	0	0,98
57	53.141	Hidrocarboneto	14,3	0	14,3	9,56	5,06	14,62
58	53.744	Ácido pentacosanóico	0	0	0	0,19	0	0,19
59	54.012	Hexacosan-1-ol	4,61	0	4,61	2,96	3,97	6,93
60	54.564	Ácido 22-hidroxicosanóico	0,81	0	0,81	0,52	0	0,52
61	54.711	Ácido 2-hidroxitetracosanóico	0,78	0	0,78	0,51	0	0,51
62	54.842	Hidrocarboneto	0,56	0	0,56	0,33	0	0,33
63	55.459	Ácido hexacosanóico	0	0	0	0,13	0	0,13
64	55.864	Estigmasta-2,5-dieno	14,78	0,62	15,4	9,62	1,65	11,27
65	57.067	Ácido heptacosanóico	1,22	0	1,22	0,43	1,9	2,33
66	57.180	Colestano-3-β,5α-diol	0,75	0	0,75	0,49	0	0,49
67	57.345	Octacosan-1-ol	1,23	0	1,23	1,06	1,16	2,22
68	57.950	Ácido 24-hidroxitetracosanóico	0	0	0	0,46	0	0,46
69	58.997	Ácido octacosanóico	4,4	0	4,4	2,81	0	2,81
70	61.240	β-Sitosterol	4,47	0	4,47	2,91	0	2,91
71	61.537	β-Sitostanol	6,07	1,47	7,54	3,6	3,49	7,09
72	61.805	Estigmasta-3,5-dien-7-ona	4,92	1,01	5,93	3,19	3,75	6,94
73	62.379	Ácido 26-hidroxiexacosanóico	1,96	0	1,96	0	0	0
74	64.781	Esteróide	3,85	0	3,85	2,61	0	2,61
75	68.166	Esteróide	3,83	0	3,83	2,33	0	2,33
		Total identificados	4,36	0	4,36	2,53	0	2,53
		Tota l não-identificados (NI) e outros	177,8	20,99	198,79	141,57	157,88	299,45
		Total	3,68	3,42	7,1	5,75	61,1	66,85
			181,48	24,41	205,89	147,32	218,98	366,3

Os componentes químicos presentes nos extratos totais foram agrupados de acordo com a natureza química.

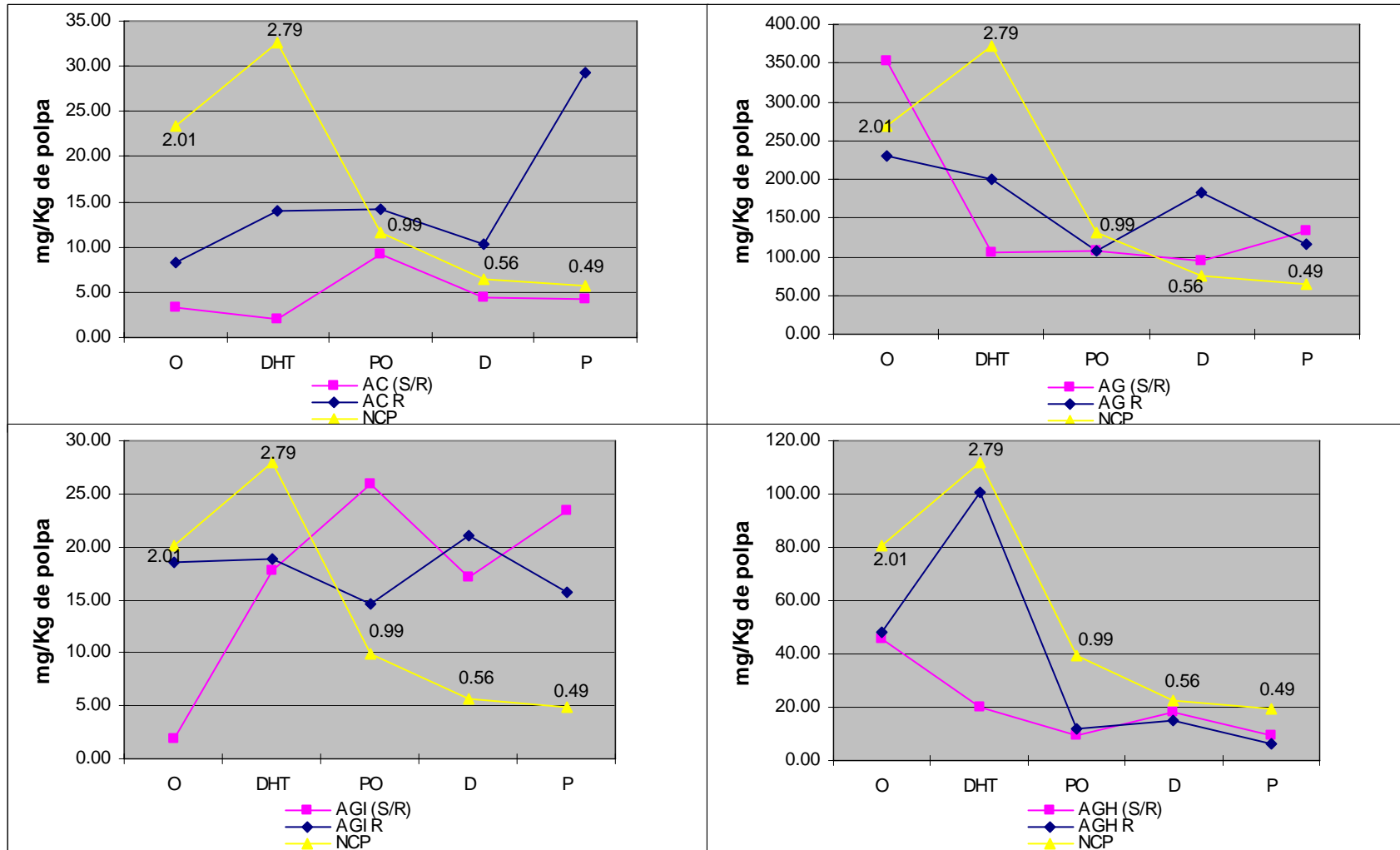


De acordo com a Figura 39, o teor dos ácidos carboxílicos de baixa massa molecular (AC) para as amostras S/R apresenta-se baixo e apenas no estágio PO há um aumento, nos outros estágios a quantidade desses é praticamente constante. Nas amostras revertidas observa-se um aumento desses ácidos apenas no estágio P final, podendo os mesmos ter sido originados de degradações decorridas nesse estágio.

Os ácidos graxos nas amostras S/R sofrem degradações no estágio D<sub>HT</sub>, e a partir desse estágio os teores desses ácidos se mantêm baixos, tendo um aumento no estágio P final. Durante os estágios revertidos esses teores sofrem diminuição a partir do estágio Pré-O<sub>2</sub> até o estágio PO. No estágio D são extraídos em maior quantidade, provavelmente devido a maior acessibilidade obtida e no estágio P final são eliminados. Esses ácidos parecem não comprometer a estabilidade de alvura.

Para as amostras S/R os teores de AGI aumentam do estágio Pré-O<sub>2</sub> ao PO, e no estágio D há uma diminuição. Já no estágio P final um aumento é observado. A explicação parece estar relacionada à realização dos estágios de branqueamento, pois esses ácidos são mais facilmente extraídos, devido a facilidade dos solventes penetrarem. No estágio com dióxido de cloro sofrem degradações e no estágio P final são extraídos novamente. Nos estágios Pré-O<sub>2</sub> e D revertidos a quantidade de AGI é maior do que nos mesmos S/R, o teor se mantêm para o estágio D<sub>HT</sub> S/R e R e nos estágios PO e P final revertidos observa um menor teor desses ácidos em relação aos S/R. Não há uma correlação desses ácidos com a reversão de alvura.

O teor de AGH para as amostras S/R decresce durante os estágios, exceto no estágio D em que há um aumento. Para as amostras revertidas, o teor de AGH segue o perfil da reversão de alvura.



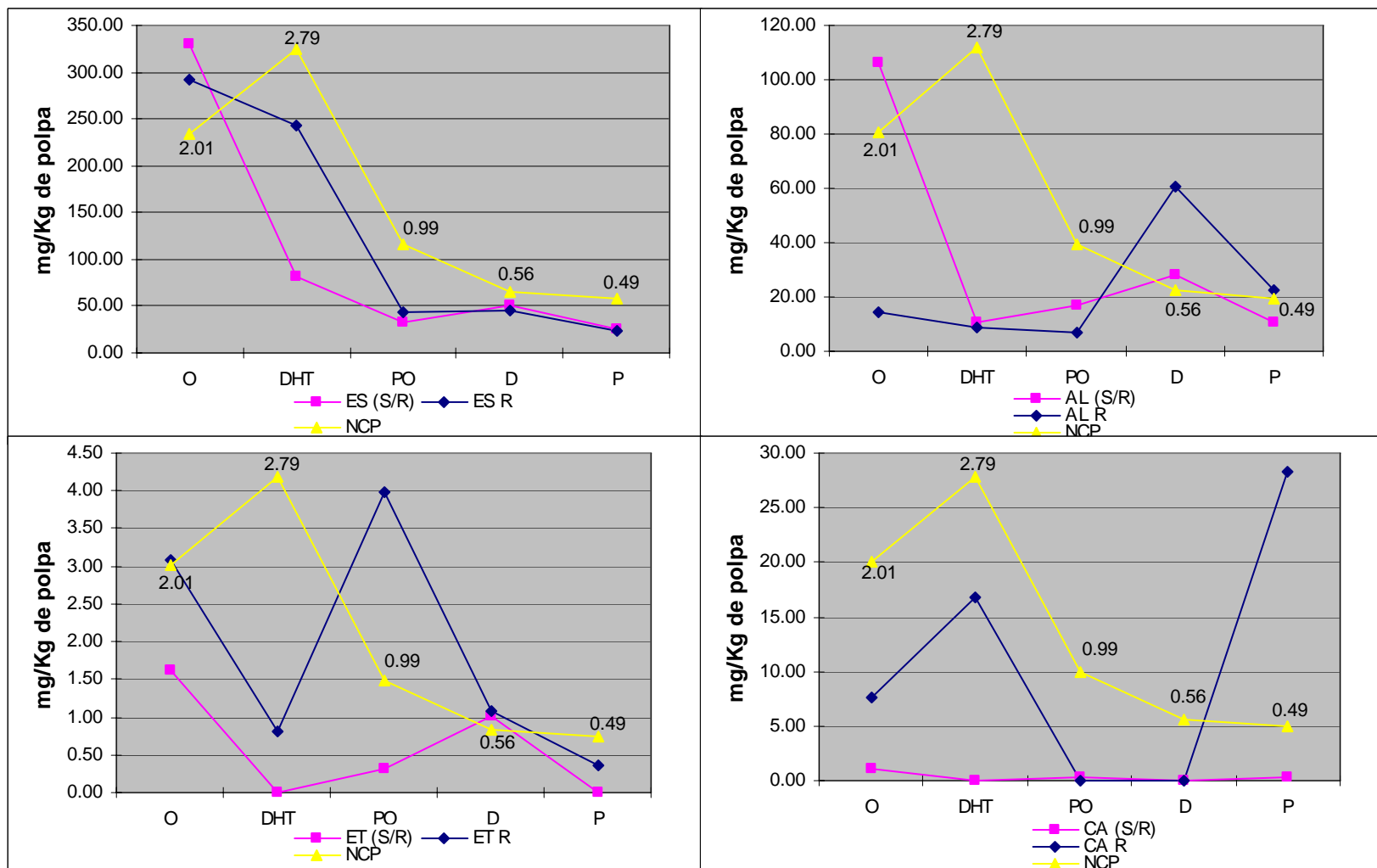
**Figura 39** – Gráficos com as classes químicas: ácidos carboxílicos de baixa massa molecular (AC), ácidos graxos (AG), ácidos graxos insaturados (AGI) e ácidos graxos hidroxilados (AGH), todos associados ao número de cor posterior para a seqüência de branqueamento OD<sub>HT</sub>(PO)DP realizada em laboratório.

Como pode ser observado na Figura 40, os esteróides são degradados durante os estágios de branqueamento S/R, R e apenas no estágio D apresentam uma pequena elevação. Conforme já foi discutido anteriormente, nesse estágio provavelmente há um aumento no acesso desses. Os esteróides parecem não ter correlação com a reversão de alvura.

Os álcoois estão em quantidades menores no estágio Pré-O<sub>2</sub> revertido em relação ao mesmo estágio S/R. Para o estágio D observa-se o inverso e nos outros estágios não se observaram diferenças.

Os ésteres apresentam o mesmo perfil para as amostras S/R e R, com os teores mais elevados para os estágios revertidos e não parecem ter influência na reversão de alvura.

