UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Roberta Pacheco Francisco

Avaliação do comportamento de polpa CTMP frente ao
branqueamento com peróxido de hidrogênio: utilização de dióxido de
carbono no estado sub/supercrítico

São Carlos
2009

Roberta Pacheco Francisco

**Avaliação do comportamento de polpa CTMP frente ao
branqueamento com peróxido de hidrogênio: utilização de dióxido de
carbono no estado sub/supercrítico**

Tese apresentada ao Instituto de Química
de São Carlos da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de Doutor
em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo

São Carlos
2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO, CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 04 / 06 / 2009.

Roberta Pacheco Francisco

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Francisco, Roberta Pacheco

Avaliação do comportamento de polpa CTMP frente ao branqueamento com peróxido de hidrogênio: utilização de dióxido de carbono no estado sub/supercrítico. / Roberta Pacheco Francisco. -- São Carlos, IQSC, 2009.

261p.

Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2009.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo

1. Branqueamento-CTMP. 2. Supercrítico. 3. Peróxido de hidrogênio. 4. Lignina. I. Título

É com grande satisfação a que venho compartilhar com os leitores uma oração e uma mensagem que muito me ajudaram nesta caminhada:

┌
└ *“Senhor,*

No silêncio deste dia que amanhece, venho pedir-Te a paz, a sabedoria, a força.

Quero olhar o mundo hoje com os olhos cheios de amor.

Quero ser paciente, compreensiva, mansa e prudente.

*Quero ver teus filhos além das aparências, como Tu mesmo os vês e
assim, não ver senão o bem em cada um.*

Cerre meus ouvidos a toda calúnia, guarde minha língua de toda maldade.

*Que eu seja tão bondosa e alegre, que todos que se aproximarem de mim sintam a
Tua presença.*

Reveste-me de Tua beleza Senhor e que no decurso deste dia, eu Te revele a todos!”
└┐

┌
└ *“Sem sonhos,*

*as perdas se tornam insuportáveis, as pedras no caminho se tornam montanhas,
os fracassos se transformam em golpes fatais.*

Mas se você tiver grandes sonhos...

*... Seus erros produzirão crescimento, seus desafios produzirão oportunidades,
seus medos produzirão coragem. Por isso, nunca desista de seus sonhos!”*

(Augusto Cury).
└┐

Como diz minha mãe:

“É o trabalho, a confiança e a perseverança que conduzem ao sucesso!”

DEDICATÓRIA

*À Deus, fonte de misericórdia e vida, em quem
sempre posso confiar!*

*Ao meu tão querido Pai,
Carlos Magno Francisco e à
minha tão amada Mãe,
Maria José Pacheco Francisco,
pelo apoio primordial, pela confiança,
pelos ensinamentos de vida,
incentivo, carinho e incondicional amor.*

*Aos meus queridos e amados irmãos,
Renata Pacheco Francisco e Carlos Magno
Francisco Júnior, pelo imenso amor e carinho, por
compreenderem as minhas faltas, em alguns
momentos decisivos de suas vidas, devido à longa
distância.*

*À minha amada Vó Mariinha e
ao meu querido Vô Francisco,
que sempre fizeram parte da minha vida,
amando-me como filha.*

*Ao meu amado esposo, Vantoir Felipetto,
por sempre ter me apoiado, ajudando-me nos
momentos difíceis, compartilhando os momentos
felizes, pela compreensão e respeito ao meu
trabalho, por todo o amor, carinho, incentivo e
dedicação.*

*Às amizades sinceras que sempre estarão em meu
coração...*

AGRADECIMENTOS

- À Universidade de São Paulo e ao Instituto de Química de São Carlos, pela oportunidade de realizar este trabalho;
 - Ao Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo, por toda orientação durante os seis anos de convívio nos cursos de mestrado e de doutorado; pela paciência e auxílio na interpretação dos resultados, pelos ensinamentos e idéias compartilhadas, além do incentivo, amizade, confiança e dedicação;
 - À indústria Melhoramentos Papéis pela doação das amostras e por permitir a realização de parte deste trabalho no laboratório de pesquisas em sua área fabril (unidade de Caieiras / SP);
 - Ao Paulo César Pavan, pelo grande incentivo e contribuição na escrita do projeto, os quais foram de extrema importância para a realização deste trabalho;
 - À Elaine Regina Kitazuru, pelo acompanhamento na indústria Melhoramentos Papéis e pelo auxílio na realização de determinadas análises; agradeço também, à Elaine e à sua amiga Bia por tão gentilmente me receberem em sua casa;
 - Ao Elvis Lincon de Almeida, pela gentil contribuição na realização de medidas no laboratório de pesquisa (CTMP) da fábrica Melhoramentos Papéis e à toda equipe de funcionários, os quais sempre me receberam com muito carinho;
 - Ao Prof. Dr. Jorge L. Colodette, pelos conhecimentos compartilhados;
 - Aos amigos Maria Teresa e Daniel, pela amizade e dedicação, por todo auxílio e troca de conhecimentos, indispensáveis para a realização deste trabalho;
 - Aos eternos amigos que conviveram comigo dia a dia no laboratório e que muito marcaram minha vida, deixando boas lembranças, Eliangela, Júnior, Alessandra e Ricardo, pela sincera amizade, apoio e incentivo nos momentos mais difíceis;
 - Aos amigos Leandro, Karen, Fernanda, Thaís, Bárbara e Guilherme pela amizade, carinho e pela disposição em ajudar-me sempre que necessário;
 - Às queridas amigas da República “Tudo de bom”, moradoras antigas e novatas, onde em apoio mútuo formamos uma família feliz e compartilhamos momentos únicos: Jussara, Lucimar, Marisa, Lia, Shirley, Ursula, Idalíria, Grazielle, Fernanda, Silvéria e Catarinie;
 - Aos amigos Lucimar e Garbin pela sincera amizade e por receberem com tanto carinho, minha família e eu em sua casa;
 - À amiga Ursula, pela contribuição quando necessário, no auxílio à correção da escrita em inglês e por toda a atenção e amizade;
-
-

-
-
- À Márcia Zambom, pelos anos de convívio e amizade e pela colaboração nas análises cromatográficas;
 - Ao Prof. Dr. Antonio Gilberto Ferreira (Giba) e sua equipe do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, pela realização das análises de RMN ^{13}C ;
 - À Prof. Maria Olímpia de Oliveira Rezende, pelo carinho e amizade e por permitir a realização de algumas análises no Laboratório de Química Ambiental (IQSC) e à Maria Diva Landgraf, pela amizade e por todo auxílio nas análises;
 - À Prof. Elisabete Frollini, por permitir o uso de determinados equipamentos de laboratório e aos seus alunos pelo auxílio e amizade;
 - À equipe da oficina do IQSC, em especial ao Élvio e ao Ednelson, pela ajuda no conserto dos equipamentos;
 - Ao Luisão, pela amizade e contribuição nesses anos de trabalho;
 - À equipe da Seção Técnica de Informática;
 - Às secretárias Sílvia e Andréia, pessoas muito queridas, sempre à disposição para ajudar;
 - À equipe do Serviço de Protocolo e do Setor Financeiro, que sempre me atenderam com muito carinho;
 - A toda equipe da biblioteca, pelo excelente atendimento, em especial à Eliana Cordeiro, pela correção das referências bibliográficas;
 - Aos técnicos Sylvana, Mauro, Paulo, Bento e Márcio, da Central de Análises Químicas e Instrumentais (CAQI), pelo auxílio prestado;
 - Ao Instituto de Física (IFSC) pelas análises de difração de Raios-X;
 - À Vânia pela venda dos maravilhosos produtos da Natura (que toda mulher adora!);
 - Aos amigos Julio, Kelly, Christian, Zezinho e a todos da Igreja em São Carlos, pelo apoio e carinho;
 - A CAPES, pelo apoio financeiro concedido.

Enfim,

A todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho,

Muito obrigada!

RESUMO

O branqueamento de polpa quimiotermomecânica (CTMP) normalmente é realizado empregando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio alcalino. Esta etapa produz elevados volumes de efluentes, que por necessitarem de tratamento adequado, favorecem o aumento dos gastos no processo industrial. A utilização de dióxido de carbono (CO_2) líquido em condições sub/supercríticas pode contribuir para a redução na quantidade de efluentes líquidos, gerados nas etapas de branqueamento, devido à volatilização do dióxido de carbono ao final da reação, minimizando gastos e possíveis impactos ambientais. O presente trabalho foi realizado visando melhorias na etapa de branqueamento de polpa CTMP de *Eucalyptus*, tendo por objetivo principal o estudo exploratório do comportamento da polpa, ao empregar soluções aquosas de H_2O_2 , na presença de CO_2 em estado sub/supercrítico, em pH ácido. Este sistema de reação foi denominado pela sigla $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-ácido})}$.

Foram estudados os efeitos das variáveis: pressão, temperatura, tempo de reação, consistência da polpa e porcentagem de H_2O_2 sobre a eficiência do branqueamento. Os resultados foram comparados com métodos convencionais de branqueamento, realizados em banho termostatzado, em pH alcalino. Verificou-se também o efeito da pressão, substituindo o fluido CO_2 por N_2 (nitrogênio) a 150 bar em condições sub/supercríticas, utilizando tanto pH alcalino (sistema $\text{P}_{(\text{SC}/\text{N}_2\text{-alcalino})}$) quanto pH ácido (sistema $\text{P}_{(\text{SC}/\text{N}_2\text{-ácido})}$). As condições mais adequadas ao branqueamento $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-ácido})}$ foram: 16% de H_2O_2 , 180 minutos, 20% de consistência, 70°C e 73 bar. Além disso, foi realizado um estudo com modelos de lignina para verificar a ocorrência de reação na presença de H_2O_2 e CO_2 e quais produtos são obtidos nestas condições.

O método de branqueamento convencional, desenvolvido em meio alcalino, possibilitou a obtenção de alvuras mais elevadas (80°GE) em relação ao método realizado em condições sub/supercríticas, na presença de CO_2 (61°GE). Apesar disso, o branqueamento empregando o sistema $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-ácido})}$ revelou resultados interessantes: possibilitou acréscimo no valor de alvura da polpa, sem causar degradação acentuada das fibras, mesmo em condições de elevadas pressões e concentração de H_2O_2 ; e permitiu redução no volume de água consumido, o que levou à produção de menor volume de efluentes líquidos. O método utilizando o sistema $\text{P}_{(\text{SC}/\text{N}_2\text{-alcalino})}$ apresentou valores de alvuras (79°GE) comparáveis ao método convencional.

Os estudos empregando modelos de lignina apresentaram resultados que fornecem suporte para confirmar a ocorrência de oxidação.

ABSTRACT

The bleaching of chemithermomechanical pulp (CTMP) is usually performed using hydrogen peroxide (H_2O_2) in alkaline medium. This stage produces high quantity of effluent to be treated, increasing the costs of the industrial process. The usage of liquid carbon dioxide (CO_2) under sub/supercritical conditions can help in reducing the amount of liquid effluents generated in the bleaching stages, due to the carbon dioxide volatilization at the end of the reaction, minimizing costs and possible environmental impacts. This work aimed at improving the bleaching stage of *Eucalyptus* CTMP, being the main objective the exploratory study of the pulp behavior, by using aqueous solutions of H_2O_2 in the presence of CO_2 under sub/supercritical conditions in acid pH. This reaction system was named as $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-acid})}$ symbol.

It was studied the effects of the variables: pressure, temperature, pulp consistency and percentage of H_2O_2 on the bleaching efficiency. The results were compared with conventional bleaching carried out in polyethylene bags in a heated water bath in alkaline pH. It was also verified the pressure effects by replacing the use of CO_2 by N_2 at 150 bar in sub/supercritical conditions, in alkaline pH ($\text{P}_{(\text{SC}/\text{N}_2\text{-alkaline})}$ system) and acid pH ($\text{P}_{(\text{SC}/\text{N}_2\text{-acid})}$ system). The most appropriate $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-acid})}$ bleaching conditions were: 16% H_2O_2 , 180 minutes, 20% pulp consistency, 70°C and 73 bar. Furthermore, a study was conducted with lignin models to verify the occurrence of reaction with H_2O_2 and CO_2 , and the products obtained in these conditions. The cellulosic substrate, in general, showed a low deterioration, even considering the conditions of high pressures and peroxide concentrations.

The conventional bleaching method, performed in alkaline medium, gave higher brightness (80°GE) than the method carried out under CO_2 in sub/supercritical conditions (61°GE). However, the bleaching using the $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-acid})}$ system showed interesting results: increasing of the pulp brightness, without causing severe degradation of the fibers, even in conditions of high pressure and peroxide concentration; and it reduced the volume of water consumed, leading to lower production of liquid effluents. The $\text{P}_{(\text{SC}/\text{N}_2\text{-alkaline})}$ method showed brightness values (79°GE) comparables with the conventional method.

Studies using lignin models showed results that support the confirmation of occurrence of oxidation reactions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Organização da estrutura de um tronco de madeira: corte de um tronco, mostrando (a) o cerne, o alburno e a medula; (b) anéis de crescimento, nós e medula.	28
Figura 2- Diferentes tipos de células de madeira. As estruturas A-F representam elementos de vasos; G: traqueóides; H-I: fibras e J-K: parênquimas	30
Figura 3- Modelo de organização da parede celular, partindo de uma visão macro (imagens a, b, c) para uma visão micro (imagens d, e, f, g).....	32
Figura 4- Estruturas químicas dos constituintes da madeira: (a) celulose, (a) polioses, (c) precursores primários da lignina, (d) modelo de lignina.	35
Figura 5- Diagrama de fases <i>pressão x temperatura</i> para o CO ₂ puro.	41
Figura 6- Formação do complexo diperoxí-molibdênio em meio ácido aquoso.	48
Figura 7- Sítios de densidade eletrônica alta (δ^-) e baixa (δ^+) em unidades arilalcano (a) e arilpropeno (b) em meio ácido.....	49
Figura 8- Conversão de grupos α -éter em íons carbônio e oxônio, respectivamente.	50
Figura 9- Reações de condensação de lignina com ácidos minerais concentrados: (a) ácido sulfúrico; (b) fluoroglicinol / ácido clorídrico.	50
Figura 10- Principais reações das unidades de lignina com íons hidroxônio.	51
Figura 11- Epoxidação de ciclo-hexeno em sistema bifásico contendo solução aquosa de H ₂ O ₂ e fase orgânica composta por CO ₂ e olefina. O dióxido de carbono (1) reage com o peróxido de hidrogênio (2) para formar ácido peroxicarbônico (3), que por sua vez, reage com a olefina (4) gerando óxido de ciclo-hexeno (5) e 1,2-ciclo-exanodiol (6).	52
Figura 12- Clivagem de ligações C-C, com liberação de formaldeído.	53
Figura 13- Reações de condensação de lignina em meio alcalino.	54
Figura 14- Clivagem alcalina de grupos metoxilas.	54
Figura 15- Reação dos ânions peróxido de hidrogênio em estruturas metileno quinona da lignina.	55
Figura 16- Exemplo de difratograma correspondente a um determinado material lignocelulósico.	66
Figura 17- Histograma: (a) comprimento das fibras e (b) largura das fibras.....	69
Figura 18- Esquema representando as subdivisões dos estudos de branqueamento.	82
Figura 19- Sistema completo para extração e reação em condições sub e supercríticas.	83
Figura 20- Curvas de calibração dos padrões de (a) cálcio, (b) magnésio, (c) ferro, (d) cobre e (e) manganês.....	116
Figura 21- Exemplo de mecanismo de hidrólise ácida de ligações glicosídicas: (I) interação do próton com o oxigênio da ligação glicosídica; (II) formação de ácido conjugado, (III) clivagem da ligação C-O, (IV) adição de água.....	119
Figura 22- Degradação de monossacarídeos em meio ácido, formando hidroximetilfurfural, ácido levunílico, ácido fórmico e furfural.	120

Figura 23- Cromatogramas obtidos por CLAE dos padrões de: (a) açúcares, ácido fórmico e ácido acético; (b) hidroximetilfurfural (HMF) e furfural.	122
Figura 24- Curvas de calibração dos padrões: (a) celobiose, (b) ácido glicurônico, (c) glicose, (d) xilose, (e) arabinose, (f) ácido fórmico e (g) ácido acético.	123
Figura 25- Curvas de calibração dos padrões (a) HMF e (b) furfural, empregadas na quantificação dos polissacarídeos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	124
Figura 26- Espectro UV de lignina solúvel em ácido sulfúrico, extraída da polpa CTMP-L.....	127
Figura 27- Curvas de contorno ilustrando o comportamento de algumas variáveis respostas frente à variação da concentração de H_2O_2 , da consistência e do tempo ($P_{(SC/CO_2)}$).....	138
Figura 28- Diagrama geométrico (a) e gráfico de Pareto (b) para alvura – Sistema $P_{(SC/CO_2-ácido)}$ -	142
Figura 29- Diagrama geométrico (a) e gráfico de Pareto (b) para índice de tração – Sistema $P_{(SC/CO_2-ácido)}$ -	144
Figura 30- Diagrama geométrico (a) e gráfico de Pareto (b) para delaminação – Sistema $P_{(SC/CO_2-ácido)}$ -	146
Figura 31- Gráficos de contorno correlacionando os fatores e as respostas estudadas no planejamento fatorial com dois níveis, três fatores e três pontos centrais (Sistema $P_{(banho-alcálico)}$).	154
Figura 32- Diagrama geométrico (a) e gráfico de Pareto (b) para alvura – Sistema $P_{(banho-alcálico)}$ -	158
Figura 33- Diagrama geométrico (a) e gráfico de Pareto (b) para pH inicial – Sistema $P_{(banho-alcálico)}$ -	161
Figura 34- Diagrama geométrico (a) e gráfico de Pareto (b) para índice de tração – Sistema $P_{(banho-alcálico)}$ -	163
Figura 35- Diagrama geométrico (a) e gráfico de Pareto (b) para delaminação – Sistema $P_{(banho-alcálico)}$ -	166
Figura 36- Dados de alvura das matérias-primas e das amostras obtidas após os diferentes branqueamentos enumerados de 1 a 40.	172
Figura 37- Dados de (a) índice de tração e (b) delaminação das matérias-primas e das amostras obtidas após os diferentes branqueamentos enumerados de 1 a 40.....	172
Figura 38- Dados de lignina das matérias-primas e das amostras obtidas após os diferentes branqueamentos enumerados de 1 a 40.	173
Figura 39- Dados de (a) celulose e (b) polioses das matérias-primas e das amostras obtidas após os diferentes branqueamentos enumerados de 1 a 40.	174
Figura 40- Difrátogramas das amostras de madeira (<i>Eucalyptus grandis</i>), polpa não branqueada (CTMP-L) e polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38.	176
Figura 41- Micrografias da madeira de <i>Eucalyptus grandis</i> com ampliação de (a) 100 x, (b) 500 x, (c) 1000 x e (d) 2000 x.	178
Figura 42- Micrografias de MEV da polpa CTMP-L de <i>Eucalyptus grandis</i> com ampliação de (a) 500 x e (b) 2000 x.	178

Figura 43- Micrografias de MEV das polpas: (a) CTMP após 1º estágio de refino; (b) CTMP após 2º estágio de refino; (c), (d) e (e) APMP após 1º estágio de refino; (f) TMP após 1º estágio de refino.	181
Figura 44- Micrografias de MEV da polpa CTMP após branqueamento pelo Ensaio 11, com ampliação de (a) 500 x, (b) 2000 x, (c) 500 x e (d) 3000 x.	183
Figura 45- Micrografias de MEV da polpa CTMP após branqueamento pelo Ensaio 23, com ampliação de (a) 500 x, (b) 3000 x, (c) 3000 x e (d) 3000 x.	183
Figura 46- Micrografias de MEV da polpa CTMP após branqueamento pelo Ensaio 26, com ampliação de (a) 500 x e (b) 2000 x.	184
Figura 47- Micrografias de MEV da polpa CTMP após branqueamento pelo Ensaio 38, com ampliação de (a) 500 x, (b) 3000 x e (c) 3000 x.	185
Figura 48- Curvas TG e DTG para as amostras de madeira, polpa CTMP-L não branqueada e polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38.	186
Figura 49- Espectros FTIR para as amostras de madeira (<i>Eucalyptus grandis</i>), CTMP-L e polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38.	190
Figura 50- Espectros FTIR para as seis ligninas extraídas das amostras de madeira (<i>Eucalyptus grandis</i>), CTMP-L e polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38.	193
Figura 51- Curvas de (a) calibração e distribuição de massa molar para as seis ligninas extraídas das amostras de madeira, CTMP-L e polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38; (b) Curvas em defasagem.	198
Figura 52- Espectros de RMN ¹³ C das ligninas isoladas das amostras: madeira, polpa CTMP não branqueada e polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38.	203
Figura 53- (a) Curvas TG e DTG das seis ligninas isoladas (método Pepper) das amostras de madeira, de polpa CTMP e das polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38.	210
Figura 54- Espectros de infravermelho (FTIR) dos modelos e seus produtos de reação: (a) 4-hidróxi benzaldeído; (b) 4-hidróxi-3-metóxi benzaldeído.	215
Figura 55- Espectros de infravermelho (FTIR) dos modelos e seus produtos de reação: (a) álcool 4-hidróxi-3-metóxi benzílico; (b) 4-hidróxi-3,5-dimetóxi acetofenona.	216
Figura 56- Cromatograma de íon total, obtido por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM), dos modelos de lignina antes da reação.	224
Figura 57- Cromatogramas de íon total (CG-EM) do composto 4-hidróxi-benzaldeído antes e após a reação.	225
Figura 58- Espectros de massa: (a) modelo 1 (4-hidróxi-benzaldeído); (b) seu produto de reação 1.	226
Figura 59- Esquema de fragmentação para o modelo 1 (4-hidróxi benzaldeído) e para o produto de reação 1 (ácido 4-hidróxi benzóico).	230
Figura 60- Cromatogramas de íon total (CG-EM) do composto 4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído antes e após a reação.	231
Figura 61- Espectros de massa: (a) modelo 2 (4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído) e (b) seu produto de reação 2.	232
Figura 62- Esquema de fragmentação para o modelo 2 (4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído) e para o produto de reação 2 (ácido 4-hidróxi-3-metóxi-benzóico).	234

Figura 63- Cromatogramas de íon total (CG-EM) do composto álcool 4-hidróxi-3-metóxi-benzílico antes e após a reação.	235
Figura 64- Espectro de massa da impureza observada no modelo 3.	235
Figura 65- Espectros de massa: (a) modelo 3 (álcool 4-hidróxi-3-metóxi-benzílico) e (b) seu produto de reação 3.	237
Figura 66- Esquema de fragmentação para o modelo 3 (álcool 4-hidróxi-3-metóxi-benzílico) e para o produto de reação 3 (ácido 4-hidróxi-3-metóxi-benzóico).	238
Figura 67- Cromatogramas de íon total (CG-EM) do composto 4-hidróxi-3,5-dimetóxi acetofenona antes e após a reação.	239
Figura 68- Espectros de massa: (a) modelo 4 (4-hidróxi-3,5-dimetóxi-acetofenona) e (b) seu produto de reação 4.	240
Figura 69- Esquema de fragmentação para o modelo 4 (4-hidróxi-3,5-dimetóxi-acetofenona) e seu produto de reação 4 (acetato de 4-hidróxi-3,5-dimetóxi-1-fenila).	242
Figura 70- Mecanismo de reação proposto para a oxidação de Baeyer-Villiger de cetonas, em presença de ácido peroxicarbônico.	243

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Elementos estruturais celulares encontrados em madeira de Angiosperma dicotiledônea	30
Tabela 2- Condições normalmente empregadas em processos CTMP.	38
Tabela 3- Características de pastas CTMP obtidas a partir de abeto preto.	38
Tabela 4- Parâmetros supercríticos de alguns fluidos	42
Tabela 5- Condições operacionais para a determinação de metais em madeira e polpa.....	74
Tabela 6- Dados para o preparo das soluções-padrão para a curva de calibração das análises de açúcares.....	79
Tabela 7- Dados para o preparo das soluções-padrão para a curva de calibração das análises de hidroximetilfurfural (HMF) e furfural.	80
Tabela 8- Soluções-estoque empregadas nas reações de branqueamento e suas concentrações.	86
Tabela 9- Matriz de planejamento fatorial 2^4 empregada nos estudos iniciais de branqueamento com o sistema $P_{(SC/CO_2)}$, a pressão de 75 bar.	90
Tabela 10- Matriz de planejamento fatorial 2^3 utilizada no estudo do efeito das variáveis H_2O_2 , tempo e consistência sobre a polpa CTMP-L (Sistema $P_{(SC/CO_2)}$, $70^\circ C$).....	93
Tabela 11- Condições experimentais já utilizadas pela indústria Melhoramentos Papéis.	94
Tabela 12- Matriz de planejamento fatorial 2^3 utilizada na Etapa I para o estudo do efeito das variáveis H_2O_2 , Na_2SiO_3 e $NaOH$ sobre a polpa CTMP-L; e condições utilizadas nas Etapas II e III. (Sistema $P_{(banho-alcalino)}$, $70^\circ C$, 120 min).	96
Tabela 13- Condições experimentais utilizadas no branqueamento alcalino modificado pelo uso de N_2 a 150 bar de pressão (Sistema $P_{(SC/N_2-alcalino)}$) e $70^\circ C$	98
Tabela 14- Características morfológicas e físico-mecânicas da polpa original (CTMP-o) e após lavagem (CTMP-L); os desvios-padrão encontram-se entre parêntesis.....	111
Tabela 15- Concentração de íons metálicos nos cavacos da madeira de <i>Eucalyptus grandis</i> e das polpas não branqueadas (CTMP-o e CTMP-L).	117
Tabela 16- Tempos de retenção dos compostos na análise cromatográfica (CLAE).....	122
Tabela 17- Fórmulas químicas, massas molares e razões molares dos açúcares e produtos de degradação da hidrólise ácida da madeira e polpa.	125
Tabela 18- Porcentagem de açúcares e produtos de degradação da hidrólise ácida dos cavacos de madeira de <i>Eucalyptus grandis</i> e da polpa não branqueada (CTMP-L).....	127
Tabela 19- Caracterização química das amostras de madeira e polpas CTMP-o e CTMP-L.	128
Tabela 20- Teor de cinzas em madeira, CTMP-o, CTMP-L, CTMP-L (Q) e CTMP-L (A)..	131
Tabela 21- Resultados de pH, consumo de H_2O_2 , rendimento, alvura e ganho de alvura para os estudos preliminares da Etapa I (Sistema $P_{(SC/CO_2-ácido)}$) a 73 bar.	131
Tabela 22- Porcentagens de lignina total presente nas polpas branqueadas após os estudos preliminares da Etapa I (Sistema $P_{(SC/CO_2-ácido)}$) a 73 bar.	132