Para as amostras S/R o teor de CA é praticamente nulo. Após a reversão os carboidratos são encontrados nos estágios Pré-O<sub>2</sub>, D<sub>HT</sub> e P final e devem ter sido gerados pela degradação da celulose e/ou hemiceluloses. No estágio P final esses compostos aparecem em maiores quantidades. Em meio alcalino reações de despolimerização terminal são favorecidas e, nesse estágio observou-se também uma queda considerável na viscosidade, parece ter ocorrido degradação da cadeia de celulose (FORSSKÅHL, 2000). As sequências com D final (industrial e a realizada em laboratório) apresentaram teores bem abaixo de CA em relação ao estágio P final, mas em contrapartida apresentaram maiores valores de reversão de alvura.

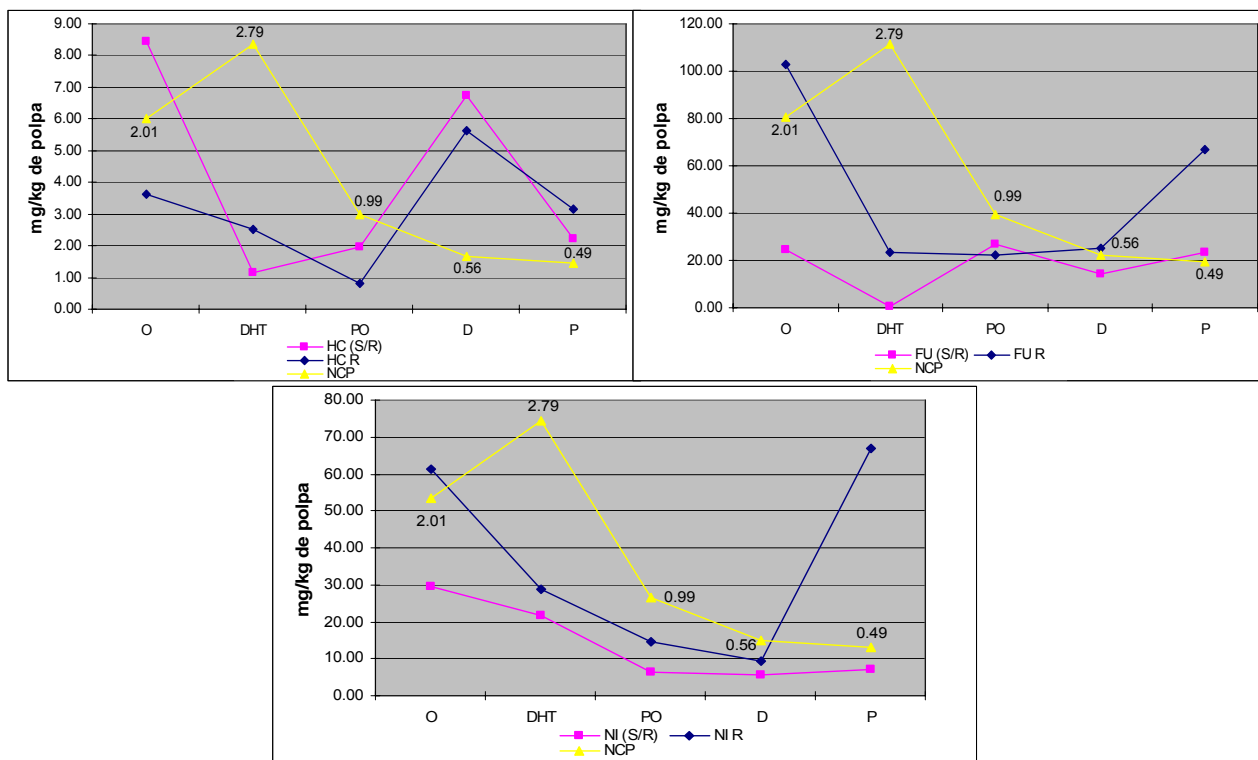


**Figura 40** - Gráficos com as classes químicas: esteróides (ES), álcoois (AL), ésteres (ET) e carboidratos (CA), todos associados ao número de cor posterior para a seqüência de branqueamento OD<sub>HT</sub>(PO)DP realizada em laboratório.

Os hidrocarbonetos apresentam quantidades consideráveis nos estágios Pré-O<sub>2</sub> e D S/R e R, conforme mostra a Figura 41. Nos outros estágios estes compostos aparecem em baixos teores e não se correlacionam com a reversão.

Os furanos apresentam menores quantidades nas amostras S/R em relação às revertidas. No caso das amostras R, estes compostos aparecem em maiores quantidades nos estágios Pré-O<sub>2</sub> e P final. As sequências de branqueamento estudadas, terminadas com dióxido de cloro, apresentaram menores teores de furanos e maiores valores de reversão. De acordo com FORSSKÅHL *et al.* (1976), os furanos são compostos iniciadores do amarelecimento de polpas celulósicas, porém esses resultados contradizem a literatura citada.

O teor de compostos não identificados (NI) diminui nas amostras S/R durante a sequência de branqueamento. Para as amostras revertidas tem-se os maiores valores nos estágios Pré-O<sub>2</sub> e P final.



**Figura 41** - Gráficos com as classes químicas: hidrocarbonetos (HC), furanos (FU) e compostos não identificados (NI), todos associados ao número de cor posterior para a seqüência de branqueamento OD<sub>HT</sub>(PO)DP realizada em laboratório.

O estudo de cada estágio de branqueamento das polpas branqueadas pelas seqüências: OD<sub>HT</sub>(PO)D da indústria, OD<sub>HT</sub>(PO)D e OD<sub>HT</sub>(PO)DP realizadas em laboratório, mostrou que os resultados não se repetem para um mesmo estágio em que foram mudadas algumas condições, como quantidades de reagentes. Logo, o estudo dos últimos estágios poderá esclarecer melhor a relação entre os constituintes químicos e a reversão.

**Parte 5 – Estudo dos últimos estágios de branqueamento para as seqüências OD<sub>HT</sub>(PO)D e RAUMA da indústria Suzano, OD<sub>HT</sub>(PO)D e OD<sub>HT</sub>(PO)DP realizadas em laboratório.**

### 1. Extratos Aquosos Liofilizados

Para os últimos estágios das seqüências OD<sub>HT</sub>(PO)D e polpa RAUMA da indústria Suzano, OD<sub>HT</sub>(PO)D e OD<sub>HT</sub>(PO)DP realizadas em laboratório foram feitas extrações com água em sacos de polietileno por 24 horas. Os extratos obtidos foram liofilizados e quantificados.

As massas dos extratos liofilizados se encontram na tabela 20.

**Tabela 20** – Massas dos extratos aquosos (mg) das polpas obtidas nos últimos estágios de branqueamento das seqüências OD<sub>HT</sub>(PO)D e RAUMA da indústria Suzano, OD<sub>HT</sub>(PO)D e OD<sub>HT</sub>(PO)DP realizadas em laboratório.

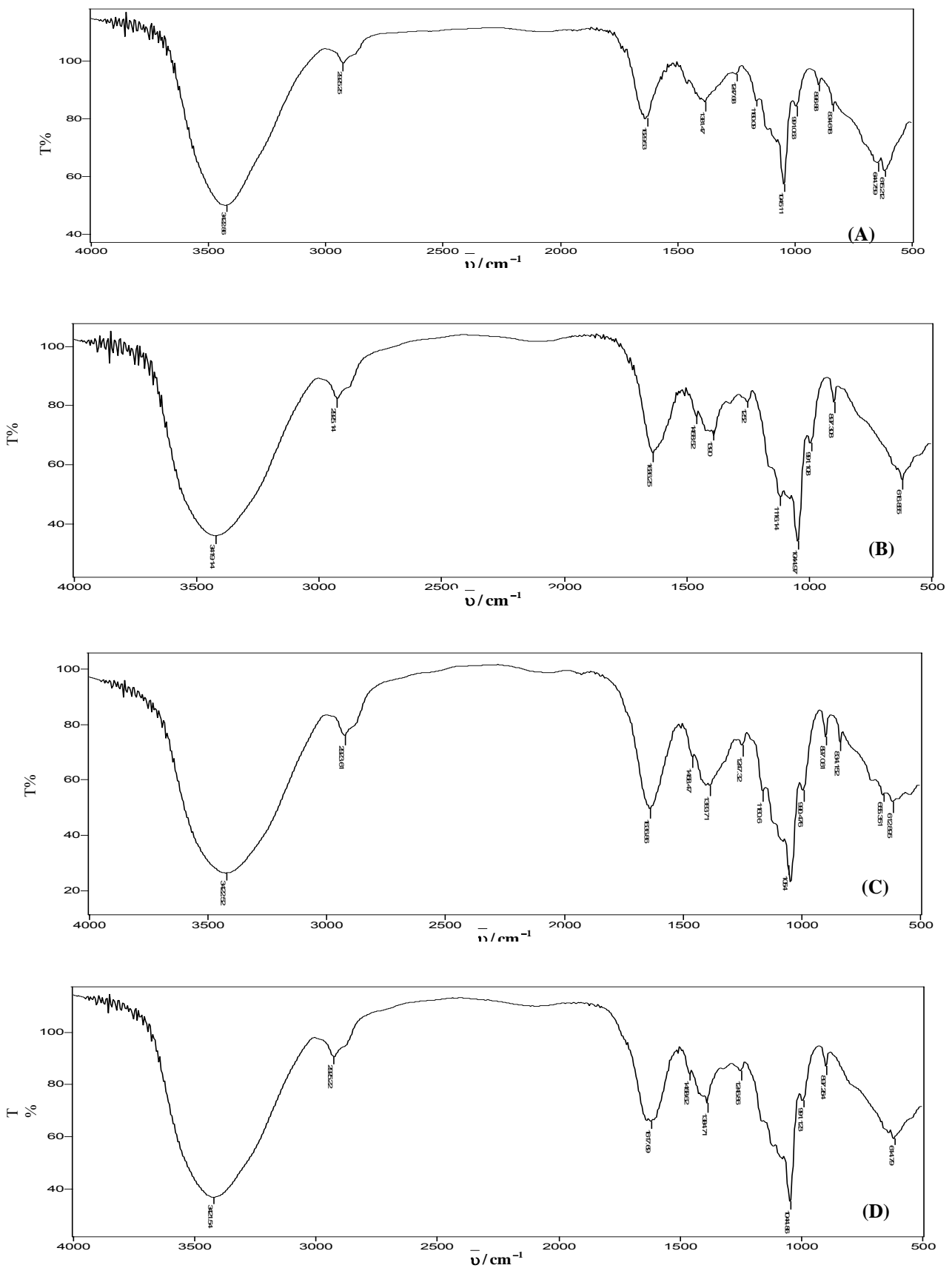
Estágio	Massa dos Extratos Aquosos (mg)	Média (mg)
D final Suzano S/R A	2,7	4,1
D final Suzano S/R B	5,5	
D final Suzano R A	2,6	3,05
D final Suzano R B	3,5	
Rauma S/R A	1,7	1,7
Rauma S/R B		
Rauma R A	3,2	2,25
Rauma R B	1,3	
D final Lab S/R A	2,4	2,1
D final Lab S/R B	1,8	
D final Lab R A	3,5	3,7
D final Lab R B	3,9	
P final Lab S/R A	2,1	2,6
P final Lab S/R B	3,1	
P final Lab R A	2,5	1,95
P final Lab R B	1,4	

### 2. Análise por Espectroscopia no Infravermelho – IV

Os extratos aquosos liofilizados foram analisados através da espectroscopia no IV. Os espectros obtidos encontram-se na Figura 42. Em todos os estágios os espectros das amostras S/R e R foram idênticos. Todos

apresentaram as mesmas bandas: em torno de  $3420\text{ cm}^{-1}$ , absorção típica de estiramento OH de álcoois e/ou ácidos carboxílicos; em  $2925\text{ cm}^{-1}$ , estiramento CH de compostos alifáticos; em  $1629\text{ cm}^{-1}$ , de estiramento C=C e em  $1160$  e  $1045\text{ cm}^{-1}$  de estiramento C-O.





**Figura 42** – Espectros no IV dos extratos aquosos liofilizados para os últimos estágios de branqueamento . (A) extrato aquoso liofilizado da polpa D final da indústria, (B) extrato aquoso liofilizado da polpa RAUMA da indústria, (C) extrato aquoso liofilizado da polpa D final branqueada em laboratório, (D) extrato aquoso liofilizado da polpa P final branqueada em laboratório

A análise dos extratos aquosos no CG-EM não foi possível de ser realizada, uma vez que os extratos não se solubilizaram nos reagentes de silição.

### 3. Análise por Pirólise (Pi-CG/EM)

A pirólise é uma técnica que tem sido utilizada há décadas juntamente com o cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas e é utilizada para a análise de substâncias complexas tais como borrachas, tecidos, tintas, polímeros sintéticos e naturais, tal como a celulose (WAMPLER, 1999).