Tabela 23- Resultados: pH, consumo de H_2O_2 , rendimento, alvura, ganho de alvura, propriedades físico-mecânicas e morfológicas ($P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$).	135
Tabela 24- Resultados de açúcares e produtos de degradação, que convertidos a celulose e polioses e, juntamente com o teor de lignina total, compreendem a composição química das polpas branqueadas pelos Sistemas $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$ e $P_{(SC/N_2\text{-ácido})}$.	137
Tabela 25- ANOVA e coeficientes estimados para o ajuste do modelo ($\alpha = 0,05$). Resposta: Alvura. Sistema: $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$.	141
Tabela 26- ANOVA e coeficientes estimados para o ajuste do modelo ($\alpha = 0,10$). Resposta: Índice de tração. Sistema: $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$.	143
Tabela 27- ANOVA e coeficientes estimados para o ajuste do modelo ($\alpha = 0,10$). Resposta: Delaminação. Sistema: $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$.	145
Tabela 28- Resultados: pH, consumo de H_2O_2 , rendimento, alvura, propriedades mecânicas e morfológicas ($P_{(banho\text{-alcalino})}$) (120 min.; 70°C).	149
Tabela 29- Resultados das análises de açúcares e produtos de degradação, que convertidos a celulose e polioses e, juntamente com o teor de lignina total, compreendem a composição química das polpas após os ensaios 15 a 29, realizados em banho-maria (Sistema $P_{(banho\text{-alcalino})}$), para as etapas I, II e III (120 minutos; 70°C).	152
Tabela 30- ANOVA e coeficientes estimados para o ajuste do modelo ($\alpha = 0,05$). Resposta: Alvura. Sistema: $P_{(banho\text{-alcalino})}$.	156
Tabela 31- ANOVA e coeficientes estimados para o ajuste do modelo ($\alpha = 0,05$). Resposta: pH inicial. Sistema: $P_{(banho\text{-alcalino})}$.	160
Tabela 32- ANOVA e coeficientes estimados para o ajuste do modelo ($\alpha = 0,05$). Resposta: Índice de Tração - (Sistema $P_{(banho\text{-alcalino})}$).	162
Tabela 33- ANOVA e coeficientes estimados para o ajuste do modelo ($\alpha = 0,10$). Resposta: Delaminação. Sistema: $P_{(banho\text{-alcalino})}$.	165
Tabela 34- Resultados das análises: pH, consumo de H_2O_2 , rendimento, alvura, propriedades físico-mecânicas e morfológicas das polpas após os ensaios 30 a 39, realizados pelo Sistema $P_{(SC/N_2\text{-alcalino})}$, a 150 bar de pressão e 70°C.	168
Tabela 35- Resultados das análises de composição química das polpas após os ensaios 30 a 39, realizados pelo Sistema $P_{(SC/N_2\text{-alcalino})}$, a 150 bar de pressão e 70°C.	169
Tabela 36- Resultados obtidos após o experimento 40, realizado com polpa CTMP-L-Quelada (Sistema $P_{(SC/N_2\text{-alcalino})}$: 12% de H_2O_2 ; 0,0% de Na_2SiO_3 e $MgSO_4$; 2,0% de NaOH, 120 minutos, 20% de consistência, 150 bar de pressão e 70°C). Rendimento obtido: (96,8 $\pm$ 1,3) %.	171
Tabela 37- Índices de cristalinidade obtidos para as matérias-primas.	175
Tabela 38- Eventos térmicos observados nas amostras de madeira, polpa CTMP-L não branqueada e polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38.	187
Tabela 39- Atribuições das principais bandas de FTIR para as amostras de madeira e polpas estudadas.	191
Tabela 40- Atribuições das principais bandas de FTIR para as ligninas estudadas, com base em dados reportados na literatura.	195

Tabela 41- Valores das massas molares individuais, massa molar média em massa ($\overline{Mw}$), em número ($\overline{Mn}$) e dispersividade para as ligninas extraídas a partir de: madeira e polpas não branqueada e branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38, utilizando o detector de ultravioleta.	200
Tabela 42- Atribuição dos sinais dos espectros de RMN ^{13}C para as ligninas estudadas.	205
Tabela 43- Conteúdo de metoxila e relação entre a área dos picos de grupos alifáticos e a área dos picos de estruturas aromáticas.....	207
Tabela 44- Composição elementar das ligninas isoladas da madeira, da polpa CTMP não branqueada e das polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38; e fórmulas C_9 para as ligninas obtidas da madeira e da polpa não branqueada.	208
Tabela 45- Estruturas químicas dos compostos modelos estudados.	214
Tabela 46- Dados referentes aos compostos modelos estudados: tempos de retenção, fórmula molecular e a massa molar.....	224

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CG-EM – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectroscopia de Massa;

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CO₂ – Dióxido de carbono;

CTMP – Polpa quimiotermomecânica (Chemithermomechanical Pulp);

CTMP-o – Polpa CTMP original;

CTMP-L – Polpa CTMP lavada;

CTMP-L (A) – Polpa CTMP lavada e pré-tratada com estágio ácido;

CTMP-L (Q) – Polpa CTMP lavada e pré-tratada com estágio de quelação;

FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier;

GPC – Cromatografia de Permeação em Gel;

H₂CO₄ – Ácido percarbônico ou peroxcarbônico;

HCO₄⁻ – Ânion percarbonato ou peroxicarbonato;

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio;

HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High Performance Liquid Chromatography);

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico;

KI – Iodeto de potássio;

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MgSO₄ – Sulfato de magnésio;

$\overline{Mn}$ - Massa molar numérica média;

Mo – Molibdênio;

$\overline{Mw}$ - Massa molar ponderal média;

NaOH – Hidróxido de sódio;

Na₂SiO₃ – Silicato de sódio;

Na₂S₂O₃ – Tiosulfato de sódio;

(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O – Molibdato de amônio tetraidratado;

P_(banho-alkalino) – estágio de branqueamento em meio alcalino, empregando sistema com peróxido de hidrogênio, utilizando banho de água termostatizado;

P_(SC/CO₂-ácido) – estágio de branqueamento em meio ácido, empregando sistema com peróxido de hidrogênio na presença de dióxido de carbono em condições sub/supercríticas;

P_(SC/N₂-ácido) – estágio de branqueamento em meio ácido, empregando sistema com peróxido de hidrogênio na presença de nitrogênio gasoso em condições sub/supercríticas;

P_(SC/N₂-alcalino) – estágio de branqueamento em meio alcalino, empregando sistema com peróxido de hidrogênio na presença de nitrogênio gasoso em condições sub/supercríticas;

RMN ¹³C – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13;

TG – Termogravimetria;

SUMÁRIO

Estrutura da Tese	21
CAPÍTULO I	22
1. INTRODUÇÃO.....	22
1.1. Apresentação do Trabalho	22
1.2. A Empresa Melhoramentos Papéis.....	23
1.3. O Setor de Celulose e Papel	25
1.3.1. Atualidades e Inovações Tecnológicas.....	25
1.4. O Uso da Madeira de Eucalipto no Setor de Celulose e Papel.....	26
1.5. Estrutura e Morfologia Celular da Madeira.....	27
1.6. Composição Química da Madeira	33
1.7. Fabricação de Polpa Celulósica.....	36
1.7.1. Processos Convencionais.....	36
1.7.1.1. O Processo Quimiotermomecânico (CTMP).....	37
1.7.2. Processo Organossolve	39
1.7.2.1. Definição de Fluido Supercrítico.....	40
1.7.3. Branqueamento de Polpa Celulósica	43
1.8. Reações da Lignina.....	48
1.8.1. Reações em Meio Ácido.....	48
1.8.2. Reações em Meio Alcalino.....	53
1.9. Estado da Arte	55
CAPÍTULO II	59
2. JUSTIFICATIVA	59
CAPÍTULO III	61
3. OBJETIVOS	61
CAPÍTULO IV	62
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	62
4.1. Matéria prima Empregada	62
4.1.1. Coleta e Preparo das Amostras.....	62
4.2. Teor de Sólidos.....	64
4.3. Índice de Cristalinidade (Difração de Raios-X)	65
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
4.5. Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	67

4.6. Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....	67
4.7. Análise Morfológica – Comprimento, Largura e Teor de Finos	68
4.8. Alvura e Reversão de Alvura.....	69
4.9. Propriedades Físico-Mecânicas das polpas	71
4.10. Teor de Cinzas e Conteúdo de Íons Metálicos	73
4.11. Porcentagem de Extrativos	75
4.12. Conteúdo de Lignina Total e Polissacarídeos	75
4.12.1. Conteúdo de lignina total.....	75
4.12.2. Conteúdo de Polissacarídeos	78
4.13. Reações de Branqueamento da Polpa CTMP	81
4.13.1. Preparo das Polpas para as Reações	84
4.13.1.1. Preparo Básico	84
4.13.1.2. Tratamento da Polpa CTMP-L com Quelante e Ácido	87
4.13.2. Branqueamento em Meio Ácido.....	89
4.13.2.1. Branqueamento Ácido: CO ₂ a Altas Pressões - P _(SC/CO2-ácido)	89
4.13.2.2. Branqueamento Ácido: N ₂ a Altas Pressões - P _(SC/N2-ácido)	92
4.13.3. Branqueamento em Meio Alcalino.....	93
4.13.3.1. Branqueamento Alcalino em Banho - P _(banho-alcalino)	94
4.13.3.2. Branqueamento Alcalino: N ₂ a Altas Pressões - P _(SC/N2-alcalino)	96
4.13.4. Análise dos Efluentes do Branqueamento	98
4.13.4.1. Consumo de Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂).....	99
4.13.5. Tratamento Estatístico dos Dados Experimentais	100
4.14. Extração das Ligninas pelo Método Pepper	102
4.15. Análise das Ligninas Extraídas pelo Método Pepper	103
4.15.1. Análise das Ligninas por Espectroscopia no Infravermelho	103
4.15.2. Análise das Ligninas por Cromatografia de Permeação em Gel	103
4.15.3. Análise das Ligninas por Espectroscopia de RMN ¹³ C.....	104
4.15.4. Análise Elementar das Ligninas	105
4.15.5. Análise Termogravimétrica (TG/DTG) das Ligninas	105
4.16. Reações Empregando Compostos-Modelo de Ligninas.....	105
4.16.1. Análise por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM).....	107
CAPÍTULO V	109
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	109
5.1. Análises Morfológicas, Físico-mecânicas e Estruturais.....	109

5.2. Cinzas e Íons Metálicos.....	115
5.3. Extrativos, Lignina Total e Polissacarídeos	118
5.4. Monitoramento de Metais: Tratamento com Quelante e Ácido	130
5.5. Branqueamento em Meio Ácido.....	131
5.5.1. Sistema $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$ - Etapa I.....	131
5.5.2. Sistema $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$ e Sistema $P_{(SC/N_2\text{-ácido})}$ (Etapas II e III).....	133
5.5.2.1. Tratamento Estatístico – Fatorial 2^3 - $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$	140
5.6. Branqueamento em Meio Alcalino.....	148
5.6.1. Branqueamento Alcalino em Banho - $P_{(banho\text{-alcalino})}$	148
5.6.1.1. Tratamento Estatístico – $P_{(banho\text{-alcalino})}$ (Etapa I)	155
5.6.2. Branqueamento Alcalino: N_2 a Altas Pressões - $P_{(SC/N_2\text{-alcalino})}$	167
5.7. Comparação entre os Branqueamentos: $P_{(SC/CO_2)}$ x $P_{(SC/N_2)}$ x $P_{(banho)}$	171
5.8. Análises Complementares	174
5.8.1. Índice de Cristalinidade (Difração de Raios-X)	174
5.8.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	177
5.8.3. Análise das Polpas por Termogravimetria (TG/DTG)	185
5.8.4. Análise das Polpas por Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	190
5.9. Análise das Ligninas Extraídas pelo Método Pepper	192
5.9.1. Análise das Ligninas por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	193
5.9.2. Análise das Ligninas por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	196
5.9.3. Análise das Ligninas por Espectroscopia de RMN ^{13}C	201
5.9.4. Análise Elementar das Ligninas	207
5.9.5. Análise Termogravimétrica (TG/DTG) das Ligninas	209
5.9.6. Conclusão Parcial	212
5.10. Reações Empregando Compostos-Modelo de Ligninas.....	213
5.10.1. Análise dos Produtos de Reação por Infravermelho	214
5.10.2. Identificação dos Produtos de Reação por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM).....	223
5.10.3. Conclusão Parcial	244
CAPÍTULO VI.....	245
6. CONCLUSÃO.....	245
CONSIDERAÇÕES FINAIS	249
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	250

Estrutura da Tese

A presente tese foi escrita de maneira a relacionar os conceitos que envolvem o setor de produção de celulose, a partir de um referencial teórico, enfatizando o tema “branqueamento de polpas quimiotermomecânicas”, sendo dividida em seis capítulos:

- **Capítulo I:** composto pela “Introdução”, abordando a apresentação do trabalho, aspectos sobre a empresa fornecedora das amostras (Melhoramentos Papéis), aspectos sobre o setor de celulose e papel, informações a respeito das características da madeira, informações sobre diversos processos de fabricação de celulose e o estado da arte referente ao tratamento de materiais lignocelulósicos empregando fluido no estado supercrítico;
- **Capítulos II:** apresenta a justificativa para a realização do trabalho;
- **Capítulo III:** apresenta os objetivos principais e específicos;
- **Capítulo IV:** descreve a metodologia analítica empregada na caracterização das amostras e nas reações em estudo;
- **Capítulo V:** apresentação e discussão dos resultados obtidos;
- **Capítulo VI:** composto pela conclusão final do trabalho;

A tese é finalizada com a apresentação de algumas considerações finais e as referências bibliográficas consultadas.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

1.1. Apresentação do Trabalho

O desenvolvimento das indústrias no setor de celulose e papel e a elevada competitividade do mercado contribuem para que várias empresas realizem pesquisas, a fim de melhorar a eficiência da produção, visando maior geração de lucros. Com o aumento da produtividade, o consumo de produtos químicos também se torna elevado, podendo gerar maiores níveis de resíduos químicos tóxicos ao meio ambiente.

A poluição ambiental, até recentemente, era estudada em âmbito local, sem a preocupação de que ações locais afetavam globalmente o meio ambiente. Entretanto, a humanidade vem percebendo os efeitos globais causados por poluições locais. Esses efeitos podem ser exemplificados pela destruição da camada de ozônio, pelo efeito estufa, chuvas ácidas, mudanças climáticas, esgotamento de recursos hídricos e pela contaminação de rios e mares. Diante dos sérios efeitos ambientais que o mundo vem sofrendo, várias medidas estão sendo tomadas, não só com a finalidade de remediar os impactos já causados, mas principalmente, de prevenir a poluição. Como exemplo, na década de 1990, entraram em vigor as normas internacionais de gestão ambiental, denominadas de série ISO 14000, que visam à conservação do meio ambiente e ao desenvolvimento sustentável. Segundo o engenheiro Cyro do Valle, consultor do Senac São Paulo, a definição de desenvolvimento sustentável é “atender às necessidades da geração atual sem comprometer o direito de as futuras gerações atenderem às suas próprias necessidades”. Com a introdução dos conceitos das normas ISO 14000, as empresas passam a observar que a verdadeira solução é não gerar

resíduos, desenvolvendo técnicas que eliminem os desperdícios; assim, a questão ambiental, aos poucos, deixaria de ser um problema (VALLE, 2006). Diante disso, diversas pesquisas científicas envolvendo questões ambientais têm sido desenvolvidas a fim de contribuir não só para um desenvolvimento sustentável, como também para a melhoria da eficiência do processo industrial. Neste contexto, algumas indústrias estão desenvolvendo parcerias com centros universitários, envolvendo, por exemplo, projetos de pesquisa de mestrado e de doutorado.

O presente trabalho é fruto de um “acordo informal” entre a empresa Melhoramentos Papéis e o Laboratório de Físico-Química Orgânica (IQSC/USP), em que foram estabelecidos alguns itens em conjunto: o projeto de pesquisa de nível de doutorado seria realizado nas dependências da universidade, com vínculo institucional, financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES); a contribuição da empresa se efetivaria pela doação de amostras e com a autorização para que o estudante pudesse utilizar os equipamentos de análise nas dependências da fábrica, em Caieiras (SP). O objetivo geral do projeto de pesquisa foi o desenvolvimento de uma nova tecnologia para o branqueamento da pasta CTMP, baseando-se nos procedimentos industriais, visando maior eficiência do processo e redução da quantidade de efluentes.

1.2. A Empresa Melhoramentos Papéis

A Companhia Melhoramentos teve início em 1877 com a construção de dois fornos para a produção de cal, numa fazenda, às margens do Rio Juqueri-Guaçu, pelo Coronel Rodovalho. Devido à produção de cal, a região ficou conhecida como Caieiras. Em seguida, Rodovalho fundou a Companhia Cantareira de Esgotos e obteve contratos para obras de saneamento e urbanização em São Paulo. A construção da fábrica de papel iniciou-se em

1887, a cargo da empresa alemã Gebrüder Hemmer. A primeira produção de papel foi no dia 04 de abril de 1890 e no dia 12 de setembro foi fundada a Companhia Melhoramentos de São Paulo. No ano de 1946, em Caieiras (SP), houve a produção de celulose a partir de eucalipto, apresentando repercussão mundial. Em 1965, foi produzido o primeiro papel higiênico decorado do Brasil, lançado no mercado como papel higiênico Mimoso. Em 1969 foi constituída a Melbar, sociedade entre a Melhoramentos e a americana Dresser Magcobar, para utilização da lixívia gerada pela fábrica de celulose na produção de lignossulfonatos para a indústria de dispersantes e emulsionantes. Em 1982, iniciou-se a produção de polpa de celulose do tipo CTMP (Chemical Thermomechanical pulp) a partir de eucalipto, inaugurando mundialmente a fabricação de papel higiênico a partir dessa madeira.

A Companhia Melhoramentos vem atuando em vários segmentos, tais como (<http://www.melhoramentos.com.br>):

- ✓ “Editora Melhoramentos”: possui milhares de livros publicados, nos meios cultural, artístico e educacional;
- ✓ “Melhoramentos Florestal”: com gestão ecologicamente correta, explora atividades de reflorestamento das espécies *Pinus* e *Eucalyptus*. Possui um moderno viveiro, que permite o desenvolvimento sustentável da vegetação plantada;
- ✓ “Melhoramentos Papéis”: atua na fabricação de produtos, como toalhas de papel, guardanapos, lenços e papel higiênico.

O segmento “Melhoramentos Papéis” possui duas unidades fabris localizadas em Mogi das Cruzes e em Caieiras, ambas no estado de São Paulo.

1.3. O Setor de Celulose e Papel

1.3.1. Atualidades e Inovações Tecnológicas

A introdução de novas tecnologias nos processos fabris consiste em um desafio contínuo das equipes técnicas nas indústrias. O mercado de celulose e papel está sempre buscando tecnologias com padrões de qualidade mundial. Na tentativa de superar as expectativas dos clientes, as empresas estão investindo em diversas formas de atrair os consumidores, não apenas pelo uso de marketing, mas também pelo desenvolvimento de atividades de pesquisa. Isso pode ser observado no setor de “tissue”, que consiste na fabricação de papéis para fins sanitários. Dentro desse setor, destacam-se papéis absorventes em geral, como papéis higiênicos, toalhas de papel, guardanapos, lenços de papel e protetores de assento sanitário (O PAPEL, 2008a).

A Melhoramentos Papéis, uma das poucas empresas de papel “tissue” do Brasil, também produtora de polpa celulósica, procura ofertar ao consumidor produtos novos e práticos. Como exemplos de tais produtos podem ser citados os protetores de assento sanitário e o guardanapo sofisticado “Lips”, antes disponíveis somente para restaurantes e empresas, além de novos lenços umedecidos lançados na área de cosméticos (O PAPEL, 2008b).

O mercado de embalagens também tem apresentado crescimento no setor. Recentemente, foi desenvolvida uma nova tecnologia de papel-cartão para embalagens de refrigerados e congelados. Além de apresentar resistência a elevadas variações de temperatura e à umidade, o papel-cartão também assegura a qualidade de impressão e a adequação dos materiais para contato com os alimentos. O diferencial está na combinação de fibras curtas (madeira de *Eucalyptus*) e de fibras longas (madeira de *Pinus*) para a composição da embalagem. A camada de fibras longas proporciona alta resistência à embalagem, enquanto

que a camada superficial de fibras curtas permite a aplicação de recursos gráficos nos processos de impressão, possibilitando a confecção de embalagens visualmente atrativas ao consumidor. Outro diferencial também importante no processo é a aplicação de uma solução à base de poliestireno-butadieno sobre as lâminas das fibras, agindo como uma camada protetora, capaz de impedir a absorção de água (O PAPEL, 2007).

1.4. O Uso da Madeira de Eucalipto no Setor de Celulose e Papel

Atualmente, a maioria das indústrias utiliza madeira como fonte de fibras para a produção de papel. Os constituintes anatômicos da madeira são individualizados, por diversos processos, resultando no que se chama de polpa ou pasta celulósica. A madeira é a matéria-prima mais importante na fabricação de polpas celulósicas, por ser um recurso natural e economicamente renovável, sendo as espécies de eucaliptos e de pinheiros as mais utilizadas, devido ao rápido crescimento (CARDOSO, 2006). As polpas de eucalipto são recomendadas para a fabricação de um grande número de papéis, devido às excelentes qualidades observadas no produto final, tais como: volume específico aparente, opacidade, formação, maciez, porosidade, lisura, absorção, estabilidade dimensional, dentre outras (FOELKEL, 2007).

O Brasil possui uma vasta área com plantações de eucaliptos, sendo considerada a maior do mundo, com aproximadamente, 3,0 milhões de hectares. Grande parte dessa área está localizada no estado de Minas Gerais. O cultivo de eucalipto no Brasil é considerado um dos mais desenvolvidos do mundo, no que se refere aos aspectos silviculturais (TSOUMIS, 1991; TRUGILHO et al., 2001; MORI et al., 2005).

O crescente emprego de árvores de eucalipto em diversos países, tanto na indústria de celulose e papel, quanto em outros setores, vem gerando preocupações relativas aos efeitos

desses plantios sobre o meio ambiente. Entretanto, o eucalipto cultivado e manejado adequadamente produz efeitos benéficos, como por exemplo (JORNAL Sif, 2008):

- ✓ Contribui para a preservação das matas nativas;
- ✓ Auxilia na recuperação de áreas degradadas: quando o eucalipto é plantado em áreas desmatadas e impróprias para agricultura e pecuária, ele favorece a conservação dos solos;
- ✓ Contribui para a redução da quantidade de dióxido de carbono na atmosfera: cada hectare plantado com eucalipto representa 10 toneladas de dióxido de carbono absorvidos ao ano;

Após anos de pesquisas, estudos comprovaram que o reflorestamento com eucalipto é uma cultura como outra qualquer, possuindo suas vantagens e desvantagens.

1.5. Estrutura e Morfologia Celular da Madeira

A madeira é formada por um conjunto heterogêneo de diversos tipos de células, as quais possuem funções específicas, como sustentação do vegetal, condução de líquidos, transformação, armazenamento e transporte de substâncias nutritivas.

Estrutura:

Realizando um corte transversal no tronco de uma árvore, é possível observar vários anéis circulares concêntricos, que correspondem aos anéis de crescimento da árvore e que organizam a sua estrutura. A região do tronco de onde se extrai a madeira é chamada de lenho e fica compreendida entre a casca e a medula, sendo formada pelo cerne e alburno. A Figura 1 ilustra a organização da estrutura da madeira, tomando como exemplo, o corte de um tronco, onde é possível visualizar o cerne (região mais escura), o alburno (região mais clara) e a medula (ponto escuro no centro); também é possível observar os anéis de crescimento e a

presença de nós, que são as pequenas linhas radiais (KOGA, 1988; BURGER, 1991; REVISTA DA MADEIRA, 2003).

Figura 1- Organização da estrutura de um tronco de madeira: corte de um tronco, mostrando (a) o cerne, o alburno e a medula; (b) anéis de crescimento, nós e medula.

A casca funciona como proteção dos tecidos vivos da árvore contra ataque de microorganismos e insetos, além de proteger contra choques mecânicos e agentes climáticos. Os anéis de crescimento, em regiões de clima temperado, representam o incremento anual da árvore, uma vez que a cada ano acrescenta-se um novo anel ao tronco, possibilitando o conhecimento da idade do vegetal (KOGA, 1988; BURGER, 1991).

O alburno consiste de células com intensas atividades fisiológicas, responsáveis pelo transporte de nutrientes, principalmente água. Com o envelhecimento da planta, essas células se tornam inativas para condução e reserva, adquirindo coloração mais escura devido à deposição de tanino, resinas, gorduras e carboidratos, passando a constituir o cerne. O cerne localiza-se na parte interna do tronco, apresentando coloração mais escura na maioria das plantas, pouca atividade fisiológica e maior resistência aos ataques de microorganismos (KOGA, 1988; BURGER, 1991).

A medula está localizada na parte central do tronco, apresentando como função, o armazenamento de substâncias nutritivas para a planta. É uma região vulnerável a

apodrecimentos causados por ataques de fungos, devido à presença de tecidos parenquimáticos, originando toras ocas (KOGA, 1988; BURGER, 1991).

Os nós correspondem à base do galho ou do ramo localizado no tronco da árvore ou em outro galho maior (REVISTA DA MADEIRA, 2003).

Morfologia Celular:

As células que constituem as madeiras apresentam-se alongadas e orientadas, em sua maioria, no sentido longitudinal. Possuem como principais funções, a sustentação da árvore, o transporte e o armazenamento de nutrientes para as plantas.

As coníferas (exemplo: pinheiro) possuem células do tipo traqueóides, parênquima radial e axial e traqueóides de raios. Os traqueóides fornecem resistência mecânica à madeira e permitem transporte de líquidos na planta. As células parenquimáticas apresentam como função, o armazenamento de nutrientes.

As madeiras de folhosas (exemplo: eucalipto) possuem como principal característica, a presença de elementos de vaso, que são tecidos condutores, os quais formam um tubo contínuo, auxiliando a identificação do tipo de madeira e da pasta celulósica. As madeiras de folhosas possuem tecidos de armazenamento formados por células parenquimáticas radiais e longitudinais e os tecidos de suporte consistem, principalmente, de células libriformes alongadas (KOGA, 1988).

A Tabela 1 apresenta maiores detalhes sobre alguns elementos celulares das madeiras de folhosas e a Figura 2 ilustra algumas células encontradas em diversos tipos de madeiras.

Tabela 1- Elementos estruturais celulares encontrados em madeira de Angiosperma dicotiledônea (BURGER, 1991).

Elementos Estruturais	Características
Vasos	Conjunto de células sobrepostas, formando estruturas tubulares (elementos de vaso).
Parênquima	Conjunto de células retangulares e/ ou fusiformes, cujas paredes são finas.
Fibras	Células finas e pontiagudas, cujo comprimento varia de 0,5 a 2,5 mm. Constituem de 20 a 80% do lenho. O volume e espessura influem na massa específica e nas propriedades mecânicas da madeira.
Traqueóides vasculares	Células encontradas no tronco e se assemelham a elementos de vaso, porém, inexistem perfurações.
Traqueóides vasicêntricos	Células de extremidades arredondadas; apresentam-se mais curtas e irregulares que os traqueóides vasculares.

Figura 2- Diferentes tipos de células de madeira. As estruturas A-F representam elementos de vasos; G: traqueóides; H-I: fibras e J-K: parênquimas (KOGA, 1988).

A Figura 3 apresenta uma série de imagens que ilustram o modelo de organização da parede celular da madeira, partindo de uma visão macro, ou seja, das árvores como um todo - *imagens (a), (b) e (c)* - para uma visão micro, num contexto molecular. A *Imagem (d)* da Figura 3 consiste em uma micrografia de uma amostra de madeira, onde é possível observar as cavidades das fibras celulares, as quais se assemelham a tubos cilíndricos e ocos, bem como suas paredes celulares.

A distribuição dos componentes químicos na parede celular das fibras é ilustrada na *Imagem (e)* da Figura 3, onde a região escura representa a fração de lignina, a região branca representa a fração de celulose e os pontilhados pretos representam as hemiceluloses, também chamadas de polioses (TSOUMIS, 1991).

A *Imagem (f)* da Figura 3 representa um esquema da parede celular da madeira, que é constituída pelas paredes primária ($P1^a$) e secundária (S_1 , S_2 e S_3). As células formadas após a divisão celular permanecem unidas através de uma região intercelular denominada lamela média (LM), a qual é composta, principalmente, por lignina. As primeiras camadas de celulose depositam-se sobre a lamela média, originando a parede primária, que consiste em uma fina camada composta, principalmente, por microfibrilas de celulose. A parede secundária é depositada geralmente após o término do crescimento da célula, sendo constituída por três subcamadas denominadas S_1 , S_2 e S_3 , que diferem entre si através da composição e orientação das microfibrilas. A camada S_1 está imediatamente próxima à parede primária e possui, aproximadamente, 0,2 μm de espessura; a camada S_2 constitui a maior parte da parede celular, apresentando-se mais espessa (2 a 5 μm) e a camada S_3 possui espessura similar à camada S_1 (TSOUMIS, 1991).

Figura 3- Modelo de organização da parede celular, partindo de uma visão macro (imagens a, b, c) para uma visão micro (imagens d, e, f, g).

Na *Imagem (g)* da Figura 3 é possível visualizar a formação das microfibrilas de celulose pela união das micelas, que por sua vez, são constituídas por cadeias moleculares de celulose unidas por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, originando regiões altamente ordenadas (cristalinas) e regiões menos ordenadas (amorfás) (TSOUMIS, 1991).

1.6. Composição Química da Madeira

A madeira é constituída por materiais lignocelulósicos, os quais são compostos, basicamente, por celulose, polioses, ligninas e constituintes menores, denominados extrativos.

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante da natureza. Quimicamente, a celulose é definida como um polímero linear de cadeia longa, formada por unidades de β -D-Glicopirranose, unidas por ligações glicosídicas, formando resíduos de celobiose, os quais são as unidades repetitivas da cadeia de celulose, conforme se observa na Figura 4 (FENGEL; WEGENER, 1989). Cada unidade de anidroglicose, na molécula de celulose, contém três grupos hidroxilas livres, posicionados nos carbonos 2, 3 e 6. Desta forma, as duas extremidades diferem entre si devido à existência de um grupo redutor (grupamento hemiacetal) e um não-redutor. A molécula de celulose pode sofrer reações de adição, substituição e oxidação devido à presença de grupos hidroxilas ao longo de sua cadeia (D'ALMEIDA, 1988).

As polioses são polissacarídeos de cadeias mais curtas que as da celulose, geralmente ramificados e constituídos por diferentes unidades de açúcares com cinco (pentoses) e seis átomos de carbono (hexoses). A Figura 4 ilustra as unidades monoméricas normalmente encontradas em polioses, as quais são: β -D-xilose, β -D-glicose, β -D-manose, α -D-galactose, α -L-arabinose, ácido β -D-glicurônico, β -D-galactourônico e ácido α -D-4-o-metil-glicourônico (CHAI; ZHU, 2001; FENGEL; WEGENER, 1989).

As ligninas são macromoléculas amorfas de elevada massa molecular, que conferem rigidez à parede celular, sendo definidas como um composto aromático constituído por unidades fenilpropânicas, tais como: p-hidroxifenil-propano, guaiacilpropano e siringilpropano. As ligninas apresentam estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra,

proporcionando ainda maior resistência contra ataques de microrganismos (BROWNING, 1967; FENGEL; WEGENER, 1989; LIN; DENCE, 1992).

Como se observa na Figura 4, a molécula de lignina é bastante complexa, apresentando em sua constituição, ligações insaturadas em extensa conjugação, capazes de conferir cor à madeira. A lignina atua como um sistema policromofórico e suas bandas de absorção abrangem desde o ultravioleta até faixa visível do espectro (DANILAS, 1988). Os principais grupos funcionais encontrados nas ligninas são grupos metoxilas, grupos hidroxilas fenólicos e alifáticos, grupos carbonilas e carboxílicos, grupos éter e duplas ligações (FENGEL; WEGENER, 1984).

Os extrativos são constituintes menores, presentes em pequenas quantidades na madeira, solúveis em água, álcool, benzeno ou outros solventes orgânicos neutros ou volatilizados por arraste a vapor. Os extrativos compreendem cerca de 3 a 10% da madeira (base seca) e englobam vários grupos, dentre eles, as resinas, que constituem uma série de compostos diferentes, tais como terpenos, lignanas, estilbenos, flavonóides e outros compostos aromáticos. Compostos orgânicos, como gorduras, ceras, ácidos graxos, esteróides, alcoóis e hidrocarbonetos de elevada massa molecular também podem estar presentes nos extrativos (D'ALMEIDA, 1988).

Figura 4- Estruturas químicas dos constituintes da madeira: (a) celulose, (a) polioses, (c) precursores primários da lignina, (d) modelo de lignina.

1.7. Fabricação de Polpa Celulósica

O setor de celulose e papel envolve a fabricação de polpas celulósicas para a produção de papéis a partir de diversos tipos de matérias-primas, principalmente a madeira. A conversão da madeira em polpa é realizada por processos denominados de “polpação”. A fabricação de papel é realizada em várias etapas e dependendo da finalidade da produção, são empregados diferentes processos, a fim de obter diversos tipos de papéis, como: papel para embalagem, para imprimir e escrever, cartão e cartolina e para fins sanitários. A seguir, serão apresentados alguns tipos de polpação, os quais foram classificados em: “processos convencionais” e “processo organossolve”.

1.7.1. Processos Convencionais

Conforme mencionado anteriormente, existem diversos processos de polpação, cada qual empregado para obter diferentes produtos finais. Os processos de polpação são tradicionalmente classificados de acordo com o rendimento obtido no processo. Polpas com alto rendimento (80 a 95%) são obtidas através dos processos: mecânico, termomecânico (TMP), quimiomecânico (CMP), quimiotermomecânico (CTMP) e semi-químico. Polpas com baixo rendimento (30 a 50%) são obtidas principalmente por meio de processos químicos, como Kraft, soda e sulfito. Este trabalho apresentará uma abordagem voltada para o processo de polpação quimiotermomecânico (CTMP), uma vez que as amostras estudadas foram produzidas por tal processo.

Contudo, é importante citar rapidamente alguns comentários a respeito dos processos de polpação química, dentre os quais merece destaque o processo Kraft, por ser amplamente empregado pelas indústrias de celulose e papel. Tal processo é classificado como polpação

química porque envolve adição de produtos químicos em maiores concentrações, comparando-se com processos de alto rendimento. A polpação Kraft utiliza sulfeto de sódio e hidróxido de sódio, em reator pressurizado e temperatura elevada. Neste processo, há grande remoção de lignina e o rendimento obtido de fibras em relação à quantidade de matéria-prima é aproximadamente entre 45 e 50%. A polpação Kraft é muito empregada, por exemplo, para a fabricação de papéis de impressão (FENGEL; WEGENER, 1989; CARDOSO, 2006).

1.7.1.1. O Processo Quimiotermomecânico (CTMP)

O interesse pelos processos de polpação de alto rendimento tem sido crescente, principalmente devido à possibilidade de maior aproveitamento da matéria-prima, visto que a oferta de madeira está se tornando cada vez mais escassa, num contexto mundial. As polpas quimiotermomecânicas são produzidas a partir do amolecimento da madeira por um pré-tratamento químico, menor do que em pastas semiquímicas, com adição de sulfito de sódio (Na_2SO_3) e hidróxido de sódio (NaOH) em baixas concentrações, seguido da separação das fibras sob pressão, empregando um desfibrador de disco. O aumento da temperatura também favorece a liberação das fibras devido ao processo de plastificação (amolecimento) da lignina. Assim, a separação das fibras ocorre devido à aplicação de fortes tensões de cisalhamento aos cavacos de madeira, com pouca adição de reagentes químicos, em temperaturas brandas, possibilitando a obtenção de produtos com alto rendimento (~85%) (NEVES, 1988).

Nestas condições, ocorre remoção de pequenas quantidades de lignina e polioses; as fibras apresentam-se bem separadas e menos danificadas, quando comparadas com fibras provenientes de outros processos de polpação com alto rendimento. A pasta resultante apresenta um elevado teor de finos, devido à necessidade de um tratamento mecânico intenso durante o desfibramento. A Tabela 2 apresenta três etapas normalmente utilizadas em

processos de polpação quimiotermomecânicos, bem como algumas condições empregadas neste tipo de processo (NEVES, 1988).

Tabela 2- Condições normalmente empregadas em processos CTMP (NEVES, 1988).

Tipo de Madeira:	Etapas:		
	(1) Impregnação	(2) Tratamento com vapor	(3) Rendimento da pasta não branqueada
Coníferas	1-5% Na ₂ SO ₃	2-5 min 120-135°C	91-96%
Folhosas	0-3% Na ₂ SO ₃ 1-7% NaOH	0-5 min 100-120°C	88-95%

Como se observa na Tabela 2, o licor de impregnação normalmente usado contém sulfito de sódio ou misturas deste com hidróxido de sódio. Após a impregnação, os cavacos sofrem um breve aquecimento a vapor, com temperaturas variando entre 100 e 135°C, durante poucos minutos, sendo o suficiente para iniciar as reações de sulfonação da lignina, além de favorecer o processo de plastificação dessa macromolécula.

Com a formação da estrutura lignina-SO₃⁻, a lignina nativa, que se caracteriza por sua natureza hidrofóbica, começa a inchar e a absorver água. Ao mesmo tempo, as hemiceluloses de baixa massa molecular são degradadas. Durante o desfibramento dos cavacos, tanto a sulfonação, quanto o inchamento da lignina da lamela média facilitam a separação das fibras. A Tabela 3 apresenta algumas características de pastas quimiotermomecânicas de abeto preto (black spruce) produzidas por diferentes tratamentos (NEVES, 1988).

Tabela 3- Características de pastas CTMP obtidas a partir de abeto preto (NEVES, 1988).

Tipo de licor	¹ % SO ₂	² IA	³ CAR	⁴ Alvura
Sem pré-tratamento	-	31	5,1	51
Sulfito ácido (pH 1,8) (50 g L ⁻¹)	10	37	6,4	59
Bissulfito (pH 5,0) (55 g L ⁻¹)	11	33	5,8	52
Sulfito neutro (pH 9) (50 g L ⁻¹)	7	34	5,9	57

¹ % SO₂ sobre a massa de madeira; ² Índice de arrebentamento (kPa m² g⁻¹); ³ Comprimento de auto-ruptura (km); ⁴ Alvura (%SCAN).

De modo geral, é possível que as características da pasta sejam influenciadas pelo grau de sulfonação, considerando as seguintes propriedades (NEVES, 1988):

- Comprimento de auto-ruptura: é função do grau de sulfonação da lignina, desde que a comparação seja feita a um mesmo nível de energia específica (kWh/t PSE). O comprimento de auto-ruptura tende a ser maior à medida que o grau de sulfonação é elevado;
- Energia necessária ao desfibramento (kWh/t PSE): é função do grau de sulfonação da madeira. À medida que o grau de sulfonação aumenta, o consumo de energia diminui;
- Coeficiente específico de espalhamento de luz, expresso em $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$: diminui com o aumento da sulfonação.

A alvura da pasta CTMP depende não apenas da cor original da madeira, mas também pode ser influenciada pelas condições do processo. Para muitas espécies de madeira, seus corantes naturais são parcialmente extraídos quando se é efetuado pré-tratamento com bissulfito. Utilizando madeiras claras é possível a obtenção pastas não-branqueadas com grau de alvura entre 65 e 75% SCAN (NEVES, 1988).

1.7.2. Processo Organossolve

Além dos processos de polpação já citados, o uso de solventes orgânicos para a remoção da lignina caracteriza outros processos, denominados de polpação Organossolve. Atualmente, a produção industrial Organossolve não está implantada, mas já houve produção de polpas com qualidades comparáveis às obtidas no processo Kraft, como por exemplo, a operação de uma indústria (em Newcastle – Canadá, em 1989) com capacidade de produzir 300 toneladas de polpa ao dia, operando com o Processo ALCELL, o qual utilizava uma

mistura etanol/água (1:1, v:v), a 195°C de temperatura e pressão de 400 psi (~28 atm) (CURVELO, 1992).

Estudos utilizando solventes orgânicos a elevadas pressões, em processos de polpação, têm sido desenvolvidos com o emprego de fluidos no estado sub/supercrítico. Nestes casos, o uso de condições sub/supercríticas deve permitir que a mistura solvente possa reagir em alguma extensão com a lignina e dissolver os derivados gerados no processo. Em processos de deslignificação e polpação, o emprego de sistemas sub/supercríticos, pode ocasionar benefícios ambientais e econômicos, no que diz respeito à produção industrial.

1.7.2.1. Definição de Fluido Supercrítico

Um fluido no estado supercrítico pode ser definido como um gás muito “denso”, ou um estado no qual as fases líquida e gasosa são indistinguíveis (RADOSZ et al., 1987). O ponto crítico de um fluido é caracterizado pelo término da coexistência de suas fases líquido e vapor, sendo definido, em um diagrama de fases *pressão x temperatura*, por uma temperatura crítica (T_c) e uma pressão crítica (P_c), acima das quais a substância não se comporta como um gás ou como um líquido, mas possui propriedades de ambos. No instante em que a temperatura e a pressão de determinada substância excedem o ponto crítico, o fluido é denominado supercrítico (SAVAGE et al., 1995).

A Figura 5 ilustra o diagrama de fases *pressão x temperatura* para o dióxido de carbono (CO_2) puro. Há regiões em temperaturas e pressões definidas, em que o CO_2 pode existir nos estados sólido, líquido ou gás. Estas regiões são unidas por curvas, indicando a coexistência entre duas fases (sólido/líquido, sólido/gás e líquido/gás). O ponto triplo consiste na região onde as três curvas se interceptam, indicando que os três estados físicos (sólido, líquido e gás) coexistem em equilíbrio. O dióxido de carbono apresenta ponto crítico na

temperatura de 31°C e pressão de 73 bar. Portanto, acima destas condições, assume características de líquido e gás (SAVAGE et al., 1995).

Figura 5- Diagrama de fases *pressão x temperatura* para o CO₂ puro (FERREIRA, 2001).

Analisando o diagrama de fases (Figura 5) é possível concluir que duas fases podem coexistir indefinidamente na temperatura ou pressão de transição de fases. Mas apenas uma será estável na região em que os valores de temperatura e pressão se encontrem acima ou abaixo da curva de transição. A curva de transição do equilíbrio líquido-gás é interrompida em um ponto denominado “ponto crítico”, no qual não ocorre mais liquefação quando a pressão é elevada ou vaporização pelo aumento de temperatura. Quando a fase líquida e a fase gasosa coexistem, um aumento de temperatura a volume constante implica em um aumento de pressão e, portanto, a diferença entre a densidade de ambas as fases diminui. Quando se torna impossível distinguir a diferença entre as densidades, surge uma única fase e se inicia uma região de pressão e temperatura acima dos valores críticos, denominada região supercrítica.

Os fluidos no estado supercrítico possuem propriedades bem diferentes daquelas existentes a pressões e temperaturas menores que às do ponto crítico, sendo por isso, também

denominados de gases densos, devido a altas densidades observadas neste estado (RADOSZ et al., 1987). A Tabela 4 mostra os parâmetros supercríticos de algumas substâncias.

Tabela 4- Parâmetros supercríticos de alguns fluidos (KIRAN; BRENNECKE, 1993).

Fluido	Temperatura (°C)	Pressão (atm)
Ácido acético	57,9	319,6
Acetona	235,5	47,0
Água	374,2	217,6
Amônia	132,5	111,3
Dióxido de carbono	31,1	72,8
Etanol	240,7	60,6
Nitrogênio	-146,9	33,0

Os fluidos supercríticos apresentam alta difusibilidade e baixa viscosidade, características que conduzem à maior transferência de massa e melhores resultados em processos de extração, quando comparado com o uso de solventes líquidos. Também apresenta tensão superficial muito baixa e com isso, melhor poder de penetrabilidade (SAVAGE et al., 1995).

Para aumentar a eficiência da extração de um determinado composto, por exemplo, em presença de CO₂, utilizam-se aditivos capazes de garantir um aumento da polaridade da mistura, além de evitar o uso de fluidos mais caros e, possivelmente, mais tóxicos. A adição de compostos mais polares, também chamados de modificadores ou de co-solventes, ao sistema reacional, pode ser empregada a fim de proporcionar um aumento na capacidade de solvatação da mistura (CASTRO, 1994).

1.7.3. Branqueamento de Polpa Celulósica

O branqueamento caracteriza-se, principalmente, pela modificação e/ou remoção de substâncias químicas remanescentes do processo de polpação e capazes de gerar cor à polpa. Para medir a cor de materiais foram desenvolvidos índices específicos, como por exemplo, o fator de reflectância difusa no azul (alvura ISO), que é usado para avaliar a qualidade óptica da pasta após o branqueamento (DANILAS, 1988). O objetivo do branqueamento é aumentar a alvura por descoloração ou dissolução de componentes coloridos na polpa, tais como: lignina e seus produtos de degradação, extrativos, íons metálicos, carboidratos não celulósicos e impurezas diversas. Ao aumentar a alvura, a qualidade visual da polpa torna-se melhor, aumentando também o valor do produto final, como papéis para impressão, embalagem e produtos absorventes (CARDOSO, 2006).

Os métodos de branqueamento da pasta mecânica diferem daqueles usados no branqueamento da polpa química, considerando que na polpa mecânica, quase todos os componentes originais da madeira permanecem na polpa. As pastas de alto rendimento são branqueadas por reagentes que alteram quimicamente os cromóforos presentes na lignina sem removê-los. Vários reagentes químicos podem ser utilizados, tais como: sulfito de sódio, borohidreto de sódio, bissulfito de sódio, ditionito de sódio, hipoclorito de sódio, que são agentes redutores e peróxido de hidrogênio, que é um agente oxidante (CARDOSO, 2006).

O branqueamento com sulfito, bissulfito e ditionito de sódio é muito utilizado em polpas mecânicas convencionais destinadas à fabricação de papel jornal, as quais não necessitam altos graus de alvura. Contudo, com a ampliação do uso de pastas de alto rendimento, alvuras mais altas e mais estáveis estão sendo requeridas. Isto pode ser alcançado através do branqueamento com peróxidos em meio alcalino. Ganhos de alvura em até 30 pontos podem ser obtidos com o uso deste reagente, o que significa a produção de polpas com

alvuras quase que comparáveis às obtidas no branqueamento de polpas químicas (CARDOSO, 2006).

A composição química e a qualidade da madeira são aspectos importantes que influenciam no branqueamento de pastas de alto rendimento empregando peróxidos. Madeiras com grande quantidade de extrativos produzem pastas mais difíceis de branquear. A presença de cascas e a idade da árvore também são outros fatores que reduzem a sua branqueabilidade (CARDOSO, 2006).

Metais de transição, como manganês, ferro e cobre são capazes de comprometer a eficiência do branqueamento, uma vez que podem participar de reações de degradação do peróxido de hidrogênio, formando radicais hidroxilas, causando oxidação da cadeia celulósica e contribuindo para o escurecimento da polpa (BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001). Estudos relataram que a máxima eficiência do branqueamento com peróxido de hidrogênio é alcançada quando o estágio é precedido por um tratamento de remoção de metais, utilizando estágio ácido ou quelante, além da adição de quantidades adequadas de peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio, sulfato de magnésio e agente complexante (EDTA, DTPA). É importante salientar também que a ordem de adição desses reagentes químicos pode influenciar no desempenho do estágio (VUORINEN et al., 1996; ABAD et al., 2002; LAPIERRE, BERRY; BOUCHARD, 2003; SALVADOR et al., 2003).

A eficiência do branqueamento de polpas mecânicas com peróxido aumenta com o aumento da consistência, pois em alta consistência, a concentração do peróxido no sistema de branqueamento é mais alta e como resultado, as reações de branqueamento competem favoravelmente com as reações de formação de cromóforos. A temperatura ótima para o branqueamento de pastas de alto rendimento com peróxido situa-se na faixa de 40 a 70°C para tempos de retenção de duas horas. Devido à alta instabilidade do peróxido de hidrogênio, faz-se necessário o uso de estabilizantes para o branqueamento de pastas de alto rendimento.

Dentre os estabilizantes mais utilizados destacam-se os agentes quelantes, silicato de sódio e sulfato de magnésio (CARDOSO, 2006).

Estudos envolvendo branqueamento de polpas termomecânicas de *Eucalyptus grandis* revelaram a obtenção de alvuras na faixa de 64 a 78% ISO, dependendo da temperatura empregada na polpação, da adição de cargas de peróxido de hidrogênio a 3,0% (concentração de 100%), 2,1% de hidróxido de sódio, 4,9% de silicato de sódio e 0,2% de DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético), a 85°C, 120 minutos e 12% de consistência (GAMOEDA. 1988).

Jackson e colaboradores (1987) aplicaram 6,0% de H₂O₂ (peróxido de hidrogênio), 3,0% de NaOH (hidróxido de sódio), 4,0% de Na₂SiO₃ (silicato de sódio) e 0,2% de agente quelante, sobre uma pasta CTMP, obtendo alvura de 82,5% ISO. Um estudo empregando 4,8% de H₂O₂ e 4,1% de NaOH, para branquear polpa CTMP de *Eucalyptus grandis*, mostrou valores de alvura entre 69 e 73% ISO (BOHN; FUENTES, 1987 apud NEVES; OTSUKI, 1990, p. 1-17).