Amostras de polpas branqueadas referentes aos últimos estágios de branqueamento pelas sequências OD<sub>HT</sub>(PO)D e a polpa RAUMA da indústria Suzano, OD<sub>HT</sub>(PO)D e OD<sub>HT</sub>(PO)DP branqueadas em laboratório, foram analisadas por Pi-CG/EM e também a polpa referente ao estágio D<sub>HT</sub> (industrial), que foi o estágio de maior reversão.

Os resultados da análise de Pi-CG/EM se encontram na tabela 21.

Os compostos foram identificados pela análise dos espectros de massa do aparelho (Wiley 7) e também com dados da literatura (DEL RÍO *et al*, 2005; HERNANDO *et al*, 2004).

Os compostos derivados de celulose e/ou hemiceluloses encontrados em todas as amostras foram: ciclopent-2-en-1-ona, derivados da ciclopentenona, furfural, 5-metilfurfural, 2-(hidroximetil)furano, derivados de furanonas, derivados de glicose, 3-hidroxi-3-metil (4H)-piran-4-ona, 3-metil-2,4-(3H, 5H)-furandiona e o levoglucosano, sendo que esse último e os furfurais já foram identificados em amostras de *E. globulus* (DEL RÍO *et al*, 2005). Não se pode afirmar que esses compostos influenciam no processo de reversão de alvura, uma vez que durante a pirólise ocorrem diversas clivagens e rearranjos, caminho pelo qual muitos desses produtos podem ter sido gerados.

Cerca de 10 % da área total dos compostos identificados no cromatograma para a amostra de polpa do estágio D<sub>HT</sub> (indústria) foi de compostos aromáticos. Nas amostras de polpas referente ao estágio D final da indústria e em polpa RAUMA, esses compostos foram encontrados em quantidades próximas a 5,4 e 5,0% de área. Nas amostras branqueadas em laboratório o residual de lignina encontrados nos últimos estágios foi próximo

ao encontrado para o estágio D<sub>HT</sub>, no estágio D final 9,6% da área total e no estágio P final 9,9%.

**Tabela 21** – Constituintes químicos identificados por Pi-CG/EM nos estágios D<sub>HT</sub> (Suzano), D final (Suzano), D final e P final (branqueados em laboratório) quantificados por porcentagem de área.

TR	Compostos Identificados	% Área D <sub>HT</sub>	% Área D Suz	% Área RAUMA	% Área D Lab	% Área P LAB	Origem
3.022	But-3-en-2-ona	2.57	0	0	0	0	
4.207	Tolueno	1.77	0	0	0	0	
5.817	1-Cloro-3,3-dimetilbutano	2.00	1.07	1.13	0.77	1.33	
8.869	1-Metoxipropano	1.55	1.77	1.22	1.25	2.02	
9.070	2,3-diidro-1,4-Dioxina	0.41	0	0.16	0.00	0.32	
9.210	3-Hidroxibut-2-ona	0.42	0	0.00	0.00	0.00	
10.299	Tridec-1-eno	0.27	0	0	0	0	
10.815	Ciclopent-2-en-1-ona	1.89	2.04	1.48	1.95	2.37	C <sup>+</sup>
11.088	2-Metilciclopent-2-en-1-ona	0.76	0.83	0.61	0.79	0.98	C <sup>+</sup>
11.230	1-Hidroxibut-2-ona	1.81	1.62	1.28	2.03	2.37	
11.907	Butanodial	0.00	0.00	0.00	0.79	0.00	
12.385	Furfural	0.39	2.12	0.36	1.16	0.57	C <sup>+</sup>
12.659	Ácido acético	6.16	7.31	5.26	2.98	8.51	
12.806	Derivado de furano	0.00	0	0.00	4.84	0.00	C <sup>+</sup>
13.156	Furfural	2.15	4.12	2.66	3.25	3.05	C <sup>+</sup>
13.952	Ácido fórmico	0.86	2.23	0.83	1.31	0	
14.059	2-Acetilfuano	0.54	0.00	0.50	0.28	0.79	C <sup>+</sup>
14.412	Derivado de ciclopentanona	0.95	1.11	0.73	1.11	1.23	C <sup>+</sup>
14.582	Vinilpropionato	0.34	0.00	0.34	1.20	0.48	
14.703	Ácido propanóico	2.03	2.07	1.91	1.99	2.44	
14.868	Derivado de ciclopentenona	0.66	0.48	0.32	0.51	0.54	C <sup>+</sup>
15.505	5-Metilfurfural	0.84	0.78	1.01	1.11	1.09	C <sup>+</sup>
16.641	Ácido pentanóico	1.33	0.92	1.13	1.19	1.35	
16.775	Ácido prop-2-enóico	0.00	0.00	0.00	0.94	0.00	
16.942	Hexadec-1-eno	0.51	0.00	0.00	0.42	0.00	
17.383	2-(hidroximetil)-furanona	1.23	1.46	0.78	1.29	1.64	C <sup>+</sup>
17.671	Derivado de furanona	0.14	0.00	0.14	0.26	0.20	C <sup>+</sup>
18.470	Derivado de furanona	0.33	0.55	0.34	0.41	0.44	C <sup>+</sup>
19.177	Derivado de furanona	1.18	2.24	0.76	1.64	1.32	C <sup>+</sup>
19.307	Derivado de ciclopentanona	0.26	0.00	0.23	0.00	0.29	C <sup>+</sup>
19.433	2H-Piran-2-ona	0.18	0.00	0.18	0.00	0.24	C <sup>+</sup>
19.552	Derivado de furanona	4.58	7.21	4.06	8.67	6.12	C <sup>+</sup>
20.685	Derivado de ciclopentenona	3.11	3.71	2.39	4.36	4.07	C <sup>+</sup>
20.899	Octadec-9-eno	1.02	0.00	0.13	0.63	0.20	
21.729	Derivado de furanona	0.36	0.61	0.38	0.33	0.43	C <sup>+</sup>
21.876	3-Etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	0.64	0.00	0.29	0.63	0.67	C <sup>+</sup>

TR	Compostos Identificados	% Massa D <sub>HT</sub>	% Massa D <sub>Suz</sub>	% Massa RAUMA	% Massa D <sub>Lab</sub>	% Massa P <sub>LAB</sub>	Origem
22.924	Derivado de ciclopentenona	0.25	0.97	0.57	0.80	0.41	C*
23.157	2-Hidroxi-3-metil-(4H)-Piran-4-ona	0.36	0.00	0.43	0.59	0.43	C*
23.283	1,3-Diidroxi-5-metilbenzeno	0.24	0.00	0.35	0.43	0.34	L*
23.387	Derivado de furano	0.27	2.29	0.30	0.46	0.36	
23.788	Fenol	2.09	0.00	1.75	2.79	2.77	L*
23.976	Indan-1-ona	0.24	0.00	0.17	0.00	0.27	?
24.477	Octadec-1-eno	0.22	0.00	0.00	0.20	0.00	
24.927	2-Etilfenol	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	L*
25.245	<i>m</i> -Cresol	0.65	1.44	0.54	0.82	0.92	L*
27.283	3-Metil-2,4(3H,5H)-Furandiona	0.51	1.63	0.60	1.49	0.70	C*
27.768	Hidrocarboneto	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	
29.821	Ácido graxo	0.91	0.00	0.00	0.49	0.00	
30.638	Ácido benzóico	0.42	0.00	0.26	0.54	0.39	L*
30.813	Hidrocarboneto	0.17	0.00	0.35	0.00	0.00	
31.575	Derivado de glicose	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	C*
31.681	5-Hidroxi-2-furaldeído	1.38	3.31	2.22	2.79	2.27	C*
32.800	Hidrocarboneto	0.44	0.00	0.00	0.59	0.82	
33.956	3-Metilbenzeno-1,2-diol (metilcatecol)	0.87	0.63	0.71	1.18	0.00	L*
34.303	Ácido tetradecanóico	0.85	0.00	0.00	0.85	0.00	
34.422	Benzeno-1,2-diol (pirocatecol)	3.32	3.36	2.23	4.24	4.67	L*
35.457	4-Metilbenzeno-1,2-diol (metilcatecol)	0.81	0.00	0.48	0.89	0.95	L*
35.638	4-Hidroxibenzaldeído	0.50	0.00	0.00	0.60	0.55	L*
35.849	Ácido pentadecanóico	0.51	0.00	0.00	0.51	0.00	
37.277	Derivado de glicose	1.33	2.31	2.04	2.19	1.62	C*
37.712	Ácido hexadecanóico	1.96	0.00	0.00	2.10	0.00	
38.428	Ácido hexadec-9-enóico	0.56	0.00	0.00	1.26	0.00	
39.818	2-Metilbenzeno-1,4-diol	0.50	0.00	0.00	0.00	0.72	L*
40.493	Benzeno-1,4-diol (hidroquinona)	0.86	0.00	0.52	0.81	1.19	L*
51.942	1,6-Anidro-β-D-glicopiranosose (levoglucosano)	15.56	27.08	42.20	1.83	14.94	C*
	Total identificados	80.19	87.29	86.68	77.06	79.91	
	Total não identificados (NI)	19.81	12.71	13.32	22.94	20.09	
	Total	100.00	100.00	100.00	100	100	
	Derivados da Lignina	10.47	5.43	5.09	9.61	9.93	

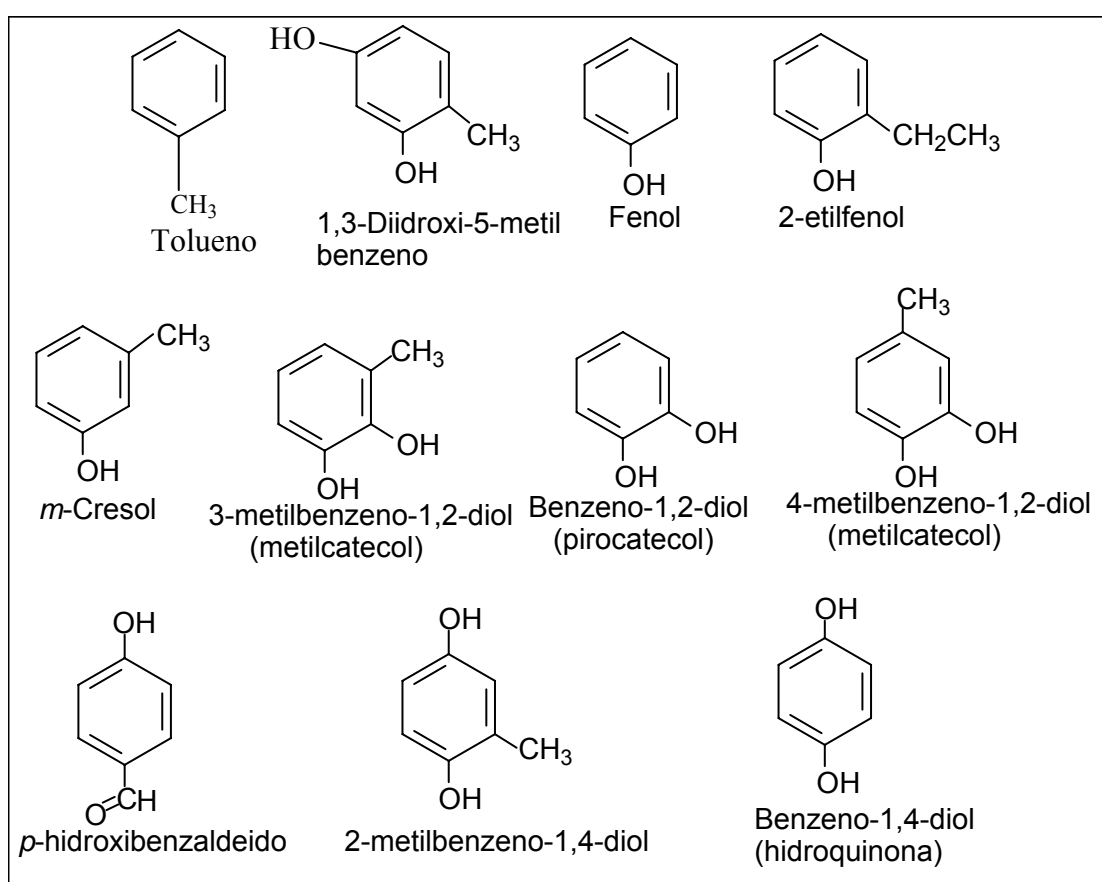
\*C = Carboidratos

\*L = Lignina

Esse compostos aromáticos identificados podem ser fragmentos de lignina e/ou provenientes de extrativos da madeira, que mesmo tendo passado por vários estágios de branqueamento se mantiveram na polpa em forma de residual. Muitos estudos têm sido feitos na tentativa de descobrir se durante a

polpação kraft fragmentos de lignina podem ser ligados aos carboidratos formando os chamados complexos lignina-carboidratos, sendo essa uma das possíveis origens desses compostos (ALEXELSSON *et al.*, 2005).

Os compostos aromáticos encontrados foram: o tolueno (só na amostra do estágio D<sub>HT</sub>), 1,3-diidroxi-5-metilbenzeno, fenol, 2-etilfenol, *m*-cresol, 3-metilbenzeno-1,2-diol, benzeno-1,2-diol, 4-metilbenzeno-1,2-diol, *p*-hidroxibenzaldeído, 2-metilbenzeno-1,4-diol, benzeno-1,4-diol. As estruturas desses compostos se apresentam na Figura 43 abaixo.



**Figura 43** – Principais compostos aromáticos encontrados nos últimos estágios de branqueamento.

Esses fragmentos oriundos da lignina e/ou de extrativos da madeira encontrados nos últimos estágios de branqueamento possivelmente contribuem no processo de reversão de alvura.

## 5. RESUMO E CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizado o estudo da composição química de polpas de celulose kraft branqueadas, empregando-se a seqüência de branqueamento OD<sub>HT</sub>(PO)D, utilizada na indústria. Paralelamente, foi realizado em laboratório o branqueamento da polpa pré-O<sub>2</sub>, fornecida pela mesma indústria, utilizando-se as seqüências OD<sub>HT</sub>(PO)D e OD<sub>HT</sub>(PO)DP. Foi realizada a avaliação da influência da seqüência de branqueamento realizado na indústria, e em laboratório, sobre o processo de reversão de alvura. A avaliação da composição química das polpas foi realizada antes e após o teste de reversão de alvura a seco, utilizando-se amostras de polpas obtidas após cada estágio de branqueamento na indústria, e de polpas branqueadas em laboratório. Também foi feita a análise da água, utilizada na mesma indústria, para diluir a polpa branqueada que passa pela secagem na máquina RAUMA antes de seguir para a comercialização. Essa análise teve como objetivo correlacionar a composição química da água com a contaminação da polpa.

As análises foram realizadas mediante a utilização das espectroscopias no UV-visível, infravermelho (IV) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). As quantidades de reagentes empregadas em cada estágio do branqueamento foram estabelecidas de modo a se obter alvura final de 88% ISO, que corresponde à alvura da polpa industrial.

Os espectros no IV obtidos para os extratos das polpas revertidas e não revertidas mostraram, em quase todos os estágios, a presença de ácidos carboxílicos, álcoois e compostos alifáticos.

A análise por CG-EM dos extratos das polpas revertidas e não revertidas possibilitou a identificação de hidrocarbonetos, ácidos graxos, ácidos carboxílicos de baixa massa molecular, álcoois, esteróides, carboidratos e compostos furânicos. Observou-se maior teor de compostos furânicos, carboidratos e derivados em grande parte dos extratos das polpas revertidas. Devido à grande instabilidade e facilidade de polimerização de compostos furânicos, acredita-se que os mesmos possam originar compostos responsáveis pelo amarelecimento da polpa branqueada (RICE e DYER, 1975). Ácidos carboxílicos de baixa massa molecular, tal como o ácido butanodióico, foram encontrados em maior quantidade nas polpas revertidas, o

que está de acordo com dados da literatura (GELLERSTEDT e DAHLMAN, 2003).

Embora a correlação do teor de ácidos hexenurônicos com a reversão de alvura seja bastante relatada na literatura, os resultados obtidos neste trabalho são conflitantes, pois para uma baixa reversão de alvura (NCP = 0,49) encontrou-se alto teor de ácidos hexenurônicos (11,6 mmol/kg).

A análise da água branca mostrou a presença de ácidos carboxílicos, álcoois e silicone, evidenciados nos espectros no IV obtidos para os extratos em diclorometano e acetato de etila. A análise por CG-EM dos extratos da água branca levou à identificação de ácidos graxos, álcoois, e esteróides que foram também encontrados na polpa obtida no estágio D final da indústria e na polpa após secagem na máquina RAUMA. Porém, alguns compostos identificados na água branca não foram identificados nas polpas branqueadas revertidas e não revertidas. Assim, a reutilização da água branca não é, a princípio, fonte de contaminação para a polpa de celulose na indústria.

O branqueamento em laboratório com seqüência OD<sub>HT</sub>(PO)DP foi realizado com menor consumo de reagentes, em relação à OD<sub>HT</sub>(PO)D. Os resultados das análises no IV e CG-EM para todos os estágios da seqüência em que utilizou-se a polpa resultante do estágio P final foram muito semelhantes, àqueles obtidos pelas duas seqüências com D final já relatados.

As polpas obtidas nos últimos estágios de branqueamento foram submetidas à extração com água. A análise no IV dos extratos aquosos liofilizados mostrou a presença de álcoois, ácidos carboxílicos, compostos alifáticos e compostos insaturados.

Amostras de polpas do estágio D<sub>HT</sub> e D final (realizado na indústria) e dos estágios finais D e P das seqüências realizadas em laboratório, foram analisadas pela técnica Pi-CG/EM, objetivando-se identificar compostos que não foram extraídos com os solventes empregados. Foram identificados derivados de celulose e/ou hemiceluloses em todas as amostras, porém não se pode afirmar que tais compostos influenciam no processo de reversão de alvura, uma vez que durante a pirólise ocorrem diversas clivagens e rearranjos, caminho pelo qual muitos desses compostos podem ter sido gerados. Compostos aromáticos, que podem ser oriundos de fragmentos de lignina e/ou de extrativos da madeira persistente ao longo do branqueamento, foram identificados. Os principais compostos aromáticos encontrados foram: tolueno

(somente na polpa do estágio D<sub>HT</sub>), 1,3-diidroxi-5-metilbenzeno, fenol, 2-etilfenol, *m*-cresol, 3-metilbenzeno-1,2-diol, benzeno-1,2-diol, 4-metilbenzeno-1,2-diol, *p*-hidroxibenzaldeído, 2-metilbenzeno-1,4-diol, benzeno-1,4-diol.

O processo de reversão de alvura é bastante complexo, em função de uma série de variáveis. Portanto, novos estudos devem ser realizados de modo a se estabelecer as verdadeiras causas da reversão.



## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, J. R. and AMINI, B. In: Pulp Bleaching – Principle and Practices, 1996, p. 411-442. Editors C. W. Dence and D.W. Reeve, Tappi Press, Atlanta, USA.

AXELSSON, P.; BERGGREN, R.; BERTHOLD; LINDSTRÖM. Molecular Mass Distributions of Lignin and Lignin-Carbohydrate Complexes in Birch Kraft Pulps: Changes Caused by the Conditions in the Cook and their Relation to Unbleached Pulp Brightness and Bleachability. *Journal of Pulp and Paper Science*: v. 31 (1), 2005.

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

BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V.; TENKANEN, M.; VIKARI, L., and VUORINEN, T. Tappi Journal 78 (11): 125, 1995.

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

CHIRAT, C.; DE LA CHAPPELLE, V.; GARNIER, N.; MARY, G. Proc. CTP Forum. Associate Members, 2,11-12 February, Grenoble, 1997.

COLODETTE, J. L.; EIRAS, K. M. M., OLIVEIRA, R.; VENTORIM, Sustainable Development for the Pulp and Paper Industry, *G. 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<sub>2</sub> de Eucaliptos ssp, 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, Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, *Anais*, Viçosa, 2003.

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.

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

DE LA CHAPELLE, V.; CHIRAT, C.; GARNIER, N.; MARY, G. Proc. CTP Forum. Associate Members, 4, 11-12 Feb, Grenoble, 1999.

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

DEL RÍO, J. C.; GUTIÉRREZ, A.; GONZÁLEZ-VILA, F. J.; MARTÍN, F.; ROMERO, J. Characterization of organic deposits produced in the kraft pulping of *Eucalyptus globulus* wood. *Journal of Chromatography A*, v. 823, p. 457-465, 1998.

DEL RÍO, J. C.; 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. C.; GUTIÉRREZ, A.; HERNANDO, M.; LANDÍN, P.; ROMERO, J.; MARTÍNEZ, A. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS. *Journal Analytical Applied Pyrolysis* (2005).

EIRAS, K. M. M. COLODETTE, J. L. Influence of  $D_{HT}$  Operating Conditions on Bleachability Pulp Chemistry and Filtrate Chemistry. *7<sup>TH</sup> Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components, (9) 2-5, 2001, BH – MG, Brazil.*

EIRAS, K. M.M. and COLODETTE, J. L. Causas Principais da Instabilidade de Alvura de Polpas Kraft de Eucalipto. *Cóloquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, Anais, Viçosa, 2003, pp. 328-343.*

EKMAN, R., HOLMBOM, B. The Chemistry of Wood Resin. In: *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*. E.L. Back e L.H. Allen (Eds.), Tappi Press, Atlanta, USA, p. 37-76, 2000.

FORSSKÅHL, I.; POPOFF, T.; THEANDER, O. *Carboh. Res.* 48 (1): 13, 1976.

FORSSKÅHL, I.; TYLLI, H.; HORTLIING, B.& OLKKONEN, C. Heat and light induced chromophore changes in xylan fractions from birch. In: *International Pulp Bleaching Conference Proceedings*. Jyväskylä, vol.2 p. 569, 1998.

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

FORSSKÅHL, I.; TYLLI, H.; OLKKONEN, C., *Journal Pulp Paper Science*, v. 26, n. 7, p. 245, 2000.

FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A.J. D.; PASCOAL NETO, C. Identification of new hydroxy fatty acids and ferulic esters in the wood of *Eucalyptus globulus*. *Holzfoschung*. V. 56, n.2, p. 143-149, 2002.

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

GELLERSTEDT, G.; Li, J.; SVASTYANOVA, O. Proc. Eucepa Conference. Sustainable Development for the pulp and paper industry, 28, Lisboa, 2-4 Abril. Tecnicelpa, Tomar, Portugal. p. 58-64, 2003.

GIANQIANG, H.; ZENG, Z.; e JIAKUI, L. Proc: International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, 11, Nice, CPPA, p. 413-416, 2001.

GIERER, J. The Chemistry of Deslignification. *Holzforschung* 36(2) 55-64, 1982.

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 of Analytical and Applied Pyrolysis* 40-41 (1997), p. 501-510.

GRACE, T. M., MALCIM, E. W. Pulp and Paper Manufacture. Alkaline Pulping, Vol.5 Instituto of Paper Chemistry Appleton, WI, U.S.A, 1989

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

GULLICHSEN, J., SODERHELM, L. *Paperi ja Puu*, 1, p, 34-37, 1984.

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.

HENRICSON, K. *Paperi ja Püü*, 79(8):546-550, 1997.

HERNANDO, M., LANDÍN, P., TROVAL, G., ROMERO, J. Predicción del rendimiento en cocción de maderas de eucalipto mediante técnicas analíticas: Py-GC/MS y FT-NIR. CIADICYC PyGCMS y FT-NIR, 2004.

JÄÄSKELÄINEM, A. S.; SAARIAHO, A. M.; MATOUSEK, P.; PARKER, A. W.; TOWRIE, M.; VUORINEM, T. Characterization of Residual Lignin Structures by UV Resonance Raman Spectroscopy and the Possibilities of Raman Spectroscopy in the Visible Region With Kerr-gated Fluorescence Rejection. ISWPC, Madison, WI, proceedings, 2003, p. 139-142.

JANSON, J. and FORSSKÅHI, I. "Influence of Metal Ions and Complexing Agents on the Colour-Stability of Lignin-Rich Pulps". TAPPI International Wood and Pulping Chemistry Symposium Notes, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 603, 1989.

KUBES, G. J. and VAN HEININGEN, A. R. P. Reduction of the Formation of Organically Bound Chlorine During  $\text{ClO}_2$  Bleaching. *Journal of Pulp and Paper Science*, vol.20, (4), p.103-106, 1994.

LACORTE, S.; LATORRE, A.; BARCELÓ, D.; MALMQVIST, A.; WELANDER, T. Organic compounds in paper-mill process water and effluents, *Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, n. 10, p.725-736, 2003.

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

LANÇAS, F. M. *Cromatografia em Fase Gasosa*. São Carlos: Acta, 1993, 254 p.

LEWIN, O. Bleaching, Aging and Alkaline Yellowing of Cellulose. International Wood and Pulping Chemistry Symposium Notes. Vol. 1. EUCEPA, Paris, France, p.345.

MATEO, C.; CHIRAT, C.; LACHENAL, D.; SAARIAHO, A. M.; VUORINEN, T. What are the chromophores left at the end of a bleaching process? 7<sup>TH</sup>

European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Turku, Finland, August 26-29, 2002, p. 91-94.

MATEO, C.; AIT-QUARET, R.; CHIRAT, C.; JEUNET, A.; LACHENAL, D. Proc. International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, 11, Nice, CPPA, p. 453-457, 2003.