Pastas CTMP de *Eucalyptus saligna* com alvura inicial de 43,3% ISO foram branqueadas a alvuras de até 75% ISO empregando, dentre outras, as seguintes condições: 6% de H₂O₂, 2% de NaOH, 3% de Na₂SiO₃, 0,5 % de EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético), 0,05% de MgSO₄ (sulfato de magnésio), a 12% de consistência, 120 minutos e 70°C (NEVES; OTSUKI, 1990). He e Ni (2007) empregaram amostras de polpa CTMP de *Eucalyptus grandis* com alvura inicial de 36,5% ISO e aplicaram 6,2% de H₂O₂, 4% de NaOH, 2,6% de Na₂SiO₃, 0,3% de MgSO₄, a 16% de consistência, 80°C e 180 minutos; o pH final da reação de branqueamento foi 9,55 e a alvura obtida foi 83,8% ISO.

BOHN, W. L.; FUENTES, E. F. **Chemi-mechanical pulping of *Eucalyptus* for use in printing and writing papers.** In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 20., 1987, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Celulose e Papel, 1987.

Ao se comparar com as polpas químicas, as pastas de alto rendimento possuem custo menor, entretanto, devido à sua natureza, são mais vulneráveis ao amarelecimento causado pela exposição à luz e ao calor. Este é um importante fator que limita o uso de pastas de alto rendimento na fabricação de papéis de impressão de alta qualidade. Por isso, este tipo de polpa possui maior uso na fabricação de papéis imprensa, papéis absorventes e papéis para embalagem (BEYER; FISCHER; SÜSS, 2006; JÄÄSKELÄINEN et al., 2006).

Diversos estudos têm sido publicados a respeito da reversão de alvura nas polpas, mas as reações responsáveis pelo amarelecimento ainda não foram totalmente explicadas. Sabe-se que a lignina é a maior responsável pelas mudanças estruturais, sendo que outros componentes, como extrativos, íons metálicos e até mesmo celulose e polioses oxidadas também produzem efeito na reversão de alvura (BEYER; FISCHER; SÜSS, 2006; JÄÄSKELÄINEN et al., 2006; GELLERSTEDT, 2007; SEVASTYANOVA et al., 2007).

O aumento da alvura pode ocasionar a oxidação da celulose originando grupos carbonílicos e carboxílicos, contribuindo para a reversão de alvura. Os principais produtos de decomposição do peróxido de hidrogênio em meio alcalino são: ânion hidroperóxido (HOO^-), uma espécie nucleofílica que reage preferencialmente com as estruturas da lignina; e radicais hidroxilas, os quais são oxidantes fortes e reagem tanto com a lignina quanto com a fração celulósica, podendo causar degradação dos carboidratos, levando ao amarelecimento da polpa devido à formação de grupos carbonílicos. A reversão de alvura é um fenômeno complexo e pode ter início pela radiação de luz ou calor, podendo sofrer influência do teor de umidade presente no ambiente (SUN; FANG; TOMKINSON, 2000; PARTHASARATHY; COLODETTE, 2007).

Além da medida de alvura, as propriedades físico-mecânicas das polpas também podem fornecer informações importantes sobre a qualidade da polpa e a eficiência do processo empregado. Segundo Pan (2004), a carga de álcali determina, em grande extensão,

as propriedades de resistência de polpas mecânicas de coníferas em branqueamento com peróxido alcalino. Em trabalho publicado, este autor relata o branqueamento de polpa CTMP de conífera com alvura inicial de 61,6% ISO, variando as concentrações de H_2O_2 e NaOH sob as seguintes condições: 15% de consistência, 70°C, 120 minutos, 3% de Na_2SiO_3 , 0,05% de MgSO_4 e 0,1% de DTPA. Nestas condições, aumentando a porcentagem de peróxido na faixa de 0 a 4%, mantendo fixa a porcentagem de hidróxido de sódio em 3%, houve decréscimo do pH do licor e diminuição do índice de tração; em contrapartida, mantendo fixa a concentração de peróxido em 4% e aumentando a porcentagem de hidróxido de sódio de 0 a 4%, observou-se aumento da alcalinidade, resultando em maiores índices de tração.

Rabelo e colaboradores (2005), em seus estudos envolvendo o branqueamento de polpas Kraft revelaram que o uso do estágio de peróxido ácido catalisado com molibdênio (P_{Mo}) contribui para melhorar a eficiência de deslignificação e conseqüentemente, reduzir o consumo de reagentes químicos no branqueamento. O estágio é normalmente realizado em temperaturas altas, entre 90 e 95°C, pH 3,5, 120 minutos de reação, 0,01% de molibdênio e 0,5% de peróxido de hidrogênio, para polpas Kraft. Os resultados mostraram significativos ganhos de alvura, redução dos teores de lignina e ácidos hexenurônicos, sem prejudicar a viscosidade da polpa, ou seja, sem danificar a cadeia celulósica. Segundo Sundman (1988 apud RABELO et al., 2005, p. 1-17), o molibdato em condições ácidas pode formar um complexo ativo, juntamente com o peróxido de hidrogênio, denominado diperóxi-molibdênio, conforme ilustra a Figura 6.

SUNDMAN, G. I. J. **Molybdenum – and tungsten – catalyzed reactions of acid hydrogen peroxide with Kraft lignin model compounds and enzymatically – liberated Kraft lignin**. Thesis (Ph. D.) – SUNY College of Environmental Science and Forestry, Syracuse – New York, 1988.

Figura 6- Formação do complexo diperoxí-molibdênio em meio ácido aquoso (SUNDMAN, 1988).

Durante o estágio de peróxido ácido catalisado por molibdênio (P_{Mo}) ocorre ataque preferencial aos ácidos hexenurônicos e em seguida, à lignina. O complexo com os ácidos hexenurônicos é originado a partir da formação de epóxido por meio da ligação dupla desses ácidos, com posterior decomposição do complexo em ácido fórmico. A reação com a lignina envolve a oxidação de ligninas do tipo bifenila, as quais sofrem, principalmente, desmetoxilação.

1.8. Reações da Lignina

A macromolécula de lignina apresenta sítios reativos nos átomos da cadeia lateral propânica, nos núcleos aromáticos, nos grupos metoxilas e em menor frequência, no grupo hidroxila fenólico. A seguir, são apresentadas algumas reações possíveis de ocorrer com a lignina tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, na presença de peróxido de hidrogênio. Os dados seguintes foram extraídos da literatura especializada (FENGEL; WEGENER, 1989).

1.8.1. Reações em Meio Ácido

Os fragmentos de lignina possuem pares de elétrons no átomo de oxigênio fenólico, podendo interagir com os elétrons π do anel aromático, criando elevada densidade eletrônica (δ^-) em diferentes sítios. Conforme a Figura 7, em unidades arilalcano, esses centros ativos se

localizam nas posições orto e para (Figura 7-a); em unidades com uma ligação dupla alifática em conjugação com o anel, ocorre outro sítio de alta densidade eletrônica, que se encontra no átomo de carbono beta (Figura 7-b). Centros de deficiência eletrônica são formados pela transição de unidades arilalceno e arilpropeno em intermediários de metileno quinona por eliminação de substituintes dos carbonos alfa e gama. Os sítios de ataque eletrofílicos correspondem a regiões de alta densidade eletrônica (δ^-) e os de ataque nucleofílicos correspondem a posições com deficiência de elétrons (δ^+) (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 7- Sítios de densidade eletrônica alta (δ^-) e baixa (δ^+) em unidades arilalceno (a) e arilpropeno (b) em meio ácido (FENGEL; WEGENER, 1989).

Em meio ácido, a presença de prótons causa a formação de diferentes tipos de íons carbônio intermediários, os quais possuem elevada afinidade por agentes nucleófilos. Conforme a Figura 8, a protonação ocorre geralmente em grupos hidroxilas e éteres do átomo de carbono benzílico (α -C) de unidades com grupos hidroxilas fenólicos livres ou eterificados, gerando um sistema carbônio-oxônio. O sistema pode gerar fragmentação da lignina ou reações de condensação, dependendo do tipo de nucleófilo ativo (Figura 9).

Figura 8- Conversão de grupos α -éter em íons carbônio e oxônio, respectivamente (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 9- Reações de condensação de lignina com ácidos minerais concentrados: (a) ácido sulfúrico; (b) fluoroglicinol / ácido clorídrico (FENGEL; WEGENER, 1989).

As reações de branqueamento em meio ácido incluem tratamentos com dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, ácido peracético e ozônio. O passo inicial das reações de branqueamento é geralmente ataque eletrofílico nos sítios de alta densidade eletrônica, seguido por reações nucleofílicas (FENGEL; WEGENER, 1989).

A espécie reativa nas reações de peróxido de hidrogênio e ácido peracético em meio ácido corresponde ao íon hidroxônio (HO^+), havendo também possibilidade da participação de radicais hidróxi como agentes reativos. A Figura 10 apresenta algumas reações da lignina

com íons hidroxônio, tais como: (1) adição de grupos hidroxilas no anel; (2) desmetilação oxidativa; (3) abertura oxidativa do anel; (4) deslocamento da cadeia lateral; (5) clivagem das ligações β-aryl éter e (6) epoxidação das estruturas olefinicas.

Figura 10-Principais reações das unidades de lignina com íons hidroxônio (FENGEL; WEGENER, 1989).

Além da possibilidade de ocorrência das reações anteriormente descritas, entre as estruturas da lignina e peróxido de hidrogênio em meio ácido, conforme será apresentado adiante, o presente trabalho teve como um dos objetivos verificar uma hipótese de reação descrita por Nolen e colaboradores (2002), na qual o peróxido de hidrogênio reagiria com dióxido de carbono em condições supercríticas, formando ácido peroxicarbônico, capaz de epoxidar estruturas olefínicas e assim, as estruturas da lignina, modificando os grupamentos cromóforos.

Como exemplo, cita-se a epoxidação de ciclo-hexeno, desenvolvida num sistema bifásico composto de uma fase orgânica (CO₂ supercrítico/olefina) e uma fase aquosa contendo H₂O₂, conforme ilustra a Figura 11 (NOLEN, 2002).

Figura 11-Epoxidação de ciclo-hexeno em sistema bifásico contendo solução aquosa de H₂O₂ e fase orgânica composta por CO₂ e olefina. O dióxido de carbono (1) reage com o peróxido de hidrogênio (2) para formar ácido peroxicarbônico (3), que por sua vez, reage com a olefina (4) gerando óxido de ciclo-hexeno (5) e 1,2-ciclo-exanodiol (6) (NOLEN et al., 2002).

1.8.2. Reações em Meio Alcalino

As reações da lignina submetida ao branqueamento em meio alcalino envolvem a clivagem de ligações C-C, a clivagem de grupos metoxilas, além das indesejáveis reações de condensação. A Figura 12 demonstra a degradação de fragmentos menores de lignina por clivagem de ligações C-C, levando à redução ou total eliminação de cadeias laterais, como por exemplo, o rompimento da ligação entre os carbonos beta e gama, a partir de intermediários quinônicos, com liberação de formaldeído.

Figura 12- Clivagem de ligações C-C, com liberação de formaldeído (FENGEL; WEGENER, 1989).

As reações de condensação competem com as reações de dissolução da lignina, como no caso da polpação sulfito. A condensação em meio alcalino pode ser descrita como a adição de nucleófilos internos, como carbânions de estruturas fenólicas ou enólicas, contendo estruturas carboniladas conjugadas, tais como metileno quinonas. A Figura 13 ilustra três tipos de reações de condensação de ligninas em meio alcalino. A condensação primária (a) ocorre se uma unidade de fenolato for adicionada ao intermediário metileno quinona, originando uma ligação α -5 por liberação irreversível de um próton; a condensação secundária (b) ocorre com fragmentos contendo estruturas conjugadas da cadeia lateral, resultantes de clivagem éter sulfidolítica, com liberação de um próton e formaldeído; uma condensação com formaldeído (c), resultante da redução da cadeia lateral, gera estruturas diarilmetano.

Figura 13- Reações de condensação de lignina em meio alcalino (FENGEL; WEGENER, 1989).

Os grupos metoxila são clivados predominantemente por hidrogenossulfetos, com liberação de metilmercaptanas e, em pequenas extensões, podem ser clivados por íons hidroxila, com formação de metanol em quantidades mínimas, conforme ilustra a Figura 14.

Figura 14- Clivagem alcalina de grupos metoxilas (FENGEL; WEGENER, 1989).

O peróxido de hidrogênio em meio alcalino forma os ânions hidroperóxido ($\text{HOO}^{\ominus}$), capazes de reagir com as estruturas quinóidicas da lignina, formando ácido dicarboxílico e estruturas oxiranas, como apresenta a Figura 15.

Figura 15- Reação dos ânions peróxido de hidrogênio em estruturas metileno quinona da lignina (FENGEL; WEGENER, 1989).

Além dos ânions HOO^- , o peróxido de hidrogênio se decompõe em radicais extremamente reativos, tais como hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), hidroperoxila ($\text{HOO}^\bullet$) e íon peróxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), os quais também participam das reações de branqueamento em meio alcalino (FENGEL; WEGENER, 1989).

1.9. Estado da Arte

A aplicação de dióxido de carbono na indústria de celulose e papel visa, especialmente, ao tratamento de efluentes industriais, bem como as etapas de lavagem, neutralização de polpa Kraft, controle de pH de polpa tissue (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL, 1994), além do recente uso em reações de polpação organossolve, em escala laboratorial (PIMENTA, 2002).

A separação de materiais lignocelulósicos utilizando fluido em estado supercrítico tem sido estudada em escala de laboratório, apresentando bons resultados em processos de polpação e deslignificação (KIRAN; BALKAN, 1994). O uso de condições supercríticas deve permitir a extração da lignina e solubilização dos demais componentes gerados no processo. Admitindo-se uma situação ideal, a lignina e os demais compostos remanescentes dos tecidos

vegetais e extraídos no processo, seriam obtidos em forma sólida, reduzindo a geração de efluentes industriais e conseqüentemente, os dispendiosos gastos para recuperação de reagentes químicos (KIRAN; BALKAN, 1994).

Fremont (1981) utilizou dióxido de carbono puro no tratamento de madeira de pinheiro, à temperatura de 40°C e 81 bar de pressão (condições próximas do ponto crítico – $T_c = 31^\circ\text{C}$ e $P_c = 72,8$ bar) e obteve apenas 3,9% de perda de massa. O baixo valor obtido neste trabalho limita o uso isolado deste fluido para o tratamento de materiais lignocelulósicos, pelo menos nas condições empregadas no trabalho citado.

Foram relatados vários estudos sobre a extração de lignina do híbrido *Eucalyptus urograndis* utilizando diferentes composições de co-solvente dioxano/água, na presença de dióxido de carbono (FERREIRA, 2001; FERREIRA; CURVELO; DURAN, 2001; FERREIRA et al., 2001). Estes estudos mostraram a importância do pH do meio reacional, e levaram a valores de deslignificação similares aos obtidos nos processos utilizados industrialmente. Experimentos utilizando misturas etanol/água, em presença de dióxido de carbono, revelaram melhores resultados quando foram empregadas pressões mais elevadas (FERRERIRA et al., 2001). Reações de deslignificação de bagaço de cana-de-açúcar com dióxido de carbono em estado supercrítico, também foram estudadas, utilizando como misturas co-solventes metanol/água e etanol/água. Os intervalos de pressão utilizados foram de 147 a 232 bar e temperaturas de 142 a 198°C, tendo sido obtidas extensões de deslignificação da ordem de 93% (PASQUINI et al., 2001b). A presença de água na mistura co-solvente afeta drasticamente o fator rendimento, devido à hidrólise dos polissacarídeos. Quando comparado às polpações organossolve etanol/água, observaram-se comportamentos mais eficientes ao utilizar o sistema com dióxido de carbono em estado supercrítico e elevadas pressões (PASQUINI et al., 2001a).

Pimenta (2002) estudou o comportamento da madeira de *Pinus taeda* submetida a processo de polpação organossolve em condições sub e supercríticas com dióxido de carbono, demonstrando a viabilidade do uso destas condições para a produção de polpas celulósicas. Os experimentos descritos mostraram a obtenção de polpa com 75 min de reação, empregando-se pressão de 65 bar, temperatura de 150°C e mistura co-solvente contendo 45% de propanol. Esta situação levou a um rendimento de polpa de 41,6% e um teor de lignina residual de 4,5% correspondente a uma extensão de deslignificação em torno de 94%.

Minami e colaboradores (2003) estudaram a reatividade da lignina focalizando as ligações 5-5, β -1, β -O-4 e α -O-4 usando alguns compostos de modelos de lignina. Os resultados mostraram que as ligações 5-5 e β -1 foram estáveis em metanol supercrítico, enquanto ambas as ligações β -O-4 e α -O-4, foram clivadas rapidamente. Isso indica que o tratamento com metanol supercrítico despolimeriza efetivamente a lignina para produtos de baixa massa molecular, por clivagem das ligações éter.

Recentemente, um novo método de branqueamento de polpas celulósicas tem sido estudado envolvendo a associação entre peróxido de hidrogênio e dióxido de carbono em condições sub/supercríticas, na tentativa de aliar o poder oxidante do peróxido de hidrogênio, com as propriedades dos fluidos supercríticos. Este método foi apenas estudado por nosso grupo de pesquisa empregando-se polpa química, obtida pelo processo Kraft (FRANCISCO et al., 2004; FRANCISCO, 2005).

Dentre os experimentos realizados, foram empregadas misturas de peróxido de hidrogênio e água na presença de dióxido de carbono líquido, 10% de consistência da polpa, 0,5% de peróxido de hidrogênio, durante 60 minutos, a 80°C e 70 bar de pressão. A eficiência do estágio em condições sub/supercríticas foi avaliada em estudo comparativo, com um estágio padrão de peróxido de hidrogênio e água, à pressão atmosférica. Os resultados obtidos revelaram alta taxa de deslignificação, verificada com a análise do número kappa (medida

indireta do teor de lignina na polpa), o qual apresentou redução de 10,3 na polpa Kraft-O₂ original para 4,3 após o estágio com fluido supercrítico. Em contrapartida, o estágio com peróxido de hidrogênio padrão apresentou número kappa igual a 9,4, revelando baixa taxa de deslignificação (FRANCISCO et al., 2004; FRANCISCO, 2005). Assim, a utilização de dióxido de carbono associado com peróxido de hidrogênio, em reações de branqueamento de polpas Kraft, mostrou resultados promissores devido à alta redução do teor de lignina, podendo contribuir para a redução do consumo de produtos químicos, minimizando a produção de efluente.

O presente trabalho visa, principalmente, estudar o branqueamento de polpa quimiotermomecânica empregando peróxido de hidrogênio associado a dióxido de carbono em estado sub/supercrítico.

CAPÍTULO II

2. JUSTIFICATIVA

Os métodos de branqueamento de polpas de alto rendimento utilizam peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como agente alvejante. O efeito do H_2O_2 em meio alcalino é atribuído à formação das espécies HOO^- , capazes de reagir com grupamentos cromóforos da estrutura da lignina, convertendo-os em espécies não-cromóforas (BELLMER, 1968; DANILAS, 1988; PARTHASARATHY; COLODETTE, 2007). A grande quantidade de efluente gerada pode ser reciclada no processo, ou na maioria dos casos, enviada a estações de tratamento de efluentes, onde o descarte final é feito em ambientes aquáticos, gerando enormes gastos para as indústrias, além de contribuir para o desequilíbrio ecológico. Deve-se atribuir importância, também, ao pH alcalino utilizado nos processos de branqueamento com H_2O_2 , pois ao final da reação, é necessário neutralizar o meio até pH próximo de 7, para evitar reações que provocam o amarelecimento da polpa (BELLMER, 1968).

Uma alternativa para reduzir a porcentagem de H_2O_2 e o volume de efluentes líquidos gerados na etapa de branqueamento de polpa quimiotermomecânica e assim, minimizar gastos e possíveis impactos ambientais, seria a utilização de dióxido de carbono (CO_2) líquido ou em condições sub/supercríticas, em associação com H_2O_2 .

Trabalhos recentes demonstram que o H_2O_2 , em presença de água e CO_2 em estado supercrítico, pode levar à formação de ácido peroxicarbônico e íon peroxicarbonato (HCO_4^-), mais reativo do que as espécies HOO^- , podendo epoxidar estruturas olefinicas e assim, as estruturas cromóforas presentes nas ligninas, diminuindo a quantidade de grupamentos cromóforos e a reversão de alvura. Estas espécies químicas (HCO_4^-) são muito instáveis em

condições normais de temperatura e pressão, sendo possivelmente convertidas novamente a H_2O_2 e CO_2 ao final da reação (HÂNCU; GREEN; BECKMAN, 2002; NOLEN et al., 2002).

Com isso, a demanda de água durante a reação poderia ser menor, uma vez que o CO_2 entraria no sistema em estado líquido e no fim da reação, liberado no estado gasoso, contribuindo assim, para a redução das quantidades de efluentes líquidos. O pH ao final da reação permaneceria entre 5,5 e 7,0, de acordo com estudos preliminares, dispensando o uso de reagentes para a neutralização. Além dessas vantagens, o dióxido de carbono, quando comparado a outros fluidos, apresenta baixo custo, condições críticas brandas, compatibilidade ecológica, não é inflamável e possui pouca toxicidade a baixas concentrações (PIMENTA, 2002).

O projeto de doutorado foi baseado nos estudos iniciados durante o mestrado, onde se avaliou o branqueamento de polpa Kraft- O_2 empregando H_2O_2 associado a CO_2 em estado sub/supercrítico (FRANCISCO et al., 2004). Este estágio de branqueamento foi designado pela sigla $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2)}$ e caracteriza-se pelo pH levemente ácido e pela possível presença das espécies HCO_4^- . Contudo, o atual trabalho foi realizado empregando amostras de polpas quimiotermomecânicas, além de maior aprofundamento nas análises químicas envolvidas.

Os estudos durante o mestrado foram baseados na hipótese de formação do íon percarbonato ou peroxicarbonato (HCO_4^-), a partir de H_2O_2 e CO_2 em estado sub/supercrítico, na presença de água, não tendo sido confirmada essa hipótese na prática. Em virtude disso, um dos objetivos do projeto de doutorado foi verificar esta hipótese, por meio de reações químicas com compostos modelos de ligninas, empregando as mesmas condições de branqueamento utilizadas para as polpas. Com os produtos obtidos, seria viável tentar propor um esquema de reação, baseando em informações adquiridas a partir das técnicas espectroscopia de infravermelho e espectrometria de massa e assim, tentar confirmar a hipótese de formação do íon peroxicarbonato durante o estágio de branqueamento.

CAPÍTULO III

3. OBJETIVOS

O presente trabalho teve por objetivo principal o estudo exploratório da viabilidade de se implantar um estágio de branqueamento de polpa quimiotermomecânica de *Eucalyptus*, empregando soluções aquosas de peróxido de hidrogênio em presença de dióxido de carbono a alta pressão, na tentativa de reduzir a produção de efluentes. Os objetivos específicos foram:

1. Estudo do comportamento da polpa CTMP quando submetida ao tratamento com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e dióxido de carbono (CO_2) a alta pressão, empregando planejamento experimental. Variáveis: temperatura, tempo, consistência e porcentagem de peróxido de hidrogênio; respostas: rendimento, teor de lignina, teor de polissacarídeos, alvura, morfologia e propriedades físico-mecânicas das fibras;
2. Realização de branqueamento utilizando condições do processo industrial convencional, para fins comparativos, empregando planejamento experimental. Variáveis: concentrações de peróxido de hidrogênio, silicato de sódio e hidróxido de sódio; respostas: pH, rendimento, composição química, alvura, morfologia e propriedades físico-mecânicas das fibras;
3. Realização de análise estatística e ajuste de modelos matemáticos aos dados obtidos, correlacionando as variáveis do processo com a eficiência de cada branqueamento;
4. Substituição do fluido dióxido de carbono por nitrogênio a fim de verificar o efeito da pressão e a participação do dióxido de carbono nas reações;
5. Extração e caracterização das ligninas das polpas antes e após branqueamento;
6. Utilização de compostos modelos de lignina para o estudo da reação empregando H_2O_2 aquoso na presença de CO_2 .

CAPÍTULO IV

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Matéria-prima Empregada

- Cavacos de madeira de *Eucalyptus grandis* (com idade entre 6 e 8 anos);
- Polpa não-branqueada, obtida pelo processo quimiotermomecânico (CTMP) a partir de madeira de *Eucalyptus grandis*.

4.1.1. Coleta e Preparo das Amostras

As amostras foram cedidas pela empresa MELHORAMENTOS PAPÉIS LTDA - Fábrica Caieiras, localizada na Rodovia Presidente Tancredo de Almeida Neves, km 34 na cidade de Caieiras – SP. A data de coleta das amostras foi 13/01/2006.

A amostra original de polpa não-branqueada coletada na fábrica foi identificada como polpa quimiotermomecânica original, empregando a sigla “CTMP-o”.

As condições de polpação empregadas pela fábrica foram: impregnação dos cavacos de madeira com hidróxido de sódio (20 kg de NaOH por tonelada de material), durante dois minutos, seguindo com dois estágios de refino em discos paralelos, com temperatura no intervalo de 90 a 110°C; no primeiro estágio de refino utilizou-se pressão de 1,5 kgf cm⁻², sendo o segundo estágio realizado a pressão atmosférica.

A polpa CTMP-o foi coletada do processo industrial após passar pelos dois discos refinadores, imediatamente antes de iniciar a etapa de branqueamento, em janeiro de 2006. Após a coleta, a amostra foi centrifugada até 35% de consistência para retirar o excesso de

umidade, sendo armazenada em sacos plásticos, transferidas ao laboratório, onde foi mantida sob refrigeração. Uma pequena parcela da amostra de polpa original foi reservada para análises de caracterização. A amostra restante foi submetida à lavagem exaustiva em duas etapas, onde na primeira utilizou-se água de torneira e na segunda etapa, água destilada. A lavagem possibilitou a remoção de extrativos remanescentes na polpa e do excesso de hidróxido de sódio proveniente da polpação. A amostra foi identificada como polpa CTMP lavada, empregando a sigla: CTMP-L.

Uma fração dos cavacos de madeira foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria (TG), teor de cinzas e concentração de íons metálicos. Posteriormente, selecionou-se uma amostra de cavacos, os quais foram triturados em moinho de facas para produzir serragem com granulometria entre 40 e 60 mesh. A serragem de madeira foi caracterizada empregando as seguintes análises: infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), cristalinidade (raios-X), teor de extrativos totais, teor de lignina Klason total e porcentagem de polissacarídeos.

As polpas CTMP-o e CTMP-L foram analisadas por infravermelho e caracterizadas por diferentes técnicas, em termos de: morfologia de fibras (comprimento e largura), microscopia eletrônica de varredura, cristalinidade, alvura, grau de refino (grau Schopper Riegler), propriedades de resistência (índice de tração e delaminação), estabilidade térmica (TG), porcentagem de cinzas, conteúdo de íons metálicos (Fe, Mn, Cu, Ca, Mg), teor de extrativos totais, teor de lignina Klason total e teor de polissacarídeos.

Para a análise de algumas propriedades das polpas, tais como, alvura, índice de tração e delaminação, foi necessária a formação de folhas de celulose, as quais foram confeccionadas em uma mesa formadora de folhas da Regmed, modelo RK-21, sem ajuste de pH, empregando massa de 6,0 g de polpa (base seca), mantendo a gramatura de aproximadamente 200 g m⁻².

A seguir, são descritos todos os procedimentos analíticos empregados tanto para a caracterização das amostras de cavacos de madeira e das amostras de polpas não-branqueadas (CTMP-o e CTMP-L), quanto para a caracterização das polpas após as reações de branqueamento.

4.2. Teor de Sólidos

A umidade em materiais celulósicos é um fator importante porque influencia em muitas propriedades físicas da madeira e da polpa, tais como, resistência e gramatura. A madeira pode reter água de duas formas: capilaridade (água livre), através dos diferentes poros da madeira, onde a maior parte da água localiza-se no lume das fibras; e absorção (água de ligação) através das paredes das fibras devido à natureza hidrofílica da celulose e das polioses. A água absorvida pelas paredes celulares influencia todas as propriedades da madeira e das polpas, como por exemplo, o inchamento (intumescimento). O teor de água nestes materiais varia em função da umidade relativa do ar (CARDOSO, 2006).

A porcentagem de massa sólida, contida numa fração representativa da amostra úmida, ao realizar a pesagem, é denominada teor de matéria absolutamente seca (teor AS), consistência, ou simplesmente, teor de sólidos. Também é usado, normalmente, o termo “base seca” para se referir à matéria totalmente seca. O teor de sólidos foi determinado em balança OHAUS modelo MB200, empregando, aproximadamente, 2,0 g de amostra úmida, com programação da balança para 105°C, durante 180 minutos. A balança determinou a porcentagem de perda de massa relativa ao teor de umidade da polpa, conforme a Equação (1):

$$\%Sólidos = \frac{massa\ seca\ (g)}{massa\ úmida\ (g)} \times 100 \quad \textbf{Equação (1)}$$

4.3. Índice de Cristalinidade (Difração de Raios-X)

A técnica de difração de raios-X utiliza o espalhamento coerente da radiação X por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura e sua fração cristalina (BAUMHARDT NETO, 2007).

Neste trabalho, após as amostras serem trituradas e peneiradas a uma granulometria específica (fração entre 40 e 60 mesh), estas foram caracterizadas por difração de raios-X para avaliar possíveis modificações em relação à sua cristalinidade, seguindo procedimentos descritos na literatura (BROWNING, 1967; FENGEL; WEGENER, 1989). O equipamento empregado foi um difratômetro Universal de raios-X, Carl-Zeiss-Jena, modelo UDR6, a velocidade de 1,2°/min, no intervalo de 5° a 40° para o ângulo de espalhamento 2θ, operando a uma potência de 40 kV/20 mA.

Considerando um sistema polimérico formado por duas fases, sendo uma ordenada (cristalina) e a outra desordenada (amorfa), como apresenta a Figura 16, é possível estimar o índice de cristalinidade (IC) do sistema (por exemplo, amostra de celulose), por meio da Equação (2):

$$IC = \frac{H_c}{H_a + H_c} \times 100 \quad \textbf{Equação (2)}$$

Onde H_a corresponde à altura referente à fase amorfa ($2\theta \sim 18^\circ$) e H_c corresponde à altura referente à fase cristalina ($2\theta \sim 22,6^\circ$), ambos em relação à linha de base (BROWNING, 1967).

Figura 16- Exemplo de difratograma correspondente a um determinado material lignocelulósico.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o objetivo de observar a morfologia das fibras existentes nos cavacos de madeira utilizados na polpação CTMP e assim, comparar com a morfologia das fibras que compõem as polpas CTMP antes e após as reações de branqueamento.

Preparo do cavaco e das polpas: Foi realizado um corte longitudinal no cavaco de madeira e em seguida, realizou-se fratura de suas fibras em nitrogênio líquido para posterior visualização; as polpas foram secas a 60°C por aproximadamente 12 h, sem controle de umidade.

O equipamento empregado foi um microscópio eletrônico de varredura, modelo LEO-440. Utilizou-se porta-amostra de alumínio, o qual foi preparado, incorporando em sua

base uma fita adesiva de carbono dupla face, onde cada amostra foi fixada e posteriormente, recoberta com ouro para visualização das imagens no microscópio.

4.5. Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises por FTIR foram conduzidas empregando as amostras trituradas (em forma de pó), as quais foram misturadas com o sal KBr seco, mantendo a proporção de 1:100 (0,0010 g de amostra para 0,1000 g de KBr), sendo então, confeccionadas as pastilhas, por prensagem, empregando um molde adequado. As análises foram realizadas na Central de Análises Químicas do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), empregando um equipamento BOMEN, modelo MB 102, com Transformada de Fourier. Os espectros foram obtidos no modo de transmitância, com resolução de 4 cm^{-1} , varredura de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ e 16 varreduras por minuto. Foi realizada corrida em branco entre uma medida e outra para eliminar possível interferência por dióxido de carbono.

4.6. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

Os estudos de estabilidade térmica das amostras de cavacos de madeira e polpas celulósicas foram realizados com auxílio da técnica de termogravimetria, empregando um equipamento da SHIMADZU TA-50 WSI com o módulo TGA 50. As análises foram conduzidas em porta-amostra de platina nas seguintes condições:

Massa: 3,0 a 5,0 mg

Razão de aquecimento: $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Atmosfera: nitrogênio

Intervalo de temperatura: 25 a 900°C

Fluxo: 20 mL min^{-1}

Ao final de cada análise, procedeu-se com a limpeza adequada do equipamento, empregando as mesmas condições citadas anteriormente.

4.7. Análise Morfológica – Comprimento, Largura e Teor de Finos

A caracterização morfológica das fibras foi realizada no laboratório de pesquisa da fábrica Melhoramentos Papéis, empregando um analisador de fibras Galai CIS-100-ANKERSMID, acoplado a uma bomba dosadora do tipo peristáltica, Easy-Load Masterflex, modelo 7518-10.

O procedimento de análise foi realizado a partir de uma suspensão aquosa de fibras na concentração de 20 mg L^{-1} . A suspensão foi preparada pesando-se uma massa de 0,20 g (base seca) de polpa celulósica, a qual foi dissolvida em água destilada e transferida para um balão volumétrico de 100 mL. Em seguida, esta solução foi diluída, retirando-se 10 mL e transferindo-se para um balão volumétrico de 1000 mL. Finalmente, a solução diluída foi completamente adicionada ao analisador de fibras. A análise morfológica envolveu a determinação do comprimento, da largura e do teor de elementos finos das fibras. O equipamento foi programado para detectar os valores mínimos de comprimento e largura dos objetos celulares iguais a $50 \text{ }\mu\text{m}$ e $4 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente, enquanto a programação dos valores máximos foi $6000 \text{ }\mu\text{m}$ para comprimento e $200 \text{ }\mu\text{m}$ para largura. Foram considerados como parâmetro de finos, os elementos celulares cujos valores de comprimento se apresentassem menores ou iguais a $240,00 \text{ }\mu\text{m}$ (finos $\leq 240,00 \text{ }\mu\text{m}$ de comprimento). Foram realizadas três medidas replicadas em cada amostra.

O equipamento analisador de fibras forneceu os dados a partir de um histograma representando a média populacional dos valores de comprimento e de largura das fibras, conforme ilustra a Figura 17, para polpa CTMP-o.

Figura 17- Histograma: (a) comprimento das fibras e (b) largura das fibras.

4.8. Alvura e Reversão de Alvura

As propriedades ópticas de maior interesse para as pastas celulósicas são: cor, alvura, opacidade e reversão. Para especificar a cor de materiais brancos foram desenvolvidos índices específicos, como por exemplo, o fator de reflectância difusa no azul (alvura ISO), o qual é usado para avaliar a qualidade óptica da pasta após o branqueamento. Como a pasta celulósica

é ligeiramente mais absorvente de luz azul que do resto do espectro, é usado o filtro para comprimento de onda de 457 nm (azul), para medir a quantidade de luz refletida pela superfície do papel. A absorção da luz depende da capacidade dos componentes de um material absorver a energia luminosa e convertê-la em outra forma de energia não-visível. O espalhamento ou reflexão da luz depende da estrutura do material e do índice de refração de seus componentes. Define-se como coeficiente de espalhamento de luz a fração de fluxo luminoso difuso que é refletido na sua passagem através de uma camada infinitesimal do material. A relação entre o coeficiente de absorção (K) e o coeficiente de espalhamento (S), com o fator de reflectância intrínseca do material (R_∞), é dada pela Equação (3) de Kubelka-Munk (DANILAS, 1988):

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde R_∞ é o fator de reflectância intrínseca do material, ou seja, de uma folha de espessura infinita. Ao medir R_∞ com o filtro de 457 nm, o fator de reflectância intrínseca corresponde à alvura. A relação K/S pode ser considerada uma medida relativa da quantidade de material colorido presente na amostra.

As medidas de alvura foram realizadas no laboratório de pesquisa da fábrica Melhoramentos Papéis, empregando o equipamento Brightmeter modelo S4-M Brightness Tester (Techidyne), com base nos procedimentos da norma Tappi T452 om-98, com algumas adaptações. Para as medidas de alvura foram confeccionadas folhas celulósicas com gramatura de aproximadamente 200 g m^{-2} . A estabilidade da alvura foi estudada empregando a medida de reversão de alvura, que foi calculada pela diferença entre a alvura antes do envelhecimento em estufa a 105°C durante 3 horas e após o envelhecimento em estufa, conforme a Equação (4), baseando na norma Tappi T453 Sp-97. Os resultados de alvura e de reversão de alvura foram expressos em $^\circ\text{GE}$.

$$\text{Reversão Alvura} = \text{Alvura}_{\text{antes envelhecimento}} - \text{Alvura}_{\text{após envelhecimento}} \quad \textbf{Equação (4)}$$

4.9. Propriedades Físico-Mecânicas das polpas

As amostras de polpas foram caracterizadas quanto ao índice de tração e delaminação, quanto ao peso específico aparente e grau Schopper Riegler, sendo todas essas análises realizadas no laboratório de pesquisa da fábrica Melhoramentos Papéis, em Caieiras (SP). Apesar de algumas medidas, como índice de rasgo, índice de arrebatamento e resistência ao ar não terem sido determinadas no presente trabalho, é relevante ressaltar a importância das mesmas na complementação de dados referentes à amostra de interesse.

O índice de tração e a delaminação foram determinados, respectivamente, baseando nos procedimentos descritos nas normas Tappi T494 om-96 e Tappi T541 om-89, com algumas adaptações, empregando um dinamômetro - Tipo RE/A-30 da Regmed. Foram preparadas quatro folhas para cada amostra utilizando um equipamento formador de folha, modelo FF/S2 da Regmed.

As medidas de índice de tração e de delaminação das folhas celulósicas foram realizadas em função dos seguintes parâmetros:

- ✓ teor de umidade: manteve-se próximo a $8,4 \pm 0,4\%$;
- ✓ espessura: medida em milímetros num equipamento da Regmed, com menor divisão de 0,005 mm, modelo ESP/SA-10, nº 247/60;
- ✓ gramatura: representa a massa de polpa celulósica por unidade de área da folha.

A gramatura foi mantida na ordem de 200 g m^{-2} , conforme procedimentos internos utilizados no laboratório de pesquisa da indústria Melhoramentos Papéis. O diâmetro das folhas manteve-se igual a 20,2 cm e a área igual a $0,03205 \text{ m}^2$.

O índice de tração representa a força máxima (em Newtons) sobre a largura de um corpo de prova da folha celulósica, com gramatura conhecida, sendo expresso em Nm g^{-1} , conforme a Equação (5):

$$IT = \frac{F/L}{G} \quad \textbf{Equação (5)}$$

Onde: IT = índice de tração (Nm g^{-1}), F = força (N), L = largura do corpo de prova (m) e G = gramatura (g m^{-2}).

O índice de tração também pode ser expresso como comprimento de auto-ruptura, em metros ou em quilômetros, bastando empregar a unidade de força como gf.

A massa específica aparente foi determinada baseando-se na norma Tappi T220 sp-96, sendo expressa pela razão entre a gramatura e a espessura, segundo a Equação 6:

$$MEA = \frac{G}{E} \quad \textbf{Equação (6)}$$

Onde: MEA = massa específica aparente (g cm^{-3}), G = gramatura (g m^{-2}), E = espessura (μm).

A análise de delaminação consiste na resistência da ligação interna da fibra, ou seja, é uma medida de resistência à tração do material celulósico na direção Z. A análise foi realizada aplicando uma fita de dupla face sobre a superfície de dois cubos com área de 1 pol^2 ($6,45 \text{ cm}^2$); em seguida, o corpo de prova de mesma área foi colado sobre a fita, sendo pressionado entre os dois cubos por certo período de tempo. Posteriormente, foi feita uma força perpendicular e contrária sobre os cubos, até o rompimento laminar das fibras. O resultado foi obtido em kgf pol^{-2} , sendo convertido a kPa.

O grau de refino das amostras foi expresso em grau Schopper Riegler, desagregando 2,0 g de polpa (base seca) em água destilada e completando o volume para 1,0 L; esta suspensão foi então transferida para um equipamento de determinação do grau Schopper Riegler modelo SRIP da Regmed, sendo o volume de água em excesso, drenado por uma tela

para um recipiente medidor do grau Schopper Riegler. Após a medida, a polpa foi filtrada a vácuo, usando papel de filtro de massa conhecida, para posterior secagem em estufa a fim de realizar a correção da massa de 2,0 g.

4.10. Teor de Cinzas e Conteúdo de Íons Metálicos

Teor de cinzas

Foi determinado segundo a norma T211 om-97, através da calcinação de 5,0 g de polpa celulósica (base seca) e 2,0 g de madeira (base seca), em mufla a $(575 \pm 25)^{\circ}\text{C}$ por 6 horas. Após a queima, o cadinho contendo as cinzas foi resfriado em dessecador para posterior pesagem. O teor de cinzas na amostra foi calculado por diferença de massa e expresso em porcentagem.

Análise de íons metálicos por espectrofotometria de absorção atômica

Foi realizada por meio da digestão ácida das cinzas, com base nos procedimentos descritos na norma Tappi 266 om-94, com algumas adaptações. Procedeu-se a digestão ácida empregando solução de ácido clorídrico 1:1 e placa aquecedora a 200°C .

Foram adicionados 5 mL de HCl 1:1 às cinzas, aguardando a redução do volume próximo à secura; este procedimento foi repetido mais três vezes. Em seguida, foram adicionados 20 mL de HCl 5%, aguardando a redução o volume até próximo de 10 mL. Ao final da digestão, o produto foi filtrado para um balão volumétrico de 50 mL. O cadinho foi submetido a lavagens empregando HCl 1% e transferindo quantitativamente a solução de lavagem para o balão até completar seu volume.

A concentração dos íons cálcio (Ca), magnésio (Mg), manganês (Mn), ferro (Fe) e cobre (Cu) foi determinada em espectrofotômetro de absorção atômica equipado com chama ar-acetileno, óxido-nitroso-acetileno e lâmpadas de cátodo oco, modelo Z-8100, marca

Hitachi. As condições operacionais, bem como os valores das concentrações usadas no preparo das curvas padrão encontram-se descritas na Tabela 5. Utilizou-se chama ar-acetileno para a determinação de todos os elementos.

Tabela 5- Condições operacionais para a determinação de metais em madeira e polpa.

Elementos	λ (nm)	Largura da fenda (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Concentrações da curva padrão (mg/L)				
Cálcio	422.7	1.3	7.5	0.0	0.5	1.0	2.5	5.0
Magnésio	285.2	1.3	7.5	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0
Ferro	248.3	0.2	10.0	0.0	5.0	10.0	15.0	30.0
Cobre	324.8	1.3	7.5	0.0	0.5	1.0	2.5	5.0
Manganês	279.6	0.4	7.5	0.0	0.5	1.0	2.5	5.0

Para a determinação de cálcio e magnésio foram adicionados 100 mg L⁻¹ de cloreto de lantânio às amostras a fim de minimizar possíveis interferências (SKOOG, 2002). A concentração de cada elemento, em miligramas por litro de solução, foi calculada a partir das curvas de calibração construídas conforme os valores descritos na Tabela 5. O resultado final foi expresso em partes por milhão (ppm) ou micrograma por grama de amostra, segundo a Equação (7):

$$C_{ppm} = \frac{(Ca_{mg/L} - Cb_{mg/L}) \times V_{mL} \times f_{dil}}{ma_g} \quad \text{Equação (7)}$$

Onde:

C_{ppm} = concentração do metal, em partes por milhão ($\mu\text{g g}^{-1}$);

$Ca_{mg/L}$ = concentração da amostra calculada a partir da curva de calibração, em mg L⁻¹;

$Cb_{mg/L}$ = concentração da prova em branco, em mg L⁻¹;

V_{mL} = volume do balão (50 mL) após a filtragem da amostra;

f_{dil} = fator de diluição;

ma_g = massa da amostra (g).

4.11. Porcentagem de Extrativos

A determinação do conteúdo de extrativos da madeira e das polpas foi realizada em extrator soxhlet, conforme a Norma T204 cm-97 com algumas adaptações.

As amostras foram secas entre 60 e 70°C, trituradas e peneiradas, sendo utilizada a fração que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retida na peneira de 60 mesh. Foram realizadas 3 medidas em replicatas, transferindo aproximadamente 4,0 g de cada amostra (base seca) para suportes confeccionados por papel de filtro, os quais foram inseridos em sistemas de extração soxhlet e assim proceder com as seguintes etapas de extrações:

Etapas 1 - Extração com etanol 95% por 4 horas.

Etapas 2 - Extração com a mistura etanol:cicloexano (1:1) durante 8 horas.

Etapas 3 - Extração em água destilada sob refluxo por 3 horas.

Após a última etapa, as amostras foram filtradas em cadinho de vidro sinterizado (previamente tarado), lavadas com água destilada a quente e posteriormente com etanol 95%. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 60°C para seguir com a pesagem. O conteúdo de extrativos totais foi determinado pela diferença em massa (base seca) da amostra antes e depois do processo de extração e expresso em porcentagem.

4.12. Conteúdo de Lignina Total e Polissacarídeos

4.12.1. Conteúdo de lignina total

O conteúdo de lignina foi determinado nas serragens de madeira e de polpas previamente extraídas com solvente orgânico e água quente, conforme descrito anteriormente. A porcentagem de lignina total nos materiais foi determinada pela soma do conteúdo de

lignina insolúvel e solúvel em ácido sulfúrico 72%. Empregou-se o método Klason para a determinação da porcentagem de lignina insolúvel em ácido, baseando nos seguintes procedimentos descritos pela norma Tappi T222 om-98:

- Aproximadamente 1,0 g de amostra foi transferido para frasco Erlenmeyer com capacidade de 250 mL e submetido à hidrólise com 15 mL de H₂SO₄ 72% durante 2 horas em agitação magnética. Em seguida, realizou-se uma pós-hidrólise, diluindo a solução ácida para 3% da seguinte forma: transferiu-se a solução do Erlenmeyer para um balão de refluxo de 1000 mL, utilizando 560 mL de água destilada para lavagem do Erlenmeyer, deixando em refluxo por 4 horas. Assim, o volume final da solução foi igual a 575 mL. Ao final do tempo de refluxo, aguardou-se resfriamento do sistema e em seguida, a lignina insolúvel foi filtrada em funil de vidro sinterizado (com porosidade média), cuja massa foi previamente determinada. O filtrado foi coletado num kitassato, sendo uma fração (~20 mL) reservada para a análise de lignina solúvel e de polissacarídeos. O funil contendo o resíduo de lignina foi seco em estufa a 105±5°C por 5 h. O conteúdo de lignina insolúvel foi calculado pela relação entre a massa de lignina Klason extraída e a massa da amostra inicial, sendo expresso em porcentagem.

Devido à presença de anéis aromáticos nas moléculas de lignina, a técnica de espectrofotometria na região do ultravioleta é bastante adequada na determinação de lignina solúvel. Sendo assim, a concentração de lignina solúvel foi determinada empregando o filtrado da hidrólise ácida obtido pelo método Klason, o qual foi analisado através de espectroscopia na região do ultravioleta, realizando varredura de 200 a 500 nm. Observou-se que os filtrados apresentavam elevada concentração, pois o sinal extrapolava o intervalo proposto pela Lei de Lambert Beer, sendo necessário diluir por um fator de 5 vezes.

Foram medidas absorvâncias a 205 e 280 nm, tomando como branco a solução de ácido sulfúrico diluído nas mesmas proporções, baseando na Norma Tappi UM 250 e procedimentos relatados na literatura (KAAR; BRINK, 1991; LIN; DENCE, 1992).

Os produtos resultantes da degradação da celulose e polioses presentes na solução podem também absorver nesta região do espectro. Assim, para o cálculo da concentração de lignina solúvel é necessário considerar a relação entre os valores de absorvidade destes produtos e os de lignina, conforme as Equações (8) e (9) (LIN; DENCE, 1992; BALOGH, 1993):

$$A_{280} = 0,68 C_D + 18 C_L \quad \textbf{Equação (8)}$$

$$A_{205} = 0,15 C_D + 70 C_L \quad \textbf{Equação (9)}$$

Onde: C_D = concentração dos carboidratos em g L^{-1} e C_L = concentração de lignina solúvel em g L^{-1} .

Rearranjando as Equações (8) e (9), foi possível definir uma expressão para o cálculo da concentração de lignina solúvel, em gramas por litro, conforme a Equação (10):

$$LS_{g/L} = \frac{(4,53 \times A_{205}) - A_{280}}{300} \quad \textbf{Equação (10)}$$

Onde LS é a concentração (g L^{-1}) de lignina solúvel na amostra, A_{205} e A_{280} são os valores obtidos para as absorvâncias nos comprimentos de onda de 205 e 280nm, respectivamente.

Posteriormente, a concentração de lignina solúvel, em g L^{-1} foi convertida para porcentagem em massa, considerando a massa inicial de amostra, segundo a Equação (11).

$$LS_{\%} = \frac{LS_{g/L} \times f_{dil} \times V_L \times 100}{m_g} \quad \textbf{Equação (11)}$$

Onde: $LS_{\%}$ é a concentração de lignina solúvel expressa em porcentagem em massa, $LS_{g/L}$ é a concentração de lignina solúvel em g L^{-1} , f_{dil} é o fator de diluição, caso seja necessário diluir a amostra líquida, V_L é o volume final, que no caso foi 0,575 L.

Finalmente, calculou-se a porcentagem de lignina total, somando-se as frações de lignina Klason insolúvel e solúvel.

4.12.2. Conteúdo de Polissacarídeos

O teor de polissacarídeos foi determinado por análise cromatográfica do filtrado obtido na determinação do teor de lignina Klason insolúvel. O tratamento ácido proporciona hidrólise da celulose e das polioses, de maneira a obter uma solução de açúcares que, uma vez quantificados pela análise cromatográfica, permite a determinação dos teores originais de celulose e polioses na polpa.