MCLELLAN, F.; COLODETTE, J. L.; FAIRBANK, M. G.; WHITING, P. *J. Pulp Paper Sci*, 16 (6), p. 173-179, 1990.

MERRIT, C. Jr, MCEWEN, C. N. (Eds.) Mass Spectrometry. Part B. Marcell Dekker, Inc., New York, 1980.

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.

POPOFF, T., THEANDER, O. *Acta Chem. Scand. Ser. B*, 30 (5): 397, 1976.

PRYKE, BY D. C.; WINTER, P.; BOUREE, G.R.; MICKOWSKI, C. The impact of chlorine dioxide delignification on pulp manufacture and effluent characteristics at grande prairie, AB. *Journal Pulp & Canada*, vol. 95, (6), p. 40-46, 1994.

RAPSON, W.H., HAKIN, K.A. *Pulp & Paper Mag. Can.*, 58(8): 151, 1957.

RAPSON, W.H, SPINNER, I.H. In: The bleaching of Pulp. p. 357-391, R.P Singh, Tappi Press, Atlanta, USA, 1979.

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

RODRIGUES, J.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H. Influence of tree eccentric growth on syringyl/guaiacyl ratio in *Eucalyptus globulus* wood lignin assessed by

analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59, p. 481-489, 2001.

SANTOS, C. A., MANFREDI, V. Avaliação de Seqüências de Branqueamento ECF e TCF com Ozônio e Peróxido de Hidrogênio na Bahia Sul Celulose. *O Papel*, (4), p. 71-81, 2000.

SAVOIE, M., TESSIER, P. Brightness reversion during bleaching and its impact on bleach plant control. *Pulp and Paper Can.*, 102(10): T282, 2001.

SIQUEIRA, J. L. D. e SILVA, L. L. Branqueamento de polpa kraft de eucalipto - O papel do peróxido de hidrogênio. Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, *Anais*, Viçosa, 2003.

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

SILVESTRE, A. J. D.; PASCOAL NETO, C.; EVTUGUIN, D. V.; DUARTE, A. C.; CAVALHEIRO, J. A. S.; FURTADO, F. P. Chemical Composition of *Pitch* Deposits from na ECF *Eucalyptus globulus* Bleached Kraft Pulp Mill: Its Relationship with Wood Extractives and Additives in Process Streams. *Appita J.* 52 (5), 375-382, 1999.

SILVESTRE, A. J. D.; FREIRE, C. S. R.; PASCOAL NETO, C. *Eucalyptus globulus* wood extractives: composition and fate during pulping and bleaching. 7<sup>TH</sup> Brazilian Symposium, On the Chemistry of Lignins and Other wood Components, 2001: 69-76.

SILTALA, M.; WINBERG, K.; ALENIUS, M.; HENRICSON, K.; LÖNNBERG, B.; KESKINEN, N. Mill Scale Application for Selective Hydrolysis of HexA groups in TCF Bleaching of Kraft Pulp. Proceedings, International Pulp Bleaching Conference, Helsinki, Finland, 1998, pp 279-287.

SJOSTROM, E., ERIKSSON, E. *Tappi J.*, 511, 16-19, 1968

SJOSTROM, E., ALÉN, R. Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking. Springer, 1998.

SMIT, D. Paper Southern África, 8, p. 34-39, 1993.

SUESS, H. S., FILHO, C. L. Progressos Obtidos no Branqueamento para se atingir Alta Alvura com Baixa Reversão. Revista O Papel (2), p.59-67, 2005.

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

THEANDER, O. Non-Enzymatic Conversion of Carbohydrates to Phenols and Enones, 1987, 4<sup>th</sup> International Wood and Pulping Chemistry Symposium Notes, vol. 2, EUCEPA, Paris, France, p.287.

THEANDER, O., NELSON, D.A. Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry 46 (R.S. Tipson and D. Horton, Eds.), Academic Press, New York, 1988, pp. 273-326.

TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V.; TENKANEN, M.; BUCHERT, J.; HAUSALO, T.; DRAKENBERG, T. and VUORINEN, T. Characterization of 4-deoxy- $\beta$ -L-threo-hex-4-enopyranosyluronic Acid Attached Xilan in Pine Kraft Pulp and Pulping Liquor by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy, In: Carbohydrate Research, 272:55-71 (1995).

TELEMAN, A.; HAUSALO, T.; TENKANEN, M. and VUORINEN, T. Identification of the acidic degradation products of hexenuronic acid and characterisation of hexenuronic acid-substituted xylooligosaccharides by NMR spectroscopy. Carbohydrate Research, 280:197 (1996).

VALENÇA, A. C. V , MATTOS, R. L. G. A década de 90: mercado de celulose. Rio de Janeiro: BNDES, abril de 2001.( [www.bndes.com.br](http://www.bndes.com.br))

VENDEN HEUVEL, W. J.A. *J.Cromatogr.*, 27, 85, 1967



VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMEN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTROM, P. J. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF bleaching of kraft pulps. *Pulp Paper Sci*, 25(5):155-162, 1999.

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

## APÊNDICES

### Apêndice A – Espectros no infravermelho (IV) das amostras da indústria Suzano

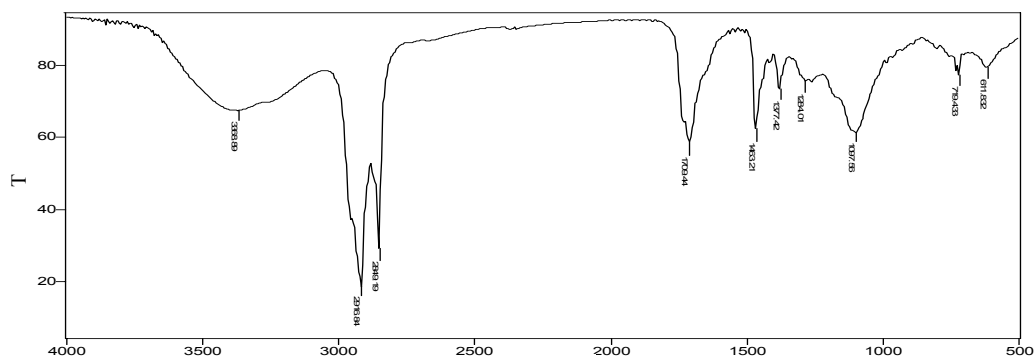


Figura 1A - Espectro no IV da amostra D<sub>HT</sub> Suz R (DCM)

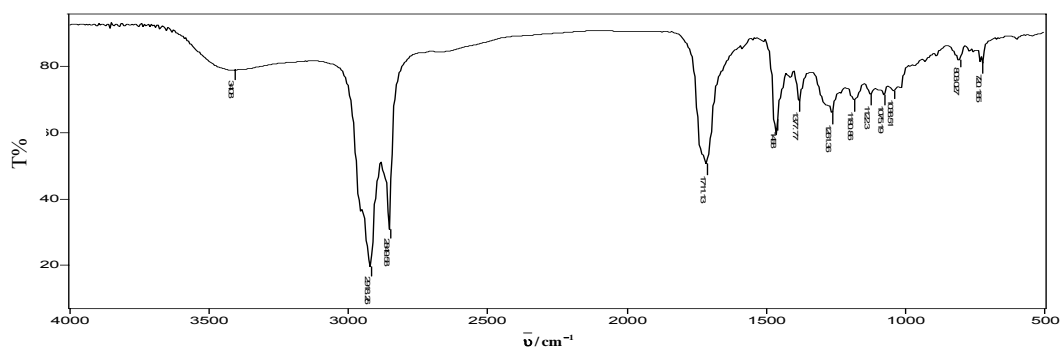


Figura 2A - Espectro no IV da amostra D final Suz S/R (DCM)

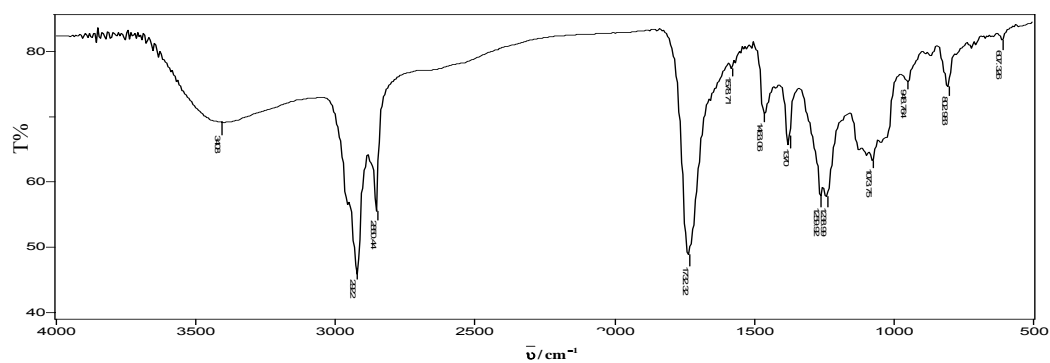
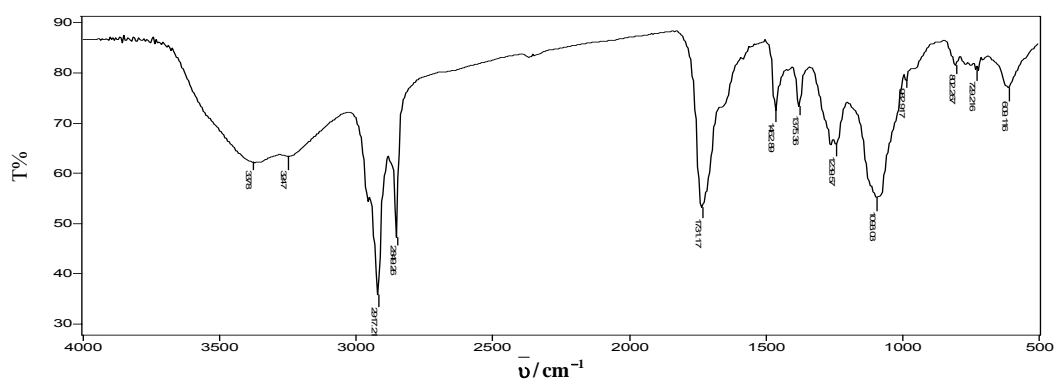
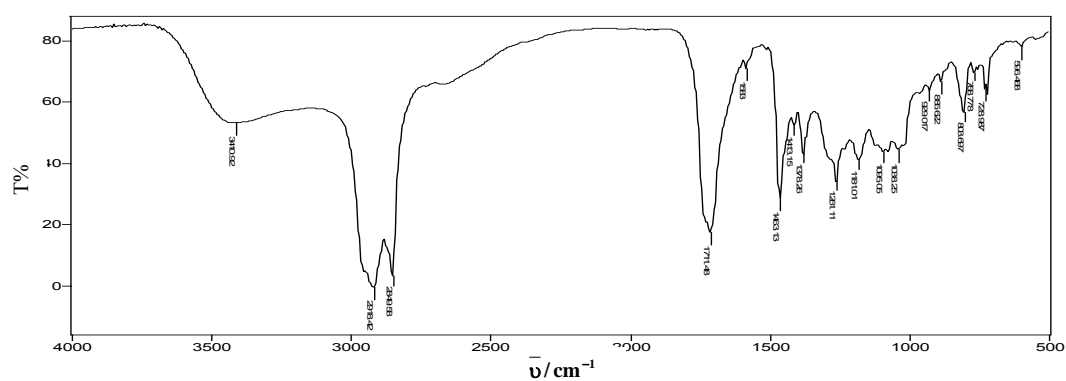


Figura 3A - Espectro no IV da amostra D final Suz S/R (AcOEt)

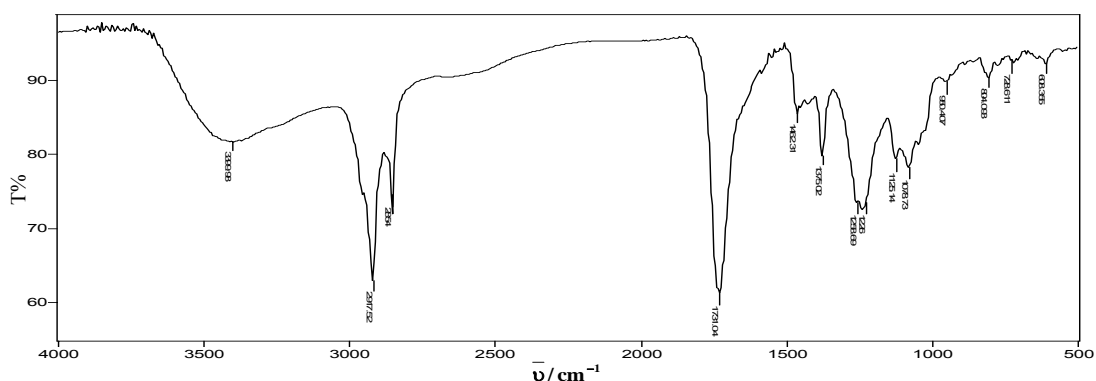
**Apêndice A – Espectros no infravermelho (IV) das amostras da indústria Suzano (Continuação)**