A curva de calibração para a análise de açúcares foi composta por sete pontos, ou seja, sete soluções-padrão (Pad-I, Pad-II,..., Pad-VII). O procedimento envolveu o preparo inicial de três soluções-padrão, contendo os compostos: celobiose, ácido glicurônico, glicose, xilose, arabinose, ácido fórmico e ácido acético. Os compostos foram pesados em balança analítica, utilizando béquer de 10 mL, sendo transferidos quantitativamente para um único balão de 100 mL, usando água deionizada até completar o volume. As outras quatro soluções-padrão foram preparadas por diluição das três soluções iniciais, da seguinte maneira:

- ✓ Solução-padrão IV (Pad-IV): foi preparada diluindo a solução-padrão I (Pad-I) por um fator de 25 vezes (exemplo: 2 mL do padrão I para balão de 50mL);
- ✓ Solução-padrão V (Pad-V): foi preparada diluindo a solução-padrão II (Pad-II) de 25 vezes (exemplo: 2 mL do padrão II para balão de 50 mL);
- ✓ Solução-padrão VI (Pad-VI): foi preparada diluindo a solução-padrão III (Pad-III) de 5 vezes (exemplo: 5 mL do padrão III para balão de 25 mL);
- ✓ Solução-padrãoVII (Pad-VII): foi preparada diluindo a solução-padrão I (Pad-I) de 10 vezes (exemplo: 10 mL do padrão I para balão de 100 mL).

A Tabela 6 apresenta os valores das massas de cada açúcar utilizados no preparo das soluções-padrão, bem como os valores das concentrações em gramas por litro.

Tabela 6- Dados para o preparo das soluções-padrão para a curva de calibração das análises de açúcares.

Padrões	Massa (g)	Conc (g L⁻¹)	Conc (g L⁻¹)	
	Pad-I (100 mL)		Pad-IV (Pad-I dil 25x)	Pad-VII (Pad-I dil 10x)
Celobiose	0,0584g	0,584	0,0234	0,0584
Ácido Glicurônico	0,0599	0,599	0,0240	0,0599
Glicose	0,0542	0,542	0,0219	0,0542
Xilose	0,0618	0,618	0,0247	0,0618
Arabinose	0,0497	0,497	0,0199	0,0497
Ácido Fórmico	0,0715	0,715	0,0286	0,0715
Ácido acético	0,0530	0,530	0,0212	0,0530
	Pad-II (100 mL)		Pad-V (Pad-II dil 25x)	
Celobiose	0,0285	0,285	0,0114	
Ácido Glicurônico	0,0253	0,253	0,0101	
Glicose	0,0367	0,367	0,0147	
Xilose	0,0322	0,322	0,0129	
Arabinose	0,0287	0,287	0,0115	
Ácido Fórmico	0,0450	0,450	0,0180	
Ácido acético	0,0285	0,285	0,0114	
	Pad-III (100 mL)		Pad-VI (Pad-III dil 5x)	
Celobiose	0,0191	0,191	0,0382	
Ácido Glicurônico	0,0141	0,141	0,0282	
Glicose	0,0182	0,182	0,0364	
Xilose	0,0164	0,164	0,0328	
Arabinose	0,0158	0,158	0,0316	
Ácido Fórmico	0,0262	0,262	0,0524	
Ácido acético	0,0356	0,356	0,0712	

* Pad = solução-padrão; dil = diluída.

As soluções para as curvas de calibração de hidroximetilfurfural (HMF) e furfural foram preparadas a partir de uma solução concentrada, denominada de “solução-mãe” (SM), pesando-se cada composto em béqueres de 10 mL e transferindo quantitativamente para um único balão de 1,0 L, usando água deionizada até completar o volume. Em seguida, prepararam-se seis soluções-padrão, diluindo a “solução-mãe” em várias concentrações, conforme apresenta a Tabela 7.

Tabela 7- Dados para o preparo das soluções-padrão para a curva de calibração das análises de hidroximetilfurfural (HMF) e furfural.

Solução-Mãe (SM):				
[HMF], g L ⁻¹		0,0147		
[Furfural], g L ⁻¹		0,0388		
Padrões	V_{SM}, mL	V balão, mL	[HMF], g L⁻¹	[Furfural], g L⁻¹
1	35,00	50	0,0103	0,0272
2	27,00	50	0,0079	0,0210
3	21,00	50	0,0062	0,0163
4	16,75	50	0,0049	0,0130
5	14,50	50	0,0043	0,0113
6	6,25	50	0,0018	0,0049

* V = volume

Para realizar a análise cromatográfica, foi necessário filtrar a solução contendo os hidrolisados empregando uma membrana SEP PAK da Waters. As análises foram realizadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), técnica comumente conhecida por HPLC (High Performance Liquid Chromatography) sob as seguintes condições operacionais:

Análise de Açúcares: Cromatógrafo da SHIMADZU, modelo CR 7A; detector de Índice de Refração da SHIMADZU R10-6A; coluna Aminex HPX 87 H (300 x 7,8 mm BIO-RAD); H₂SO₄ 0,005 mol L⁻¹ como eluente; fluxo de 0,6 mL min⁻¹.

Hidroximetilfurfural e Furfural: Cromatógrafo da SHIMADZU, modelo CR 7A; detector de Ultravioleta (254 nm) da SHIMADZU, modelo SPD-10A; coluna RP 18 (C₁₈) da HEWLETPACKARD; solução de acetonitrila/água 1:8 (v:v) contendo ácido acético 1% (v:v) como eluente; fluxo de 0,8 mL min⁻¹.

4.13. Reações de Branqueamento da Polpa CTMP

A amostra de polpa marrom (CTMP-o) coletada na indústria, após lavagem em laboratório (CTMP-L), foi submetida a diferentes condições de branqueamento. Os estudos de branqueamento foram subdivididos nos itens, a seguir:

- 1) Branqueamento em meio ácido: branqueamento modificado pelo uso de CO_2 e de N_2 a altas pressões, ou seja, em condições sub/supercríticas, denominado de Sistema $P_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-ácido})}$ e $P_{(\text{SC}/\text{N}_2\text{-ácido})}$, respectivamente;
- 2) Branqueamento em meio alcalino: foi realizado empregando branqueamento tradicional (em banho-maria), denominado de Sistema $P_{(\text{banho-alcalino})}$ e branqueamento modificado pelo uso de N_2 a altas pressões (em condições sub/supercríticas), denominado de Sistema $P_{(\text{SC}/\text{N}_2\text{-alcalino})}$.

O termo “sub/supercríticas” foi usado para definir as condições de temperatura e pressão dos experimentos devido à possibilidade do sistema reacional estar tanto em condições acima quanto abaixo das condições críticas. Entretanto, há maiores evidências de que o sistema esteja em condições subcríticas devido à presença de água, cujas condições críticas são bastante elevadas (374°C e 218 bar), em comparação com dióxido de carbono (31°C e 73 bar) e nitrogênio (-147°C e 33 bar), não sendo alcançadas condições tão altas (como as condições críticas da água) nas reações de branqueamento.

A Figura 18 apresenta um esquema, mostrando a divisão dos estudos de branqueamento realizados ao longo deste capítulo, em subitens, com a finalidade de fornecer uma visão geral e facilitar o entendimento. Entretanto, para compreender por completo esta figura, será necessária a leitura dos subitens apresentados mais adiante, os quais contêm todos os detalhes dos procedimentos empregados.

Figura 18-Esquema representando as subdivisões dos estudos de branqueamento.

Após as reações de branqueamento, as polpas foram caracterizadas quanto ao valor de alvura, lignina, açúcares, propriedades físico-mecânicas e morfológicas. Cada processo de branqueamento também foi avaliado pelo rendimento final e pelas análises de pH e residual de peróxido de hidrogênio dos filtrados obtidos após as reações.

Ao final de todos os estudos de branqueamento, foram selecionadas quatro polpas com maiores valores de alvura, as quais foram branqueadas pelos ensaios: 11 (Sistema $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$), 23 (Sistema $P_{(banho\text{-alcálico})}$), 26 (Sistema $P_{(banho\text{-alcálico})}$, realizado com polpa quelada) e 38 (Sistema $P_{(SC/N_2\text{-alcálico})}$). Essas polpas foram caracterizadas empregando as seguintes análises adicionais: infravermelho (FTIR), raios-X (cristalinidade), microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria. Também foi feito isolamento das ligninas dessas polpas branqueadas, sendo as ligninas caracterizadas por infravermelho (FTIR), análise

elementar, cromatografia de permeação em gel (GPC) e ressonância magnética nuclear de ^{13}C .

Os experimentos em condições sub/supercríticas foram desenvolvidos num equipamento de extração com fluido supercrítico, adquirido da Supercritical Fluid Technologies, Inc., modelo SFE/SFR System, que permite a execução de extração e reação a pressões de até 10.000 psi (680 atmosferas) e temperaturas de até 300°C. A Figura 19 ilustra a foto do equipamento.

Figura 19-Sistema completo para extração e reação em condições sub e supercríticas.

Conforme pode ser observado na Figura 19, o sistema é equipado com uma bomba micrométrica (a), marca Eldex Laboratories, Inc., Modelo 30R2BEYC-D3, que permite a adição de co-solvente no reator com fluxo de até 8 mL min^{-1} e um banho termostatizado (b), marca PolyScience, modelo 911, para resfriamento do booster (c). O controle da pressão do reator, assim como das temperaturas do reator, da resistência tipo “cinta” e do restritor é feito eletronicamente (d). O uso de restritor tem por finalidades o controle do fluxo do fluido supercrítico durante a extração e a manutenção da pressão no reator. O reator (e), instalado entre o booster e o restritor (g), é confeccionado em aço inoxidável na forma de tubo, dotado de termopar em seu interior e envolvido por uma resistência tipo “cinta” (f), também dotada

de termopar. O gás é introduzido no reator por meio de um registro (h) de entrada, instalado no painel frontal.

As altas pressões são atingidas quando o booster é acionado pelo ar comprimido que é liberado por um registro (i), também instalado no painel frontal. O ar comprimido é limpo e seco por um filtro de ar (j) antes de acionar o booster. O fluxo de CO₂ é monitorado por um rotâmetro (n). O equipamento possui três dispositivos de segurança: um disco de ruptura na parte superior (k), que é rompido caso a pressão exceda a 11.500 psi; uma válvula elétrica (l), acionada manualmente pelo operador e uma válvula no reator (m), acionada pela ruptura do anel de vedação (FERREIRA, 2001).

4.13.1. Preparo das Polpas para as Reações

4.13.1.1. Preparo Básico

O preparo básico da amostra de polpa foi realizado de maneira idêntica, tanto para o branqueamento em sistemas pressurizados, quanto para o branqueamento à pressão atmosférica, realizado em banho de água.

Uma determinada massa (m_{seca}) de polpa foi pesada em saco de polietileno. Com o auxílio de uma proveta, mediu-se um volume (mL) de água destilada (V_{H_2O}) necessário para obter a porcentagem de consistência final ($Cons$) da suspensão aquosa de polpa, de interesse no processo; empregando pipeta volumétrica, mediu-se um volume de solução do reagente (V_R) de branqueamento, transferindo para a proveta com água destilada. A quantidade de reagente que deve ser adicionada à polpa foi expressa em porcentagem massa/massa (%m/m), ou seja, massa (g) de reagente por massa seca de polpa (g). O volume (mL) de reagente foi calculado segundo a Equação (12), considerando a concentração da solução-estoque de

reagente expressa em porcentagem e a Equação (13) mostra o cálculo do volume (mL) considerando a concentração do reagente, em gramas por litro. O cálculo para obter o volume de água destilada necessário para atingir a consistência requerida na reação foi realizado segundo a Equação (14).

$$V_{R (mL)} = \frac{(m_{seca (g)} \times \%Ra)}{[Re (\%)] \times d_R (g mL^{-1})} \quad \text{Equação (12)}$$

$$V_{R (mL)} = \frac{(m_{seca (g)} \times \%Ra)}{[Re (g L^{-1})]} \times 10 \quad \text{Equação (13)}$$

$$V_{H_2O} = \left(\frac{m_{seca (g)}}{Cons (\%)} \right) - m_{úmida (g)} - \left(\sum V_{R (mL)} \right) \quad \text{Equação (14)}$$

Onde: V_R é o volume de reagente, em mL, correspondente à porcentagem de reagente a ser adicionada; m é a massa em gramas de polpa (base seca ou base úmida); $\%Ra$ é a porcentagem de reagente a ser adicionada, por grama de polpa; $[Re]$ é a concentração da solução-estoque de reagente, expressa em $g L^{-1}$ ou em %; d_R corresponde à densidade do reagente, em $g mL^{-1}$ e $Cons$ é a consistência de interesse para que ocorra a reação.

Os reagentes, peróxido de hidrogênio em solução a 50% e a solução de silicato de sódio (100%), foram cedidos pela empresa Melhoramentos Papéis. As outras soluções empregadas no branqueamento foram preparadas em laboratório e padronizadas seguindo os procedimentos descritos na literatura (MORITA; ASSUMPÇÃO, 1972; BACCAN et al., 2001). A Tabela 8 apresenta as concentrações das soluções-estoque empregadas nas reações dos diferentes tipos de branqueamento.

Tabela 8- Soluções-estoque empregadas nas reações de branqueamento e suas concentrações.

Soluções	H ₂ O ₂	NaOH	Na ₂ SiO ₃	MgSO ₄	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ . 4H ₂ O
Concentração	50% (d = 1,191 g mL ⁻¹)	57,12 g L ⁻¹	100% (d = 1,395 g mL ⁻¹)	12,32 g L ⁻¹	1000 mg L ⁻¹

Após medir os volumes, os reagentes foram transferidos ao saco de polietileno contendo a polpa, sendo a mistura homogeneizada manualmente. Após este procedimento, determinou-se o pH inicial da mistura sobrenadante (pH antes da reação), que foi transferida para o equipamento de reação, dependendo do sistema de branqueamento empregado, como a seguir:

- **Sistemas P_(SC/CO₂) e P_(SC/N₂)** - Quando o experimento foi realizado em sistema pressurizado (tanto com CO₂, quanto com N₂), a mistura aquosa de polpa foi transferida quantitativamente para o reator de 300 mL de capacidade, o qual foi fechado e instalado no forno do equipamento. O reator foi fixado por quatro parafusos em um sistema de trilhos deslizantes e conectado à linha de fluido pela parte inferior (entrada) e ao restritor pela parte superior (saída); o restritor foi mantido fechado.

Instalado o reator, o registro do cilindro foi aberto e o sistema teve a sua pressão elevada até atingir o equilíbrio com o cilindro. Iniciou-se o aquecimento do restritor e da resistência que envolve o reator. Toda a operação de aquecimento foi feita com base em programação eletrônica previamente realizada. O tempo de aquecimento necessário para atingir a temperatura de reação foi de aproximadamente 20 a 30 minutos.

Terminada a reação, a temperatura do reator foi reprogramada e iniciou-se a etapa de resfriamento, mantendo-se a pressão inalterada, a fim de evitar a degradação térmica da polpa obtida. Após resfriamento do reator, o fluxo foi interrompido. O reator foi então aberto e retirado do forno e a polpa, transferida para um béquer contendo um saco de tecido, cuja função é separar a fração sólida (polpa) da fração líquida (filtrado). Em seguida, a polpa foi

lavada exaustivamente com água destilada e centrifugada a fim de eliminar o excesso de água. Finalmente, a polpa foi armazenada em saco de polietileno para eventuais análises.

- **Sistema $P_{(\text{banho})}$** – Quando o experimento foi realizado empregando branqueamento convencional, ou seja, em banho de água à pressão atmosférica, a polpa foi transferida para um saco plástico, adicionando em seguida, o licor de branqueamento contendo os reagentes. O saco foi lacrado e a mistura aquosa de polpa foi homogeneizada. Utilizou-se um banho termostatizado, onde a polpa foi mantida pelo tempo de reação preestabelecido. Ao final da reação, a polpa foi transferida para um béquer contendo uma sacola de tecido e o filtrado foi recolhido, sendo a polpa lavada com água destilada, seca em centrífuga e armazenada em saco de polietileno.

4.13.1.2. Tratamento da Polpa CTMP-L com Quelante e Ácido

Foi realizado o estudo de monitoramento dos íons cálcio, magnésio, manganês, ferro e cobre, a fim de reduzir a concentração de íons metálicos na polpa. Para tanto, uma fração de polpa CTMP-L recebeu tratamento ácido e outra fração recebeu tratamento de quelação.

Ambos os tratamentos - ácido e quelante - foram realizados em sacos plásticos com quatro subamostras de 50 g de polpa, a 2% de consistência empregando água deionizada. A solução aquosa de polpa foi transferida para um banho de temperatura controlada a 50°C, por 60 minutos.

Para o tratamento ácido adicionou-se à polpa uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2,0 mol L^{-1} , ajustando o pH para 1,5. Em seguida, a polpa foi retirada do banho, lavada com água deionizada e o pH foi ajustado para 4,0. As quatro subamostras foram misturadas e bem homogeneizadas para posterior uso em algumas reações de branqueamento.

Para o tratamento com agente quelante, ou complexante, adicionou-se à polpa uma solução de ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA, representado por H_4Y) a 0,60%, o qual corresponde a um dos complexantes mais comuns e mais empregados. O pH foi ajustado para 5,3 para garantir a formação de espécies predominantes protonadas (H_2Y^{2-}) capazes de favorecer a complexação com os íons metálicos, como o exemplo dado pela seguinte reação (BACCAN, et al., 2001):

Em seguida, a polpa foi retirada do banho e lavada com água deionizada, apresentando pH final 6,1. As quatro subamostras foram misturadas e bem homogeneizadas para posterior uso em algumas reações de branqueamento e quantificação dos íons metálicos (cálcio, magnésio, manganês, ferro e cobre) por espectrofotometria de absorção atômica.

A polpa tratada com estágio ácido foi denominada de “CTMP-L-A” e a polpa tratada por agente quelante foi denominada de “CTMP-L-Q”.

Inicialmente, foram realizadas várias reações de branqueamento em meio ácido e em meio alcalino, empregando apenas a polpa CTMP-L (sem remoção de íons metálicos), cujos procedimentos experimentais são apresentados nos próximos itens. Somente após estudar o comportamento da polpa CTMP-L frente aos diversos tipos de branqueamento, se procedeu com o estudo de monitoramento de íons metálicos. Assim, foram selecionadas algumas condições já estudadas para então, realizar o branqueamento das polpas tratadas com ácido (CTMP-L-A) e com agente quelante (CTMP-L-Q).

4.13.2. Branqueamento em Meio Ácido

As reações de branqueamento em meio ácido foram subdivididas em dois itens, nos quais o primeiro se refere ao branqueamento modificado pelo uso de CO_2 e o segundo item, pelo uso de N_2 , ambos a altas pressões. As reações foram realizadas empregando o reagente peróxido de hidrogênio, na presença de dióxido de carbono líquido (ou nitrogênio gasoso) em condições sub/supercríticas, sendo este tipo de branqueamento representado pelas siglas: $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-ácido})}$, quando na presença de CO_2 e $\text{P}_{(\text{SC}/\text{N}_2\text{-ácido})}$, quando na presença de N_2 .

4.13.2.1. Branqueamento Ácido: CO_2 a Altas Pressões - $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-ácido})}$

As condições experimentais empregadas para o sistema $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-ácido})}$ foram baseadas em dados da literatura e também nas condições de branqueamento utilizadas pela indústria Melhoramentos Papéis, durante o período de coleta da amostra, as quais foram: 70°C de temperatura, 120 minutos de reação, 12% de peróxido de hidrogênio (concentração 50%), 15% de consistência, além da adição de hidróxido de sódio e silicato de sódio. Estes dois últimos reagentes não foram adicionados ao sistema de branqueamento no reator de fluido supercrítico, devido à possível formação de carbonatos, podendo causar incrustações nas tubulações do equipamento. Deste modo, essas reações em sistema $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2)}$ foram desenvolvidas em pH ácido, devido à presença de ácido carbônico (H_2CO_3), considerando a hipótese já mencionada, sobre a possível formação de íons percarbonatos (HCO_4^-), os quais consistem em espécies mais reativas que o íon hidroperóxido (HOO^-).

Os experimentos realizados em meio ácido, no reator de fluido supercrítico empregando o sistema $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-ácido})}$, foram desenvolvidos em duas etapas, sendo a primeira

correspondente aos estudos preliminares e a segunda, aos estudos empregando planejamento fatorial 2^3 , conforme apresentam os itens a seguir.

ETAPA I: Estudos Preliminares - Sistema P_(SC/CO₂-ácido)

Foram realizados dois experimentos preliminares de branqueamento empregando as condições extremas de um planejamento fatorial do tipo 2^4 , com 2 níveis, um ponto central e 4 variáveis, cujos dados estão descritos na Tabela 9. Estes estudos, identificados na Tabela 9 por testes **T-1** e **T-2**, foram realizados a fim de verificar principalmente o efeito da temperatura sob a polpa, em termos de alvura e de porcentagem de lignina total. Os resultados obtidos foram decisivos na escolha do tipo de planejamento fatorial que deveria ser empregado adiante, bem como dos fatores a serem estudados.

Tabela 9- Matriz de planejamento fatorial 2^4 empregada nos estudos iniciais de branqueamento com o sistema P_(SC/CO₂), a pressão de 75 bar.

Experimentos	Fatores			
	Temperatura, °C	Tempo, min	Consistência, %	H ₂ O ₂ , %
0	0	0	0	0
1 (T 1)	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16 (T 2)	+	+	+	+
Níveis	Valores			
-	70	60	10	8
0	80	120	15	12
+	90	180	20	16

A partir dos estudos relatados por Rabelo e colaboradores (2005), envolvendo o branqueamento de polpa kraft com uso de molibdênio e peróxido de hidrogênio em meio ácido, surgiu o interesse em realizar um terceiro experimento-teste (teste **T-3**) para verificar a

influência dos íons molibdênio no branqueamento da polpa CTMP-L em meio ácido, empregando peróxido de hidrogênio na presença de dióxido de carbono no estado sub/supercrítico. As condições empregadas foram: 8% de H_2O_2 , 0,20% de molibdênio, 10% de consistência, 90°C, 60 minutos e 73 bar de pressão.

ETAPA II: Planejamento Fatorial 2^3 – Sistema $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-ácido})}$

As variáveis do processo (tempo, consistência e porcentagem de peróxido de hidrogênio) foram estudadas simultaneamente através de um planejamento fatorial do tipo 2^3 , com dois níveis e um ponto central, o qual foi realizado três vezes a fim de verificar a reprodutibilidade do processo, totalizando 11 experimentos realizados a 73 bar de pressão. As condições experimentais desta etapa, bem como as variáveis, foram definidas com base nos resultados obtidos após os estudos preliminares descritos anteriormente na Etapa I. A Tabela 10 apresenta os dados deste planejamento e sua respectiva matriz. As amostras branqueadas resultantes dos ensaios fatoriais foram avaliadas quanto ao teor de lignina total, carboidratos, alvura, morfologia das fibras e testes físico-mecânicos.

ETAPA III: Quelação e Aumento de Pressão - Sistema $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-ácido})}$

Com base no planejamento fatorial 2^3 , selecionou-se a condição experimental que gerou o maior valor de alvura (experimento 11) e assim, realizou-se o ensaio de número 12 (Tabela 10), empregando a polpa previamente tratada com agente quelante (CTMP-L-Q) a fim de verificar a influência dos íons metálicos na branqueabilidade da polpa. Em seguida, realizou-se o experimento de número 13, empregando a polpa CTMP-L e as mesmas condições utilizadas no experimento 11, entretanto, a pressão do sistema foi elevada para 150 bar, conforme a Tabela 10. O aumento da pressão foi necessário para possibilitar a comparação entre os sistemas $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-ácido})}$ e $\text{P}_{(\text{SC}/\text{N}_2\text{-ácido})}$, conforme descreve o próximo item.

Isto devido à pressão do cilindro de nitrogênio (150 bar) ser maior que a pressão do cilindro de dióxido de carbono (73 bar).

4.13.2.2. Branqueamento Ácido: N₂ a Altas Pressões - P_(SC/N2-ácido)

Este tipo de branqueamento foi identificado por “Sistema P_(SC/N2-ácido)” e realizado no reator de fluido supercrítico, substituindo o dióxido de carbono (pressão do cilindro: 73 bar) por nitrogênio (pressão do cilindro: 150 bar). O objetivo deste estudo foi comparar os efeitos do CO₂ e da pressão, frente à qualidade da polpa branqueada, considerando que o nitrogênio é inerte, nestas condições experimentais.

Assim, este estudo foi desenvolvido empregando as condições que produziram polpas com maior alvura, obtidas do planejamento fatorial 2³ para o sistema P_(SC/CO2-ácido) (experimento 11, Tabela 10), a fim de comparar os dois sistemas - P_(SC/N2-ácido) x P_(SC/CO2-ácido). Deste modo, foi realizado o experimento de número 14, cujas condições encontram-se na Tabela 10. Ressalta-se que este experimento 14 foi feito em triplicata para o cálculo de erros experimentais.

Tabela 10- Matriz de planejamento fatorial 2^3 utilizada no estudo do efeito das variáveis H_2O_2 , tempo e consistência sobre a polpa CTMP-L (Sistema $P_{(SC/CO_2)}$, $70^\circ C$).

Tipo de Branqueamento: $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$				
Etapa II – Planejamento Fatorial 2^3 ($P = 73$ bar)				
Experimentos	¹Ordem	Fatores		
		H_2O_2 , %	Tempo, min	Consistência, %
1	7	0	0	0
2	10	0	0	0
3	11	0	0	0
4	9	-	-	-
5	5	+	-	-
6	6	-	+	-
7	1	+	+	-
8	3	-	-	+
9	2	+	-	+
10	8	-	+	+
11	4	+	+	+
Níveis		Valores		
-		8	60	10
0		12	120	15
+		16	180	20
Etapa III – Quelação e Aumento de Pressão				
² 12 - Q (Exp.11)	$P = 73$ bar	16	180	20
13	$P = 150$ bar	16	180	20
Tipo de Branqueamento: $P_{(SC/N_2\text{-ácido})}$				
14	$P = 150$ bar	16	180	20

¹ Ordem: refere-se à ordem de execução dos experimentos (aleatória).² Experimento 12 foi feito usando polpa lavada e tratada previamente com quelante (CTMP-L-Q) e branqueada pelas condições do experimento 11.