**Figura 4A - Espectro no IV da amostra Rauma Suz S/R (DCM)**

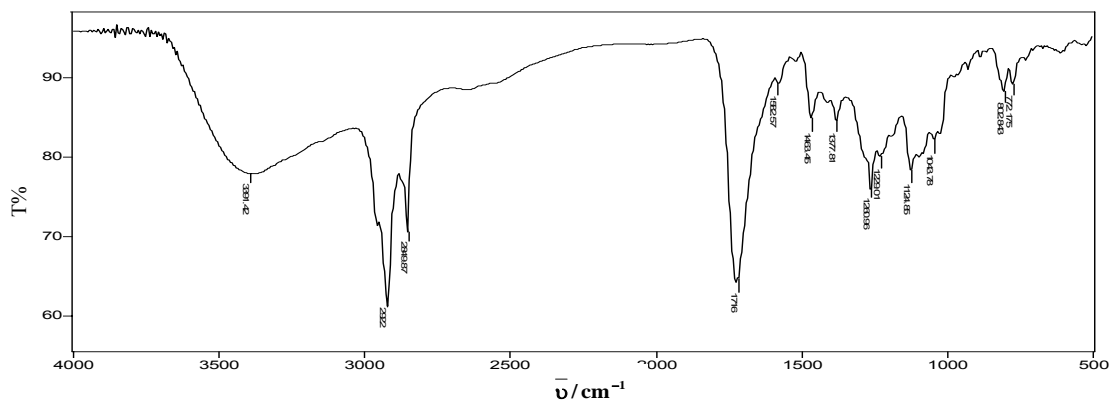


**Figura 5A - Espectro no IV da amostra Rauma Suz R (DCM)**



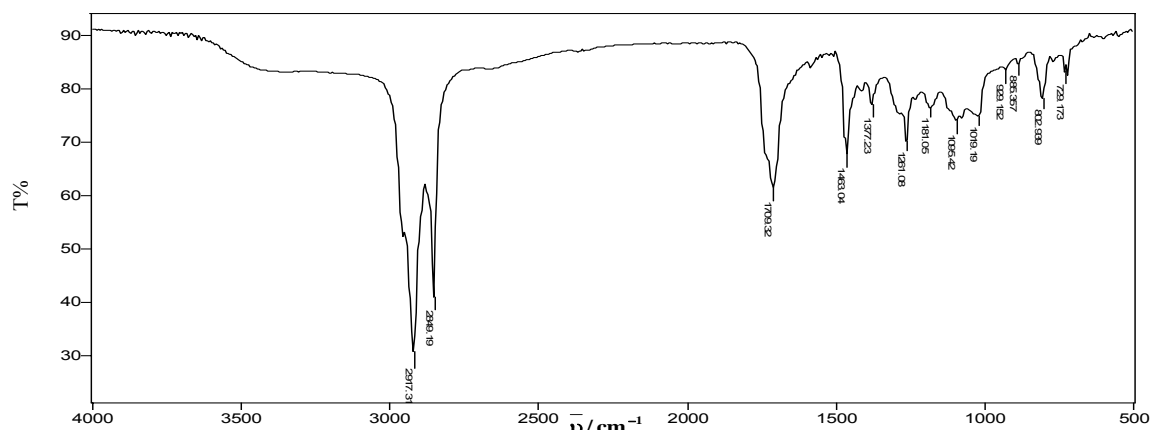
**Figura 6A - Espectro no IV da amostra Rauma Suz S/R (AcOEt)**

**Apêndice A – Espectros no infravermelho (IV) das amostras da indústria Suzano (Continuação)**

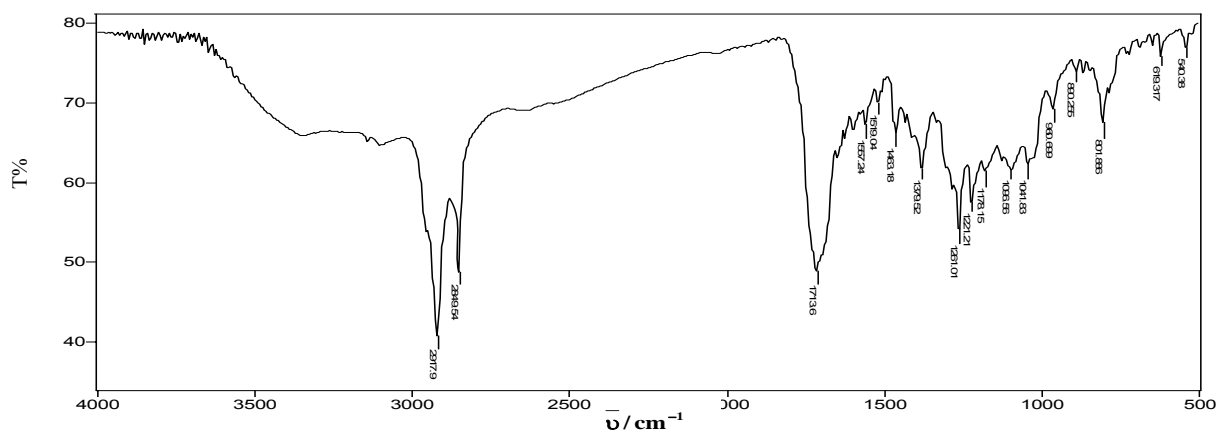


**Figura 7A - Espectro no IV da amostra Rauma Suz R (AcOEt)**

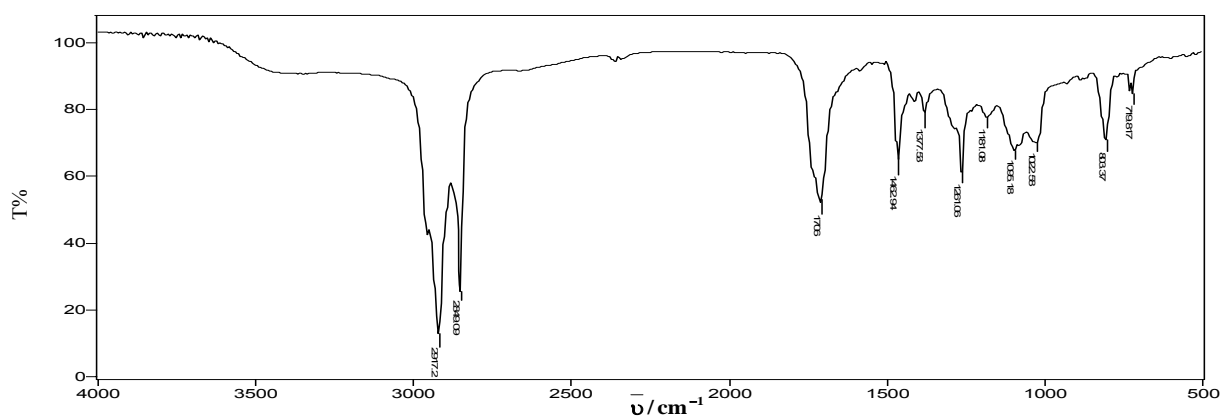
**Apêndice B – Espectros no infravermelho (IV) das amostras branqueadas em laboratório pela sequência com D final.**



**Figura 1B - Espectro no IV da amostra (PO)1 Lab R (DCM)**

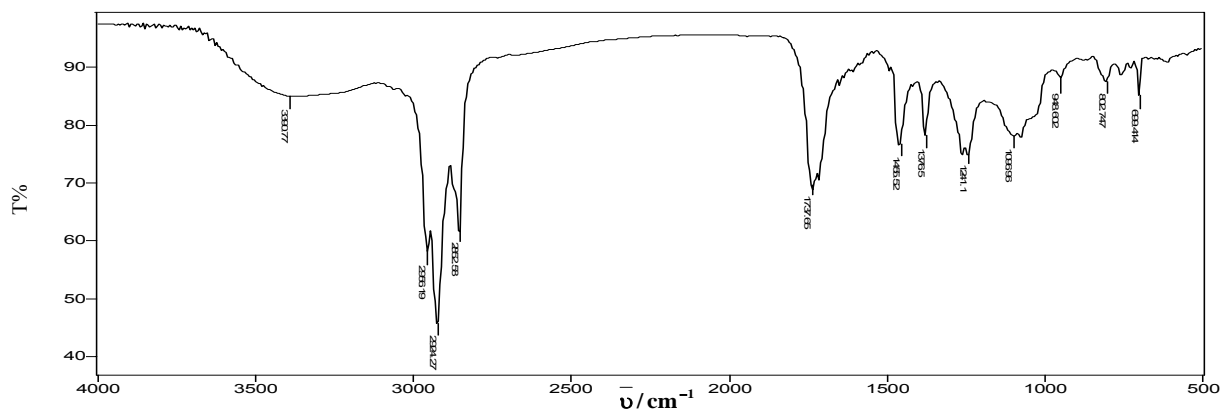


**Figura 2B - Espectro no IV da amostra (PO)1 Lab R (AcOEt)**



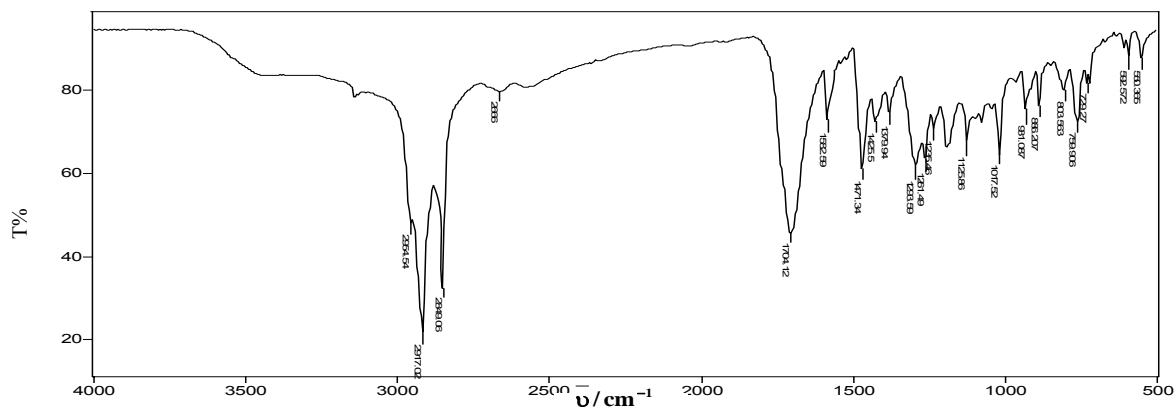
**Figura 3B - Espectro no IV da amostra D1 Lab R (DCM)**

**Apêndice B** – Espectros no infravermelho (IV) das amostras branqueadas em laboratório pela sequência com D final (Continuação).

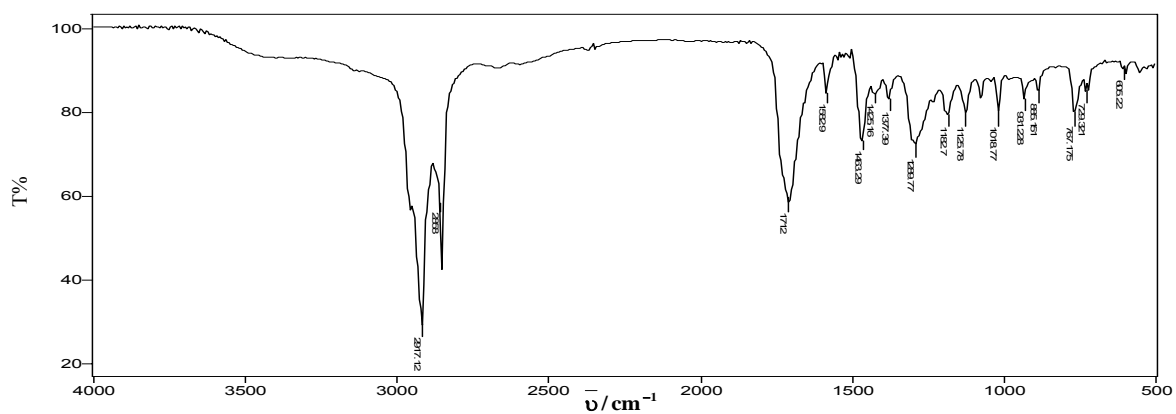


**Figura 4B** - Espectro no IV da amostra D1 Lab R (AcOEt)

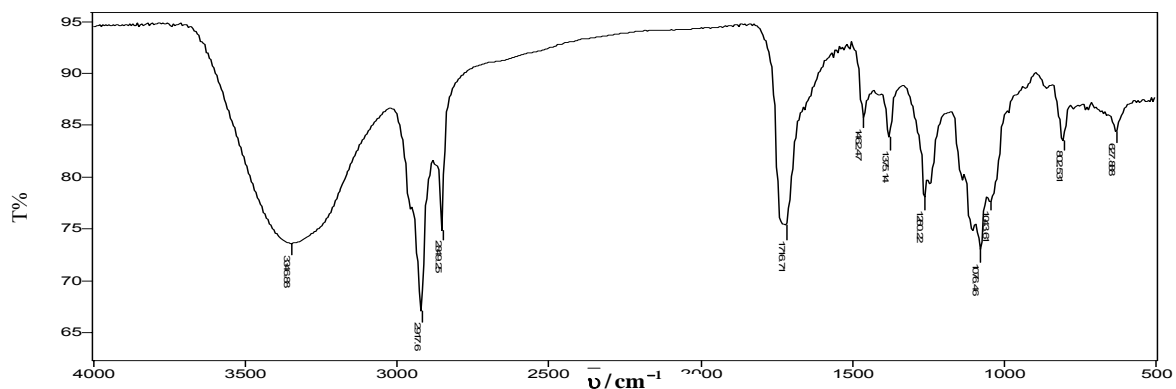
**Apêndice C – Espectros no infravermelho (IV) das amostras branqueadas em laboratório pela sequência com P final.**



**Figura 1C – Espectro no IV da amostra (PO)2 R (DCM)**

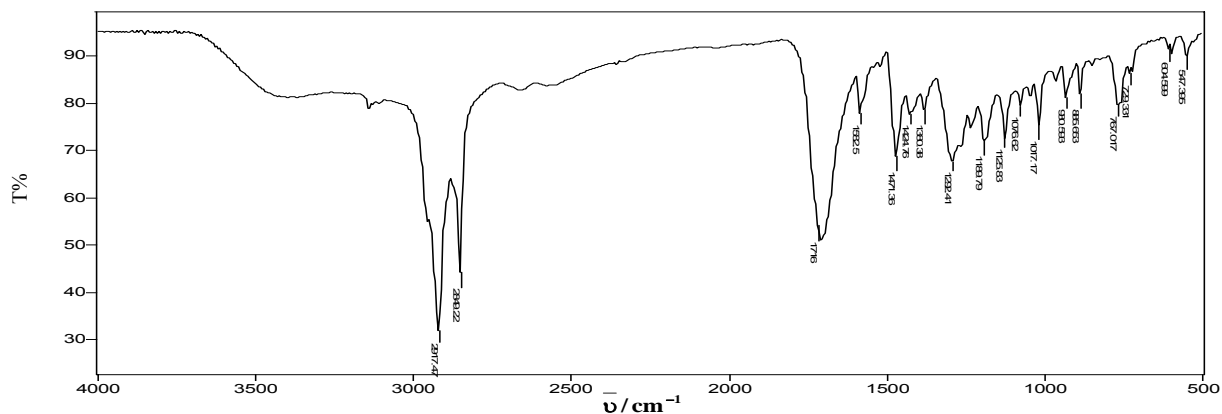


**Figura 2C – Espectro no IV da amostra D2 R (DCM)**

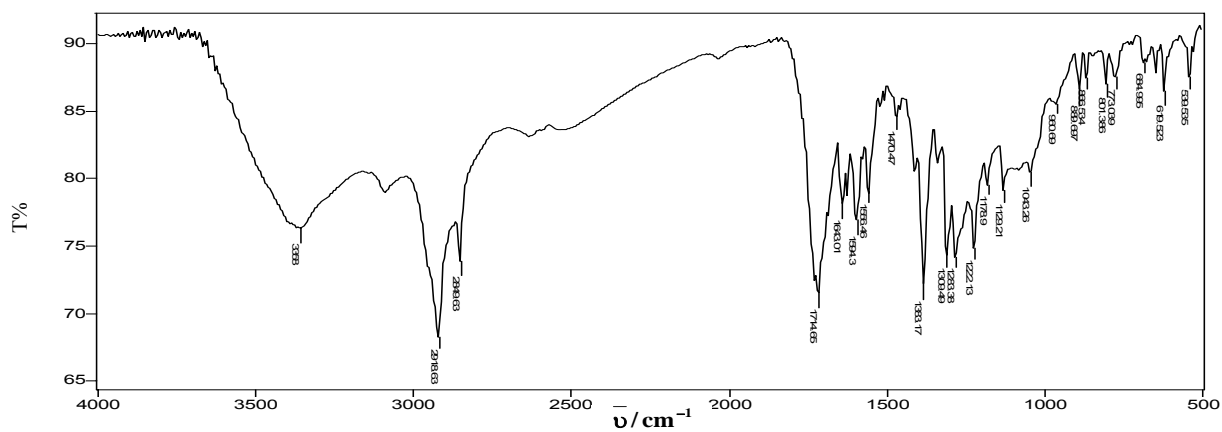


**Figura 3C – Espectro no IV da amostra D2 R (AcOEt)**

**Apêndice C – Espectros no infravermelho (IV) das amostras branqueadas em laboratório pela sequência com P final (Continuação).**



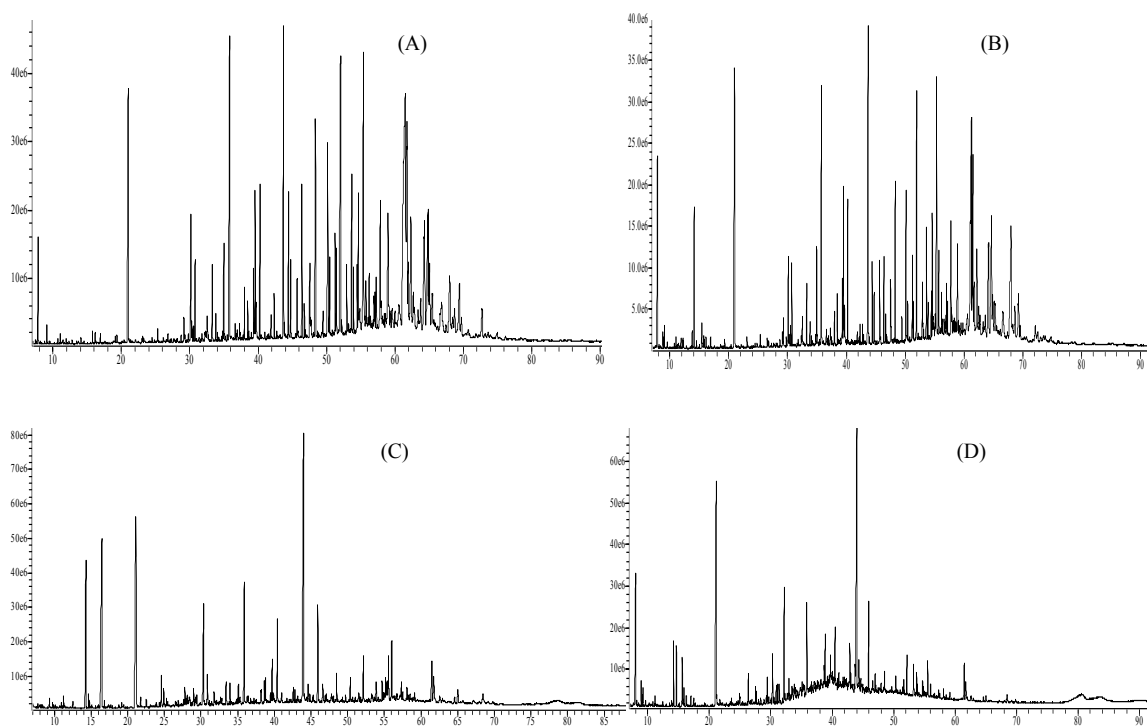
**Figura 4C – Espectro no IV da amostra P final R (DCM)**



**Figura 5C – Espectro no IV da amostra P final R (AcOEt)**

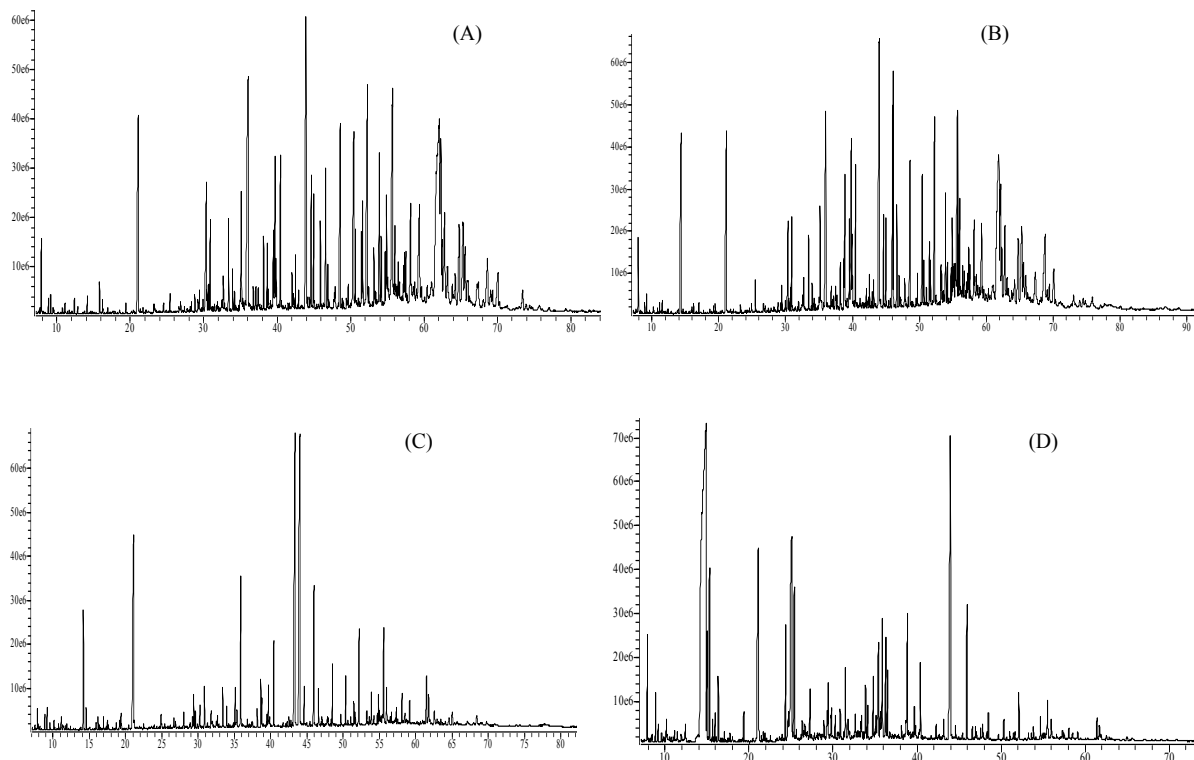


**Apêndice D – Cromatogramas obtidos pela Análise por CG-EM do Estágio D<sub>HT</sub> Suzano.**



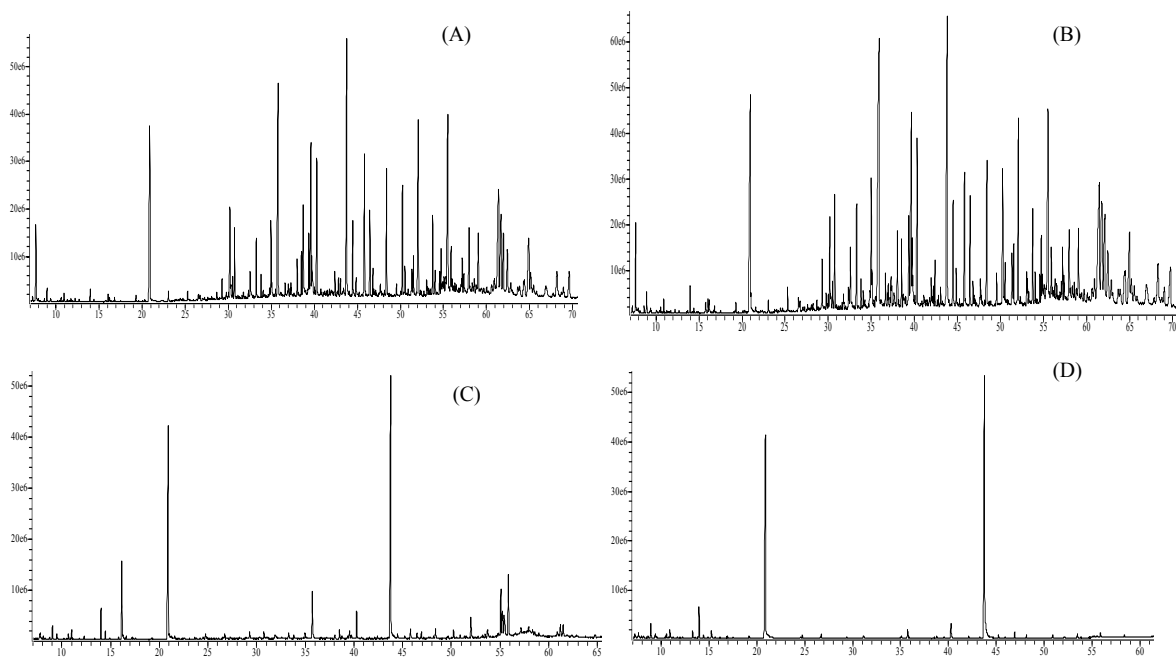
**Figura 1D – Cromatogramas das amostras D<sub>HT</sub> Suz S/R DCM (A), R DCM (B) e AcOEt S/R (C) e R (D)**