4.13.3. Branqueamento em Meio Alcalino

Os experimentos em meio alcalino foram subdivididos em dois itens, sendo o primeiro, correspondente ao branqueamento tradicional, realizado em banho-maria à pressão atmosférica ($P_{(banho\text{-}alcalino)}$), com base nos procedimentos adotados pela indústria e utilizando planejamento fatorial 2^3 . O segundo item corresponde aos estudos empregando nitrogênio à alta pressão, em meio alcalino, denominado pela sigla $P_{(SC/N_2\text{-}alcalino)}$.

4.13.3.1. Branqueamento Alcalino em Banho - P_(banho-alcalino)

Este tipo de branqueamento foi realizado em banho-maria com temperatura controlada, conforme procedimento tradicional, empregando duas etapas, onde na primeira, utilizou-se planejamento fatorial 2^3 e na segunda etapa, foram realizadas reações adicionais, como estudo complementar.

ETAPA I: Planejamento Fatorial 2^3 - Sistema P_(banho-alcalino)

Empregou-se um planejamento fatorial completo do tipo 2^3 , ou seja, com dois níveis e três fatores, contendo três pontos centrais. As variáveis estudadas foram porcentagem de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), porcentagem de silicato de sódio (Na_2SiO_3) e porcentagem de hidróxido de sódio ($NaOH$). A escolha das variáveis de estudo, bem como seus valores, foi baseada nos procedimentos utilizados pela indústria e relatados na literatura (JACKSON, et al., 1987; GAMOEDA, 1988; NEVES; OTSUKI, 1990; SUN; FANG; TOMKINSON, 2000; HE; NI, 2007). A Tabela 11 cita algumas condições utilizadas pela indústria.

Tabela 11- Condições experimentais já utilizadas pela indústria Melhoramentos Papéis.

Condições – Processo Industrial		
$H_2O_2 = 12\%$	Consistência = 15%	pH inicial = 9,5 – 10,0
$Na_2SiO_3 = 2,4\%$	Temperatura = 70°C	pH final = 8,5 – 9,0
$NaOH = 3,0\%$	Tempo = 120 min	Pressão = atmosférica

A Tabela 12 descreve a matriz de planejamento fatorial, sendo que os experimentos foram avaliados em ordem aleatória e foram realizados a 70°C, 15% de consistência e com adição de 0,15% de sulfato de magnésio. Os reagentes foram misturados em um béquer na seguinte ordem: água destilada, silicato de sódio, hidróxido de sódio, sulfato de magnésio e

peróxido de hidrogênio. O licor preparado foi adicionado à polpa, conforme procedimentos descritos no item “Preparo das Polpas para as Reações”.

ETAPA II: Tratamento com Quelante e Ácido - Sistema P_(banho-alcalino)

As condições experimentais realizadas no ponto central do planejamento experimental da Etapa I (Sistema P_(banho-alcalino)) foram selecionadas para estudar a influência dos íons metálicos na branqueabilidade da polpa. Para tanto, empregou-se a polpa previamente tratada com agente quelante (CTMP-L-Q) e a polpa previamente tratada com ácido (CTMP-L-A). Os experimentos foram enumerados de 26 e 27 e as condições utilizadas estão descritas na Tabela 12.

ETAPA III: Estudo Complementar - Sistema P_(banho-alcalino)

Com base no planejamento fatorial 2³, realizado anteriormente na etapa I, mantendo fixo o valor de 0,15% de sulfato de magnésio, verificou-se o comportamento da amostra sem a presença de sulfato de magnésio (experimento 28, Tabela 12) e sem a presença de ambos, sulfato de magnésio e silicato de sódio (experimento 29). Desta forma, escolheram-se, arbitrariamente, as condições utilizadas no ponto central (9,0% de H₂O₂ e 1,5% de NaOH), conforme a Tabela 12, e tratou-se a amostra apenas com peróxido de hidrogênio em meio alcalino, mantendo a mesma temperatura (70°C) e consistência (15%).

Tabela 12- Matriz de planejamento fatorial 2^3 utilizada na Etapa I para o estudo do efeito das variáveis H_2O_2 , Na_2SiO_3 e $NaOH$ sobre a polpa CTMP-L; e condições utilizadas nas Etapas II e III. (Sistema $P_{(banho-alcálico)}$, $70^\circ C$, 120min).

Tipo de Branqueamento: $P_{(banho-alcálico)}$				
Etapa I – Planejamento Fatorial 2^3 ($MgSO_4 = 0,15\%$)				
Experimentos	¹ Ordem	Fatores, %		
		H_2O_2	Na_2SiO_3	$NaOH$
15	7	0	0	0
16	10	0	0	0
17	11	0	0	0
18	9	-	-	-
19	5	+	-	-
20	6	-	+	-
21	1	+	+	-
22	3	-	-	+
23	2	+	-	+
24	8	-	+	+
25	4	+	+	+
Níveis		Valores		
-		6,0	0,0	1,0
0		9,0	1,2	1,5
+		12,0	2,4	2,0
Etapa II – Tratamento com Quelante e Ácido				
² 26 - Q	(Ponto central)	9,0	1,2	1,5
³ 27 - A	(Ponto central)	9,0	1,2	1,5
Etapa III – Estudo Complementar				
28	(sem $MgSO_4$)	9,0	1,2	1,5
29	(sem: $MgSO_4$ e Na_2SiO_3)	9,0	0,0	1,5

¹ Ordem: refere-se à ordem de execução dos experimentos (aleatória).

^{2,3} Polpa CTMP-L tratada previamente com quelante e ácido, respectivamente e, branqueada pelas condições dos experimentos 15 a 17 (pontos centrais do planejamento fatorial em banho).

4.13.3.2. Branqueamento Alcalino: N_2 a Altas Pressões - $P_{(SC/N_2-alcálico)}$

O objetivo deste estudo foi verificar o efeito da pressão (empregando o sistema $P_{(SC/N_2-alcálico)}$) em comparação com as condições de branqueamento tradicionais realizadas em banho termostatizado, à pressão atmosférica, com adição à polpa de peróxido de hidrogênio, silicato de sódio e hidróxido de sódio. Para tanto, foram realizados 11 experimentos, enumerados de 30 a 40 na Tabela 13, em diferentes condições. Entretanto, neste conjunto de

experimentos os fatores não foram variados simultaneamente. O experimento inicial (30) foi realizado com base nas condições empregadas no processo industrial, utilizando 120 minutos. Entretanto, após a reação, notou-se que a polpa resultante apresentava aspecto visual insatisfatório, o que gerou a necessidade de variar o tempo de reação, para verificar a possibilidade de reversão de alvura durante a reação, sendo realizados os experimentos 31 e 32. Em seguida, estudou-se a variação da porcentagem de hidróxido de sódio, mantendo o tempo de reação de 120 minutos (experimentos 33 e 34). Os experimentos 35, 36 e 37 foram realizados a fim de verificar a ausência de sulfato de magnésio e de silicato de sódio. Posteriormente, verificou-se o efeito do aumento da consistência de 15% para 20% (experimento 38) e para 32%, sem adição de água (experimento 39). O último branqueamento (experimento 40) foi realizado empregando polpa quelada (CTMP-L-Q), sendo as condições experimentais iguais às aquelas utilizadas no experimento 38. Com isso, foi-se verificando o comportamento da polpa em diferentes tratamentos, a fim de estabelecer uma condição mais adequada para o processo, considerando os melhores resultados.

Os experimentos foram realizados em atmosfera de nitrogênio (Sistema $P_{(SC/N_2\text{-alcalino})}$), com pressão de aproximadamente 150 bar e as condições utilizadas estão descritas na Tabela 13.

Tabela 13- Condições experimentais utilizadas no branqueamento alcalino modificado pelo uso de N₂ a 150 bar de pressão (Sistema P_(SC/N2-alc)) e 70°C.

Tipo de Branqueamento: P _{(SC/N2-alc} alino)						
Experimento	H ₂ O ₂	Na ₂ SiO ₃	NaOH	MgSO ₄	Tempo	Consistência
Variação do tempo						
30	12	2,4	3,0	0,15	120	15
31					60	
32					30	
Variação da % NaOH						
33	12	2,4	2,0	0,15	120	15
34			1,0			
Ausência de: MgSO ₄						
35	12	2,4	1,0	0,00	120	15
Ausência de: Na ₂ SiO ₃ e MgSO ₄						
36	12	0,0	2,0	0,00	120	15
37					30	
Aumento da consistência						
38	12	0,0	2,0	0,00	120	20
39						32
¹ 40 – Q (Exp.38)	12	0,0	2,0	0,00	120	20

Dados: concentração dos reagentes = %; tempo = minutos; consistência = %.

¹ Experimento 40 foi feito usando polpa CTMP-L tratada previamente com quelante e branqueada pelas condições do experimento 38.

4.13.4. Análise dos Efluentes do Branqueamento

Após as reações de branqueamento, mediu-se o pH dos efluentes, como pH final da reação e determinou-se a porcentagem de H₂O₂ consumida durante a reação. Para determinar o consumo de reagente foi necessário calcular a concentração de H₂O₂ em excesso após a reação, denominada “residual”, empregando o método de titulação iodométrica. Em seguida, subtraiu-se o valor encontrado para residual do valor adicionado à amostra, expressando o resultado final em porcentagem. Os cálculos foram realizados conforme as Equações (15), (16) e (17), apresentadas no item 4.13.4.1. A porcentagem de reagente consumida pela polpa é uma análise importante para avaliar a eficiência do branqueamento, juntamente com outros parâmetros.

4.13.4.1. Consumo de Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂)

A concentração de peróxido de hidrogênio residual nos efluentes foi determinada por titulação, utilizando um frasco Erlenmeyer, onde foram adicionados 50 mL de efluente, 10 mL de solução ácida de molibdato de amônio, 10 mL de solução de iodeto de potássio 1,0 N e 1,0 mL de solução de amido 1%, procedendo à titulação com solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1 N.

O consumo de reagente (CR) aplicado à reação foi determinado a partir das equações apresentadas abaixo:

$$\%CR = \frac{Qa - Qr}{Qa} \times 100$$

Equação (15)

$$Qa = \frac{\%Ra \times Cons}{100 - Cons}$$

Equação (16)

$$Qr = \frac{V_{Tio} \times N_{Tio} \times Eqg_{Ra}}{V_{Efl}}$$

Equação (17)

Dados:

$\%CR$ = consumo de reagente expresso em porcentagem;

Qa = quantidade de reagente adicionada (%);

Qr = quantidade de reagente residual (%);

$\%Ra$ = porcentagem de reagente adicionada;

V_{Tio} = volume de solução 0,1N de tiosulfato de sódio gasto na titulação;

N_{Tio} = concentração da solução de tiosulfato de sódio (N);

Eqg_{Ra} = Equivalente-grama do reagente adicionado;

V_{Efl} = volume da alíquota de efluente titulado (mL).

4.13.5. Tratamento Estatístico dos Dados Experimentais

As respostas obtidas para os experimentos dos planejamentos fatoriais foram analisadas estatisticamente, utilizando o programa Minitab 15 para obtenção da tabela de análise de variância (ANOVA), efeitos estimados e coeficientes para o modelo equacional gerado. O tratamento dos dados gerou um modelo polinomial, conforme a Equação (18):

$$R = b_0 + b_1 \mathbf{A} + b_2 \mathbf{B} + b_3 \mathbf{C} + b_{12} \mathbf{AB} + b_{13} \mathbf{AC} + b_{23} \mathbf{BC} + b_{123} \mathbf{ABC} \quad \text{Equação (18)}$$

Onde R é a variável de saída, ou seja, a resposta analisada; os parâmetros representados pela letra b são os coeficientes da regressão obtida pelo ajuste dos dados experimentais, sendo b_0 o valor da média de todas as observações do planejamento, b_1 , b_2 e b_3 , os coeficientes para os efeitos principais, b_{12} , b_{13} e b_{23} são os coeficientes para os efeitos de interação dupla e b_{123} de interação tripla; A, B, C são os valores das variáveis de entrada codificadas, ou seja, os fatores estudados (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003).

Os resultados foram interpretados baseando nos itens a seguir:

1) Representação geométrica dos efeitos:

Permite visualizar de forma geral, todas as respostas médias dos ensaios realizados em cada nível dos fatores estudados, tanto no plano fatorial, quanto no plano central.

2) Ajuste do modelo linear (empregando ANOVA e gráfico de Pareto):

O experimento utilizado (de dois níveis e três fatores) permitiu ajustar equações lineares, como a Equação 18. O método mais utilizado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é a **análise de variância (ANOVA)**.

A partir da análise de variância obtêm-se as somas de quadrados de desvios, ou melhor, as somas quadráticas. A soma quadrática em torno da média corresponde à soma quadrática devido à regressão, associada à soma quadrática residual. Isto significa que uma parte da variação total das observações em torno da média é descrita pela equação de regressão, sendo

o restante devido aos resíduos. Quanto maior a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo, o que pode ser verificado por meio do coeficiente de determinação do modelo (R^2). O R^2 corresponde à razão entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática total. Quanto mais próximo de 1,0 estiver o valor de R^2 , melhor será o ajuste do modelo às respostas observadas.

Verificou-se a importância relativa dos termos na equação de regressão múltipla, com base na tabela ANOVA e no gráfico de Pareto. Os termos mais significativos possuem valores de p menores que o valor de alfa estipulado, na tabela ANOVA. O diagrama de Pareto dos efeitos foi usado para comparar magnitude relativa e significância estatística dos efeitos principais e de interação. A linha de referência no diagrama indica quais efeitos são significativos, de acordo com o nível de confiança; os termos estatisticamente mais significativos apresentam efeitos localizados à direita da linha de referência.

3) **Simplificação do modelo:** Os termos estatisticamente não significativos podem ser eliminados do modelo, considerando um nível de confiança específico.

4) **Análise de adequação do modelo:** O coeficiente R^2 ajustado permite avaliar o ajuste do modelo quanto ao número de termos; é usado para comparar modelos de mesmos dados com diferentes números de termos. Quanto mais próximo de 1,0 estiver o R^2 ajustado, melhor será o ajuste do modelo, indicando que os fatores no experimento explicam uma boa porcentagem da variação observada. Se o modelo representar bem o fenômeno, o teste de falta de ajuste (tabela ANOVA) não deve ser significativo (a um nível de confiança específico).

4.14. Extração das Ligninas pelo Método Pepper

A extração de lignina utilizando o método Pepper (PEPPER et al., 1959) possibilita uma maior preservação estrutural da lignina da madeira e da polpa, permitindo a comparação entre as ligninas obtidas antes e após as reações de branqueamento da polpa CTMP.

Inicialmente, as serragens de madeira e das polpas não-branqueadas e branqueadas foram pré-extraídas com etanol e ciclo-hexano e após determinar o teor de sólidos, foram medidos 5,0 g (base seca) de cada amostra e transferidos para balão de refluxo, onde foram adicionados 50 mL de uma mistura de dioxano e solução de ácido clorídrico (HCl) 2,0 mol L⁻¹ na proporção de 9:1 (dioxano:HCl), deixando em sistema de refluxo por 4 horas, sob agitação constante.

Após esfriar, a mistura foi filtrada à vácuo em funil de vidro sinterizado (10-15M), lavando com 20 mL de dioxano para remoção do ácido clorídrico residual. O filtrado foi neutralizado com excesso de bicarbonato de sódio e deixado em repouso por uma noite.

O excesso de bicarbonato de sódio foi retirado por filtração simples, sendo o filtrado concentrado em sistema de rota-evaporador até apresentar consistência semelhante a um “xarope”. Foram adicionados 5 mL de dioxano ao balão de refluxo e a solução contendo lignina foi transferida para um béquer de 50 mL. Em outro béquer, adicionou-se aproximadamente 40 mL de solução de sulfato de sódio 1%. Em seguida, a solução contendo lignina foi adicionada, com auxílio de uma seringa de vidro, ao béquer contendo sulfato de sódio, ocorrendo então, a precipitação da lignina.

A lignina precipitada foi separada por centrifugação a 3500 rpm, durante 15 minutos, lavada com água destilada e novamente centrifugada até pH neutro, sendo posteriormente, transferida para um dessecador para secar na presença de pentóxido de fósforo.

4.15. Análise das Ligninas Extraídas pelo Método Pepper

As ligninas extraídas da madeira, da polpa não-branqueada e das polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38 foram analisadas empregando as técnicas espectroscopia no infravermelho (FTIR), cromatografia de permeação em gel (GPC), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C , análise elementar e análise termogravimétrica (TG).

4.15.1. Análise das Ligninas por Espectroscopia no Infravermelho

As ligninas foram maceradas e secas em estufa à vácuo por 3 horas a 90°C e analisadas no infravermelho seguindo os procedimentos descritos no item 4.5.

4.15.2. Análise das Ligninas por Cromatografia de Permeação em Gel

As ligninas foram analisadas por cromatografia de permeação em gel para obtenção das distribuições de massa molar, empregando um cromatógrafo líquido HP-SEC, marca Shimadzu, equipado com: Bomba (modelo LC-10AD); Controlador de Sistema (modelo SCL-10 A); Detector de Índice de Refração Diferencial (modelo RID 6 A); Detector Espectrofotométrico UV-Visível (modelo SPD-10AV); Forno para coluna (modelo CTO-10 A); Processador de dados - Cromatopac (modelo C-R7A) e Injetor de amostras – Rheodyne (modelo 7125); dados tratados com GPC Software para CLASS-LC10.

As condições utilizadas foram:

- **Colunas:** Pré-coluna PLGel, seguida de três colunas em série PLGel 500, 10^3 e 10^4 Å (7,5 mm DI x 300 mm). Enchimento: gel de poli(estireno/divinilbenzeno) – PS/DVB (10µ ou 6µ). Limite de exclusão da coluna : 100 – 700.000 (PS);

- **Eluente:** THF. Fluxo: 1,0 mL min⁻¹;
- **Temperatura:** 35°C;
- **Pressão:** 67 kgf cm⁻²;
- **Concentração da amostra:** 2,5 mg mL⁻¹;
- **Volume de injeção:** 20 µL;
- **Detector:** IR e UV;
- **Padrões:** Poliestireno com massas molares (g mol⁻¹): 770.000, 330.000, 195.000, 66.000, 30.300, 22.000, 11.600, 7.000, 5.050, 3.250, 1.700, 1.060, 580; benzila (210 g mol⁻¹) e etilbenzeno (106 g mol⁻¹).

4.15.3. Análise das Ligninas por Espectroscopia de RMN ¹³C

As análises das ligninas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹³C foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e na Central de Análises Químicas e Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), num aparelho Bruker AC200, utilizando seqüência de desacoplamento inverso (INVGATE) e empregando as seguintes condições:

- **Solvente:** Dimetilsulfóxido (DMSO) deuterado;
- **Concentração:** 450 mg de amostra dissolvidos em 3,0 mL de solvente, num tubo de 10 mm de diâmetro;
- **Referência:** DMSO deuterado;
- **Temperatura:** 50°C;
- **Intervalo entre os pulsos:** 12 segundos;
- **Número de pulsos:** 12000.

4.15.4. Análise Elementar das Ligninas

A análise elementar, dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio, nas ligninas, foi realizada na Central de Análises Químicas e Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), em um equipamento marca CE INSTRUMENTS, modelo EA 1110 – CHNS-0. O teor de oxigênio foi obtido por diferença. As condições empregadas foram:

- **Coluna cromatográfica:** Porapak PQS;
- **Detector:** Termocondutividade (TC);
- **Gás de arraste:** Hélio;
- **Seqüência:** N₂, CO₂, H₂O, SO₂.

4.15.5. Análise Termogravimétrica (TG/DTG) das Ligninas

As ligninas foram avaliadas quanto à estabilidade térmica empregando a técnica de termogravimetria, conforme os procedimentos descritos no item 4.6.

4.16. Reações Empregando Compostos-Modelo de Ligninas

Durante o desenvolver deste trabalho, foi surgindo a necessidade de se estudar com maior profundidade a reação das estruturas da lignina, quando esta foi submetida à presença de peróxido de hidrogênio aquoso e dióxido de carbono em estado sub/supercrítico (Sistema P_(SC/CO₂-ácido)). Para tanto, decidiu-se realizar reações com compostos-modelo de lignina, simulando reações de branqueamento.

Os compostos-modelo foram escolhidos de acordo com a disponibilidade em nosso laboratório. Neste caso, os modelos disponíveis foram compostos padrões monoaromáticos de grau analítico (Janssen Chimica e Riedel-de-Haën), sendo classificados em três séries, de acordo com suas funções químicas, tais como: aldeído (4-hidróxi-benzaldeído e 4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído); álcool (álcool 4-hidróxi-3-metóxi benzilílico); e cetona (4-hidróxi-3,5-dimetóxi-acetofenona).

A estrutura química destes compostos corresponde a produtos de degradação da lignina, representando uma lignina em estágio mais avançado de oxidação. Mesmo que estes compostos não representem adequadamente a estrutura da lignina não-branqueada - uma vez que não possuem cadeia lateral propânica -, eles foram empregados na tentativa de abstrair alguma informação, capaz de auxiliar na compreensão do tipo de reação envolvida utilizando o Sistema P_(SC/CO2-ácido).

As reações com os compostos modelos de lignina foram efetuadas com 1,0 g de cada composto nas condições experimentais do Ensaio 11, descritas anteriormente para o branqueamento da polpa CTMP empregando Sistema P_(SC/CO2ácido). Tais condições foram: 16% de H₂O₂, 20% de consistência, 70°C, 73 bar e 180 minutos. Assim, para cada 1,0 g de composto, foram adicionados 0,9 mL de H₂O₂ concentrado (50%) e 98,1 mL de água destilada, obtendo equivalência com a reação de branqueamento feita com a polpa.

Após cada reação, obteve-se aproximadamente um volume de 100 mL de uma solução aquosa em fase heterogênea, contendo resíduo sólido. Uma fração do resíduo sólido obtido foi seca em dessecador na presença de pentóxido de fósforo e analisada qualitativamente por espectroscopia de infravermelho (FTIR), conforme procedimentos já descritos. O restante da fração sólida foi mantido na solução aquosa e analisado qualitativamente por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa (CG-EM).

4.16.1. Análise por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

As análises cromatográficas (CG-EM) foram conduzidas no Laboratório de Química Ambiental (LQA) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), num cromatógrafo gasoso da Shimadzu 2010 com espectrômetro de massa QP 2010 Plus, utilizando as seguintes condições:

- Temperatura do injetor e detector: 280°C;
- Coluna: Restek Rtx® - 5MS (5% difenil-95% dimetil polissiloxano), com 30 metros de comprimento, 0,24 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de espessura do filme;
- Temperatura da coluna: temperatura inicial de 90°C durante 2 min até 250°C, com razão de aquecimento de 5°C min⁻¹;
- Gás de arraste: Hélio;
- Razão de fluxo: 3 mL min⁻¹;
- Volume de injeção da amostra: 1,0 µL.

As condições empregadas foram baseadas em dados relatados na literatura para análise cromatográfica de compostos fenólicos (PAIVA, 2002; LIU; ABREU, 2006), além de análise qualitativa prévia realizada na Central de Análises Químicas e Instrumentais (CAQI), utilizando um cromatógrafo gasoso GC HP 5890, equipado com detector de ionização de chama, empregando as seguintes condições: gás de arraste - hidrogênio; coluna cromatográfica - metil silicone HP1 de 50 m de comprimento, 0,3 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,2 µm; temperatura de injeção de 290°C; temperatura inicial de 100°C durante 2 minutos e razão de aquecimento de 10°C por minuto até 280°C.

Extração em Fase Sólida (SPE)

Os produtos obtidos após as reações dos compostos-padrão dos modelos de lignina foram submetidos a uma etapa de concentração e limpeza (clean-up) em cartuchos de extração em fase sólida. Para tanto, um volume de 10 mL das soluções contendo o resíduo sólido foi acidificado com ácido acético 10% até pH entre 3,0 e 4,0 para garantir a protonação dos compostos fenólicos. Foram utilizados cartuchos para extração em fase sólida AccuBond ODS-C18 (octadecilsilano), de 500 mg / 6mL.

Os cartuchos foram inicialmente condicionados com 5,0 mL de metanol (grau HPLC), 5,0 mL de água Milli-Q acidificada com ácido acético a pH 3,0 e 3,0 mL de ácido acético 10% a fim de garantir a protonação dos grupos silanóis residuais na fase sólida, os quais poderiam reter os compostos. Em seguida, os produtos de reação foram percolados pelos cartuchos e eluídos com metanol, em um sistema de vácuo Supelco VISIPREP™, completando-se o volume para 10 mL. Os produtos foram então diluídos 25 vezes para posterior injeção no cromatógrafo e identificação dos possíveis compostos formados.

Os compostos-padrão foram preparados em uma única solução de 5 mg L⁻¹ em metanol, a qual foi mantida sob refrigeração adequada.

Os solventes utilizados (metanol e ácido acético) foram de grau de pureza HPLC e a água utilizada foi purificada por um sistema de purificação Milli-Q (millipore).

CAPÍTULO V

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análises Morfológicas, Físico-mecânicas e Estruturais

As características das fibras variam segundo a espécie vegetal e também, de acordo com os diferentes tratamentos em que a matéria-prima é submetida durante os processos de polpação, branqueamento e fabricação de papel.