**Apêndice E – Cromatogramas obtidos pela Análise por CG-EM do Estágio PO Suzano.**



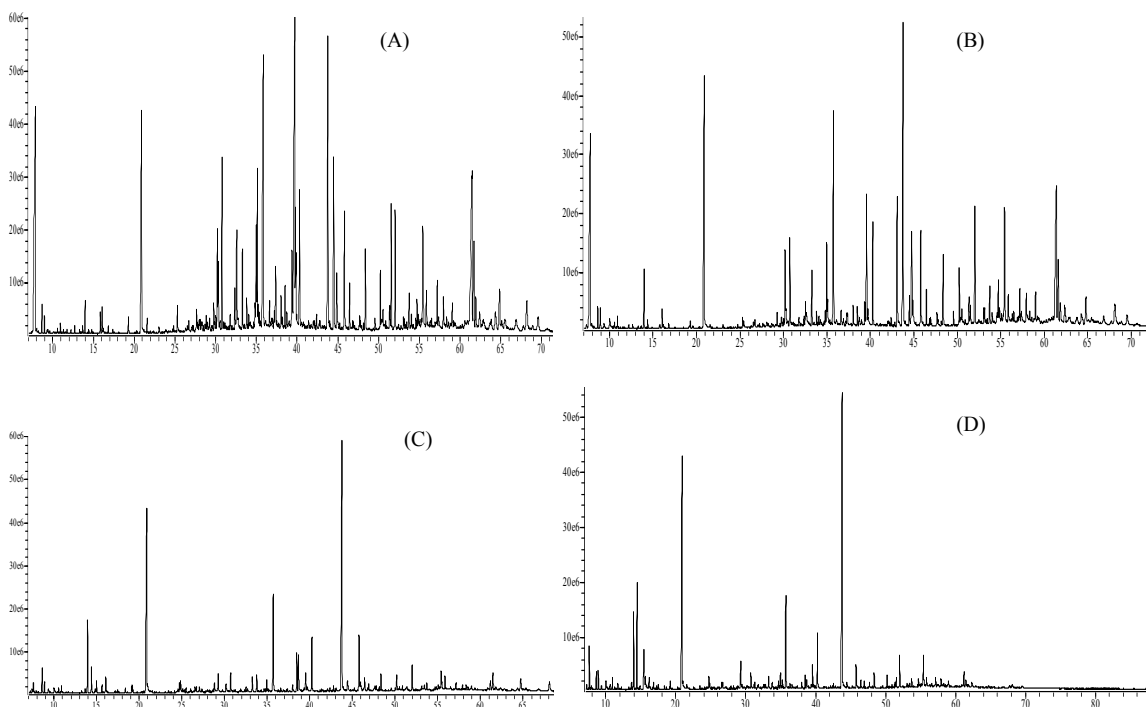
**Figura 1E – Cromatogramas das amostras PO Suz S/R DCM (A), R DCM (B) e AcOEt S/R (C) e R (D).**

**Apêndice F – Cromatogramas obtidos pela Análise por CG-EM das Amostras RAUMA Suzano.**



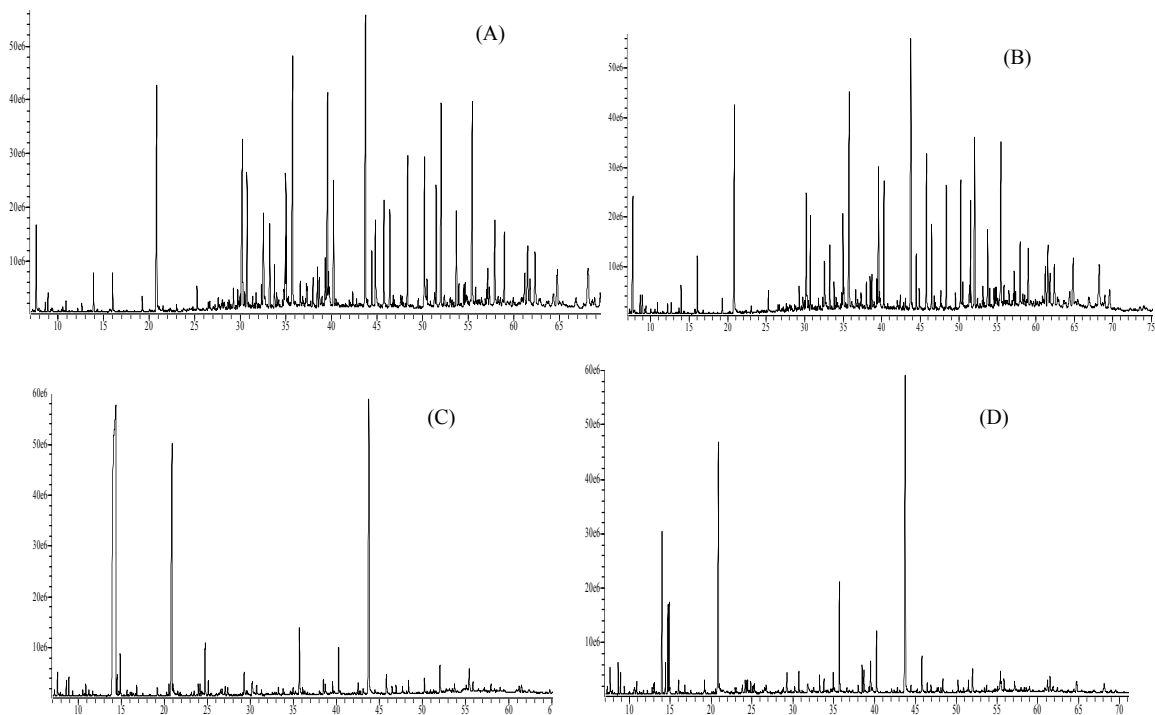
**Figura 1F – Cromatogramas das amostras RAUMA Suz S/R DCM (A), R DCM (B) e AcOEt S/R (C) e R (D).**

**Apêndice G – Cromatogramas obtidos pela Análise por CG-EM do Estágio (PO)1 Lab.**



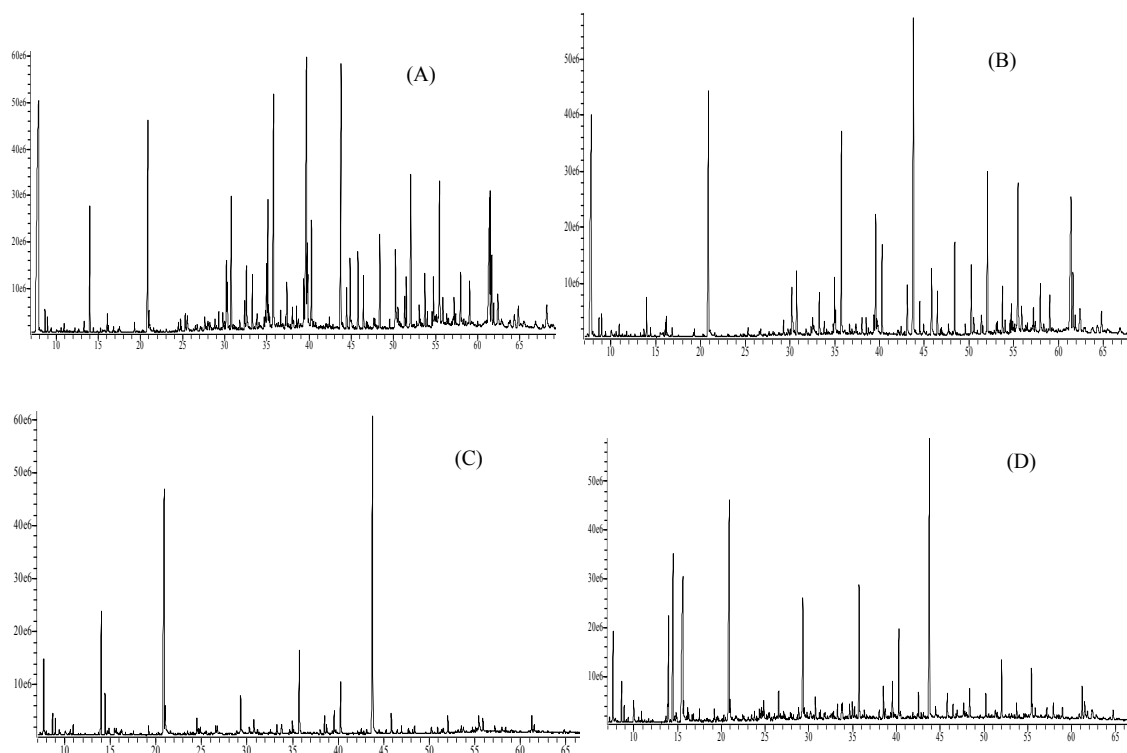
**Figura 1G – Cromatogramas das amostras (PO)1 Lab S/R DCM (A), R DCM (B) e AcOEt S/R (C) e R (D).**

**Apêndice H – Cromatogramas obtidos pela Análise por CG-EM do Estágio D1 Lab.**



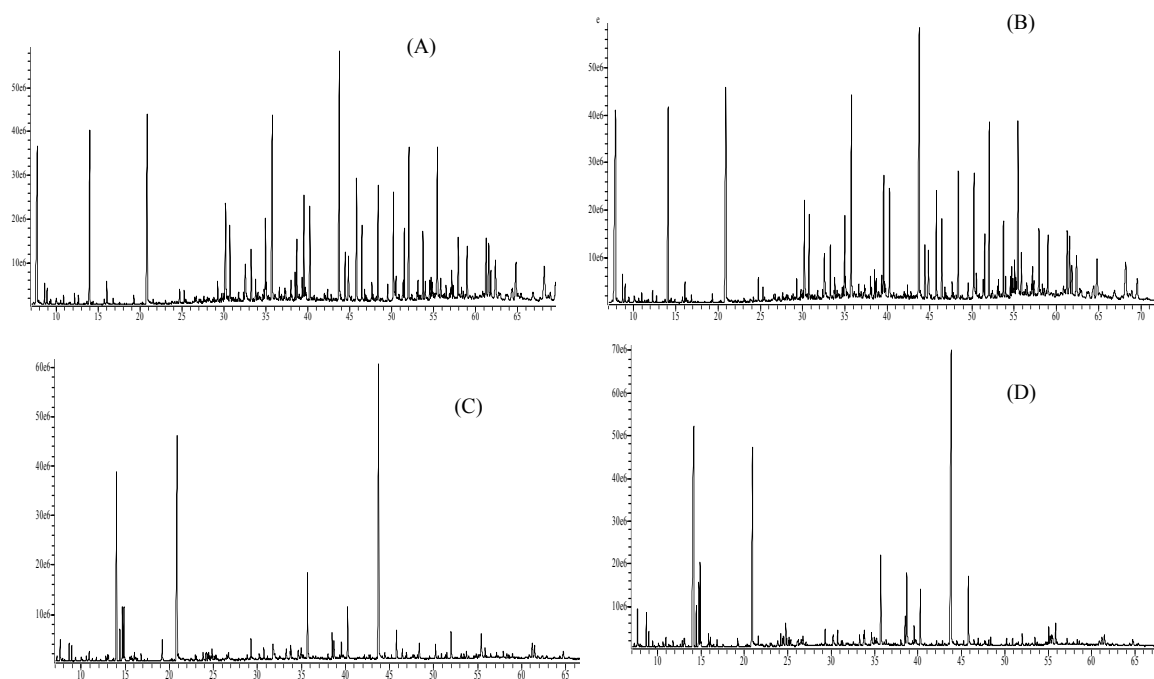
**Figura 1H – Cromatogramas das amostras D1 Lab S/R DCM (A), R DCM (B) e AcOEt S/R (C) e R (D).**

**Apêndice I – Cromatogramas obtidos pela Análise por CG-EM do Estágio (PO)2 Lab.**



**Figura 11 – Cromatogramas das amostras (PO)2 Lab S/R DCM (A), R DCM (B) e AcOEt S/R (C) e R (D).**

**Apêndice J – Cromatogramas obtidos pela Análise por CG-EM do Estágio D2 Lab.**



**Figura 1J – Cromatogramas das amostras D2 Lab S/R DCM (A), R DCM (B) e AcOEt S/R (C) e R (D).**