A análise morfológica das fibras foi feita com base nos parâmetros comprimento e largura das fibras e teor de finos. O comprimento médio das fibras é definido como a média aritmética do comprimento das fibras de uma amostra representativa do vegetal ou polpa em suspensão, sendo que para caracterizar as polpas normalmente se utiliza a média ponderada do comprimento, principalmente para minimizar o efeito das fibras mais curtas. As fibras de maior comprimento produzem papéis de maior resistência. A largura média é a média aritmética da largura das fibras de uma amostra representativa do vegetal ou polpa em suspensão aquosa. A largura média das fibras é definida como a superfície ocupada pela fibra, dividido por seu comprimento, considerando que a largura da fibra é relativa ao seu maior diâmetro (PASQUINI, 2004).

As dimensões das fibras também foram analisadas empregando um parâmetro denominado de “índice de enfiamento”, o qual representa a razão entre o comprimento (μm) e a largura (μm) da fibra; valores maiores de índice de enfiamento indicam que o papel gerado possuirá maior resistência ao rasgo e arrebentamento ou estouro (TRUGILHO et al., 2005).

A relação entre morfologia de fibras e propriedades do papel tem sido amplamente estudada. Segundo Pulkkinen, Fiskari e Aittamaa (2007), a operação de refino é um tratamento mecânico das fibras importante para melhorar a eficiência da fabricação de papel. Estes autores estudaram o efeito do refino de várias polpas de *Eucalyptus* sobre as distribuições da dimensão transversal da fibra. Para polpas produzidas a partir da mistura das madeiras de *E. grandis* e *E. saligna* (50:50), por exemplo, foram encontrados valores de comprimento de fibra na faixa de 800 μm e largura de fibra na faixa de 16 μm . Os autores apresentaram estudos sobre o efeito das distribuições da espessura da parede celular da fibra sobre algumas propriedades da folha, como por exemplo, índice de tração. Os resultados apresentados indicaram claramente que a morfologia das fibras de polpas de eucalipto afeta as propriedades físicas das folhas.

O grau Schopper Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) consiste em uma análise do grau de refinação (ou de moagem) da polpa ou do papel, sendo medido com relação à quantidade de água que escoar através da rede das fibras. O grau Schopper Riegler é inversamente proporcional ao volume de água que atravessa o retículo do filme de fibras, ou seja, quanto menor a drenabilidade de água, maior será o grau Schopper Riegler. De outra maneira, quanto maior a retenção de água na suspensão fibrosa, maior será o seu valor. Esta medida relaciona-se com a intensidade de degradação das fibras, onde fibras muito degradadas apresentam valores elevados de grau Schopper Riegler, uma vez que há maior ligação entre as fibras, formando uma superfície fibrosa mais entrelaçada, menos porosa e mais resistente à passagem de líquido (BRASIL et al., 1972; PASQUINI, 2004).

A massa específica aparente e o volume específico aparente são propriedades estruturais, as quais são associadas com a habilidade de consolidação da estrutura do papel. A massa específica aparente tende a aumentar com o aumento do entrelaçamento das fibras e a produção de finos, consistindo na densidade das folhas de papel e sendo expressa em g cm^{-3} .

O volume específico aparente apresenta comportamento inverso à massa específica aparente, sendo expresso em $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ (SALVADOR et al., 2000; QUEIROZ et al., 2004).

O índice de tração é uma das propriedades físico-mecânicas mais exigidas para o controle de produção de papéis para várias finalidades. Além disso, essa propriedade é influenciada pelas variáveis de processos capazes de alterar, por exemplo, o número de ligações inter-fibras, resistência das ligações e outras características importantes da estrutura dos papéis que dependem da composição química e física das polpas. Outra forma de expressar a resistência à tração é pelo comprimento de auto-ruptura, cuja unidade pode ser em metros ou quilômetros.

A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos para a caracterização morfológica, estrutural e físico-mecânica das matérias-primas.

Tabela 14- Características morfológicas e físico-mecânicas da polpa original (CTMP-o) e após lavagem (CTMP-L); os desvios-padrão encontram-se entre parêntesis.

	CTMP-o	CTMP-L	Dados da Literatura
Comprimento fibras, μm	603 ₍₃₇₂₎	687 ₍₄₅₂₎	822 ^a
Largura fibras, μm	31,4 _(10,7)	29,0 _(9,5)	14,56 ^a
Índice de enfiamento	19,2 _(0,7)	23,7 _(0,9)	56,5 ^a
Teor de Finos, %	13,67 _(1,90)	11,43 _(1,90)	-
Alvura, °GE	38,5 _(0,8)	43,0 _(0,9)	36,5 ^b
Gramatura, g m^{-2}	212,0 _(0,5)	208,4 _(0,5)	60,0 ^c
Espessura, μm	548 ₍₁₄₎	615 ₍₉₎	-
Massa específica aparente, g cm^{-3}	0,3871 _(0,0087)	0,3390 _(0,0051)	0,400 ^c
Comprimento de auto-ruptura, km	2,3 _(0,1)	1,3 _(0,1)	1,8 ^d
Índice de Tração, Nm g^{-1}	22,2 _(1,0)	12,5 _(1,0)	10-25 ^e
Delaminação, kPa	163,5 _(5,7)	88,1 _(0,0)	306,9 ^c
Grau Schopper Riegler (°SR)	19,7	14,2	15,0 ^f

Fonte: ^a TRUGILHO et al., 2005; ^b HE; NI, 2007; ^c KOUBAA; KORAN, 1995;

^d MACORRA et al., 2002; ^e PAN, 2004; ^f BARRICHELO; FOELKEL, 1975.

Com base na Tabela 14 observa-se que as fibras da polpa CTMP-o apresentam comprimento médio em torno de 603 μm , largura de 31,38 μm , índice de enfiamento igual a 19,2 e teor de finos igual a 13,67%. Dados de morfologia de fibras encontrados na literatura

para madeiras de 15 clones de eucalipto, empregando a técnica de microscopia, revelaram intervalo de comprimento médio das fibras de 822 a 1023 μm e largura variando de 14,4 a 17,9 μm , sendo que o índice de enfiamento variou na faixa de 49,2 a 66,8 (TRUGILHO et al., 2005). Os valores relativamente baixos de comprimento e os elevados valores de largura das fibras e de elementos finos, observados nas amostras de polpa CTMP estudadas, indicam danificação das mesmas devido ao processo de polpação quimiotermomecânico, que utiliza discos refinadores para gerar cisalhamento, podendo causar cortes nas fibras. Como a polpa CTMP é usada na produção de papéis tissue, este grau de degradação não representa um problema. A diferença observada com relação aos dados da literatura se deve ao tipo de amostra analisada e também ao tipo de técnica empregada, no caso a microscopia, enquanto neste trabalho se utilizou um analisador de fibras.

A gramatura consiste na medida da massa da folha celulósica dividida pela área da folha com 20,2 cm de diâmetro. Os valores médios de espessura para as duas amostras (CTMP-o e CTMP-L) foram semelhantes, estando em torno de 0,550 mm. A massa específica foi calculada dividindo gramatura por espessura e obtendo valores entre 0,3390 e 0,3871 g cm^{-3} . Papéis mais densos apresentam maior resistência à tração e menor opacidade. As polpas sem refino resultam em papéis menos densos (menor massa específica aparente) e são indicadas para o segmento de papéis absorventes. Por exemplo, um estudo feito com polpas Kraft de *Eucalyptus urophylla* a 60 g m^{-2} de gramatura da folha, revelou massa específica aparente de 0,461 g cm^{-3} para polpa sem refino e índice de tração de 26,7 Nm g^{-1} , enquanto que para polpas refinadas a 30°SR, a massa específica aparente foi de 0,675 g cm^{-3} e índice de tração de 64,0 Nm g^{-1} , sendo esta última, normalmente indicada para fabricação de papéis de escrita e impressão, cuja faixa de resistência à tração está entre 60 a 70 Nm g^{-1} (MOKFIENSKI et al., 2003).

O comprimento de auto-ruptura consiste em uma medida de resistência à tração, sendo dado em quilômetros e apresentando valor de 2,3 km para a polpa original (CTMP-o) e 1,3 km para a polpa lavada (CTMP-L), conforme a Tabela 14. Resultados apresentados na literatura por Macorra e colaboradores (2002) mostraram comprimento de auto-ruptura de polpa quimiotermomecânica igual a 1,8 km, valor este semelhante ao obtido no presente trabalho (2,3 km).

Observando os dados descritos na Tabela 14 foi possível relacionar as características das polpas estudadas com dados obtidos na literatura, indicando que os valores de alvura e índice de tração estão coerentes com os valores encontrados na literatura para polpas CTMP. Por exemplo, a literatura cita alvura de 36,5°GE e índice de tração entre 10 a 25 Nm g⁻¹, segundo alguns autores (PAN, 2004; HE; NI, 2007), sendo que os estudos de Xu e Galatti (2005) revelaram índice de tração na faixa de 15 a 18 Nm g⁻¹.

A medida de delaminação pode ser definida como a resistência à tração, quando se aplica uma força perpendicular ao plano da folha (na direção Z), capaz de produzir uma fratura por unidade de área (KOUBAA; KORAN, 1995). Os resultados para delaminação (Tabela 14), quando comparados com a literatura, apresentaram diferença acentuada, o que pode ser explicado pelo valor diferente de gramatura e de massa específica aparente, conforme se observou no trabalho publicado por Koubaa e Koran (1995), no qual os autores obtiveram valores menores de delaminação na direção Z, empregando gramatura mais elevada, além da influência do processo de refinação utilizado.

Observou-se que após a lavagem da polpa (CTMP-L) as propriedades de resistência da fibra reduziram praticamente à metade, fato que pode ser explicado pelo pH da polpa, que após lavagem, tornou-se próximo à neutralidade. Segundo Pan (2004) o índice de tração diminui com a redução da alcalinidade do material. Além disso, observou-se também que após a lavagem, o teor de finos sofreu redução de 13,7% para 11,4% e o grau Schopper

Riegler reduziu de 19,7 para 14,2°SR, devido à menor quantidade de elementos finos, contribuindo para que a superfície fibrosa retenha menor volume de água. A lavagem da polpa é uma etapa importante, podendo contribuir positivamente na eficiência do branqueamento, uma vez que a composição química da polpa é alterada, devido à remoção de extrativos remanescentes na polpa, levando assim, a um acréscimo da alvura (FRANCISCO; CURVELO, 2007).

Estudos realizados por Brasil e colaboradores (1972) com amostras de polpas Kraft de *Eucalyptus saligna*, revelaram grau Schopper Riegler de 14 para polpas sem refino, gramatura da folha de 63,8 g m⁻², comprimento de fibras igual a 918 µm, comprimento de auto-ruptura igual a 2,9 km e densidade (massa específica aparente) de 0,420 g cm⁻³. Os autores observaram uma melhora nas propriedades físico-mecânicas, após tratamento de refino, devido à maior ligação entre as fibras causada pela refinação, levando à maior compactação das fibras. Assim, quanto maior o grau de refino da polpa, maior a ligação entre as fibras, maior é a medida de grau Schopper Riegler (°SR) e menor é a drenabilidade de água. Ocorre maior retenção de água na suspensão fibrosa e as propriedades de resistência tornam-se mais elevadas. Em consequência, a massa específica aparente também se torna maior porque aumenta a quantidade de ligações entre as fibras.

Estudos relatados por Barrichelo e Foelkel (1975) indicaram comportamentos semelhantes entre as propriedades de resistência de polpas, aumentando proporcionalmente com o grau de refino. Notaram que o índice de arrebatamento e o índice de rasgo aumentaram proporcionalmente com o comprimento de auto-ruptura.

5.2. Cinzas e Íons Metálicos

Os íons metálicos presentes nas fibras são provenientes da madeira, água, equipamentos e impurezas dos reagentes. Ao final do branqueamento, parte desses íons terá sido removida pelas sucessivas lavagens, mas parte permanecerá no interior das fibras, ligados quimicamente a grupos carboxílicos de carboidratos ou apenas como precipitado. Metais de transição, como manganês, ferro e cobre são capazes de comprometer a eficiência do branqueamento, uma vez que podem participar de reações de degradação do peróxido de hidrogênio, formando radicais hidroxilas, causando oxidação da cadeia celulósica e contribuindo para o escurecimento da polpa (BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001). Por esta razão, é necessário monitorar o conteúdo de íons metálicos nas polpas.

A quantificação dos íons metálicos foi feita por espectrofotometria de absorção atômica, empregando as curvas de calibração ilustradas na Figura 20.

Figura 20-Curvas de calibração dos padrões de (a) cálcio, (b) magnésio, (c) ferro, (d) cobre e (e) manganês.

A Tabela 15 apresenta os resultados para as análises de íons metálicos nas amostras de madeira e polpas estudadas, bem como alguns dados de concentrações de íons metálicos descritos na literatura. A composição de materiais inorgânicos em produtos de madeira varia muito com o tipo de solo e com o tratamento realizado na madeira para obter polpas. A polpa CTMP-o apresentou concentração de ferro, cobre e manganês um pouco maior em relação à madeira, devido à possível contaminação pelos equipamentos empregados no corte da

madeira. Após a lavagem, a polpa apresentou maior teor de cálcio e magnésio provenientes da água de lavagem; isso é vantajoso ao processo de branqueamento, pois esses elementos atuam como protetores da molécula de celulose, minimizando a geração de radicais livres e os efeitos destes radicais sobre os carboidratos (OLIVEIRA; COLODETTE; GOMIDE, 2000). A lavagem contribuiu para a remoção de ferro e manganês, mas como se empregou água sem tratamento prévio, observou-se contaminação da polpa com íons cobre.

O processo de lavagem é importante, principalmente, para a remoção de materiais orgânicos remanescentes na polpa, devendo ser realizado empregando água destilada, se possível. As concentrações de íons metálicos obtidas estão dentro da faixa considerada normal para outras madeiras de clima temperado. Estudos com madeiras de clones de *Eucalyptus grandis* revelaram 2,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ de cobre, 10,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ de manganês, 622 $\mu\text{g g}^{-1}$ de cálcio e 68 $\mu\text{g g}^{-1}$ de magnésio (FERREIRA et al., 2006).

Tabela 15- Concentração de íons metálicos nos cavacos da madeira de *Eucalyptus grandis* e das polpas não branqueadas (CTMP-o e CTMP-L).

	Madeira	CTMP-o	CTMP-L	Dados da Literatura
Metais, $\mu\text{g g}^{-1}$				
Ca	434,67 (41,53)	446,58 (15,48)	882,94 (27,68)	1480 ^a
Mg	95,95 (6,75)	60,00 (2,79)	183,46 (7,17)	380 ^a
Fe	4,72 (1,60)	5,81 (1,15)	4,11 (0,40)	11,7 ^b
Cu	1,29 (0,83)	1,75 (0,44)	2,04 (0,14)	11,1 ^b
Mn	19,71 (2,20)	20,11 (0,78)	11,25 (0,21)	33,0 ^a

^a COLODETTE, FAIRBANK, WHITING (1989); ^b LAPIERRE, BERRY, BOUCHARD, (2000).

5.3. Extrativos, Lignina Total e Polissacarídeos

Os cavacos de madeira e a polpa CTMP-L foram caracterizados quanto ao teor de polissacarídeos, não sendo realizada esta análise na polpa original (CTMP-o). Para tanto, as amostras pré-extraídas foram hidrolisadas com ácido sulfúrico 72%, resultando em uma solução contendo açúcares e possíveis produtos de degradação dos açúcares, devido à ação do ácido e da temperatura. Para maior entendimento sobre a análise de polissacarídeos, alguns aspectos serão abordados.

A celulose se distingue dos extrativos por sua insolubilidade em água e solventes orgânicos, das polioses por sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas e da lignina por sua relativa resistência a agentes oxidantes e susceptibilidade a hidrólise por ácidos minerais (BROWNING, 1967).

A celulose, em ácidos minerais fortes, sofre hidrólise a D-glicose, com rendimento de glicose podendo alcançar até 95% do valor teórico, sendo os 5%, que faltam para atingir a quantidade teórica, atribuídos à degradação causada pela ação da solução ácida (BROWNING, 1967).

A hidrólise ácida induz a quebra de ligações glicosídicas, como por exemplo, pela interação entre o próton do ácido catalisador e o oxigênio da ligação glicosídica de duas unidades de açúcares, gerando um intermediário cíclico carregado (carbocátion), o qual inicia adição de uma molécula de água, resultando num produto final estável e livre de próton, conforme se observa na Figura 21 (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 21-Exemplo de mecanismo de hidrólise ácida de ligações glicosídicas: (I) interação do próton com o oxigênio da ligação glicosídica; (II) formação de ácido conjugado, (III) clivagem da ligação C-O, (IV) adição de água (FENGEL; WEGENER, 1989).

Em hidrólise por ácidos minerais, geralmente o aumento da temperatura e da pressão acelera a velocidade de hidrólise em alguma extensão, dependendo das características do ácido. Também podem ocorrer reações laterais indesejáveis de desidratação em tratamentos térmicos dos polissacarídeos, causando a decomposição dos açúcares hidrolisados. A desidratação ácido-catalisada em condições moderadas leva à formação de anidroaçúcares com ligações glicosídicas intramoleculares, resultado da eliminação de uma molécula de água. Essas ligações glicosídicas podem ser hidrolisadas facilmente, formando vários produtos de degradação, sendo os seguintes compostos cíclicos os mais importantes: o *furfural* (2-furaldeído), formado a partir de pentoses e ácidos urônicos e o *hidroximetilfurfural* (5-(hidroximetil)-2-furaldeído), conhecido como HMF, formado a partir de hexose,

principalmente glicose. Contudo, se houver aumento excessivo da temperatura, a molécula cíclica HMF é convertida a ácido levunílico e ácido fórmico, conforme a Figura 22 (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 22-Degradação de monossacarídeos em meio ácido, formando hidroximetilfurfural, ácido levunílico, ácido fórmico e furfural (FENGEL; WEGENER, 1989).

Quantificação por CLAE:

A quantificação dos açúcares e subprodutos da hidrólise ácida foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), empregando o método de *calibração com padrões*. Este método envolveu o preparo de uma série de soluções-padrão de composições próximas da solução desconhecida (amostra). As soluções-padrão foram então injetadas no cromatógrafo, em condições pré-determinadas, obtendo-se os tempos de retenção de cada composto padrão na fase estacionária e as áreas dos picos formados.

A identificação de cada analito (composto contido na solução-amostra) foi feita comparando os tempos de retenção dos analitos com os tempos de retenção dos padrões. A partir do cromatograma dos padrões (Figura 23), obtiveram-se as áreas de cada pico, as quais foram lançadas em gráfico em função das concentrações (Figuras 24 e 25). Com as curvas de calibração obtidas foi possível determinar a concentração de cada açúcar, em g L^{-1} , por meio da equação de regressão linear e com a massa (em gramas) de cada amostra, o resultado foi convertido para porcentagem de açúcar por grama de amostra, conforme as Equações (19), (20) e (21):

$$y = a + bx \quad \textbf{Equação (19)}$$

$$[x]_{\text{g L}^{-1}} = \frac{(y - a)}{b} \times V_{\text{final},L} \quad \textbf{Equação (20)}$$

$$[x]_{\%} = \frac{[x]_{\text{g L}^{-1}}}{\text{massa}_g} \times 100 \quad \textbf{Equação (21)}$$

Onde y é a área do pico, x é concentração de cada analito (em g L^{-1} e %), a é o coeficiente angular e b é o coeficiente linear da reta, V_{final} é o volume final (em litros) após a hidrólise ácida (no caso, 0,575 L) e a massa (em gramas) corresponde à massa de amostra usada no início do procedimento analítico.

A Figura 23 ilustra os cromatogramas obtidos para todos os padrões e apesar de estarem presentes nos cromatogramas, os tempos de retenção de cada padrão também são apresentados na Tabela 16, a fim de facilitar a leitura.

Figura 23-Cromatogramas obtidos por CLAE dos padrões de: (a) açúcares, ácido fórmico e ácido acético; (b) hidroximetilfurfural (HMF) e furfural.

Tabela 16- Tempos de retenção dos compostos na análise cromatográfica (CLAE).

Composto	Tempo, min	Composto	Tempo, min
Celobiose	7,01	Ácido fórmico	13,32
Ácido glicurônico	7,57	Ácido acético	14,53
Glicose	8,58	HMF	5,12
Xilose	9,18	Furfural	6,25
Arabinose	10,06		

As Figuras 24 e 25 apresentam as curvas de calibração para os padrões empregados na análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

Figura 24-Curvas de calibração dos padrões: (a) celobiose, (b) ácido glicurônico, (c) glicose, (d) xilose, (e) arabinose, (f) ácido fórmico e (g) ácido acético.

Figura 25-Curvas de calibração dos padrões (a) HMF e (b) furfural, empregadas na quantificação dos polissacarídeos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

Retornando às Equações (19), (20) e (21), observa-se que o valor de x representa a concentração em g L⁻¹ ou em % para cada analito, ou seja, para cada composto analisado (açúcares e produtos de degradação). Entretanto, para se determinar a concentração de celulose e de polioses, é necessário converter estes compostos, usando fatores de conversão. Os fatores de conversão correspondem à relação molar entre os diferentes açúcares e outros produtos resultantes da hidrólise da celulose e das polioses.

Um exemplo para esclarecer os cálculos dos fatores, pode ser dado pela conversão da glicose em celulose, como a seguir:

✓ Considerando que a fórmula da glicose é C₆H₁₂O₆ (após hidrólise da celulose) e a unidade repetitiva (anidroglicose) possui fórmula C₆H₁₀O₅, a massa obtida de glicose (pela curva de calibração da análise cromatográfica) contém uma fração de massa correspondente à molécula de água incorporada à anidroglicose para produzir a glicose. Assim é necessário descontar essa molécula de água por cada unidade de glicose obtida no processo de glicose. Ou seja, a massa de anidroglicose é menor que a massa de glicose determinada por um fator correspondente à molécula de água. Os fatores de conversão são obtidos por uma regra de três, onde: a massa de glicose determinada por cromatografia está para a massa molar da

glicose, assim como a massa de anidroglicose (neste caso correspondente à massa de celulose) está para a massa molar da anidroglicose; dessa forma, o fator de conversão é igual a 0,90 ($162 \text{ g mol}^{-1}/180 \text{ g mol}^{-1}$). O mesmo procedimento se aplica aos outros fatores de conversão, levando-se em conta a mudança de massa molar provocada pela reação considerada.

A Tabela 17 descreve as fórmulas químicas e os cálculos para a obtenção dos fatores de conversão, expressos em razão molar, para cada composto analisado.

Tabela 17- Fórmulas químicas, massas molares e razões molares dos açúcares e produtos de degradação da hidrólise ácida da madeira e polpa.

Composto	Fórmula	MM g mol^{-1}	Conversão	Razão molar
Glicose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	180	Glicose em celulose	$162/180 = 0,90$
Anidroglicose	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	162		
Celobiose	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	342	Celobiose em celulose	$342/360 = 0,95$
Ácido fórmico	CH_2O_2	46	Ácido fórmico em celulose	$162/46 = 3,52$
HMF	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$	126	HMF em celulose	$162/126 = 1,29$
Pentose	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$	150	Xilose e arabinose em polioses	$132/50 = 0,88$
Anidropentose	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$	132		
Ácido glicurônico	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$	194	Ácido glicurônico em polioses	$176/194 = 0,91$
Anidroglicurônico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	176		
Furfural	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	96	Furfural em polioses	$132/96 = 1,38$
Ácido acético	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60	Ácido acético em acetil	$43/60 = 0,72$
Grupos acetil	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	43		

Sendo assim, as porcentagens de glicose, celobiose, ácido fórmico e HMF foram convertidas em celulose, empregando os respectivos fatores: 0,90, 0,95, 3,52 e 1,29. As porcentagens de xilose e arabinose foram convertidas para polioses empregando-se o fator 0,88, conforme também descrito na norma Tappi T249 cm-00. As porcentagens de ácido glicurônico e furfural foram convertidas em polioses empregando os fatores 0,91 e 1,38, respectivamente. A concentração de ácido acético (em porcentagem) foi convertida em grupos acetila, com fator 0,72. Portanto, os resultados em porcentagem, obtidos pela Equação (21), foram multiplicados pelos fatores de conversão e finalmente somados, conforme as Equações (22) e (23) (FENGEL; WEGENER, 1989; BALOGH, 1993; PIMENTA, 2002):

$$Celulose_{\%} = (G_{\%} \times 0,90) + (C_{\%} \times 0,95) + (AF_{\%} \times 3,52) + (H_{\%} \times 1,29) \quad \textbf{Equação (22)}$$

$$Polioses_{\%} = (X_{\%} \times 0,88) + (A_{\%} \times 0,88) + (AG_{\%} \times 0,91) + (F_{\%} \times 1,38) + (AA_{\%} \times 0,72) \quad \textbf{Equação (23)}$$

Onde: G = glicose, C = celobiose, AF = ácido fórmico, H = hidroximetilfurfural, X = xilose, A = arabinose, AG = ácido glicurônico, F = furfural, AA = ácido acético.

O método Klason de determinação da lignina promove hidrólise ácida dos polissacarídeos, deixando a lignina como resíduo (lignina insolúvel em ácido). Contudo, parte da lignina presente no material é solubilizada, podendo ser quantificada por absorção na região do ultravioleta. O espectro ultravioleta de soluções de lignina mostra bandas de absorção na região de 205 a 210 nm e aproximadamente em 280 nm e, embora existam diversas interpretações, essas bandas são normalmente atribuídas à absorção do anel aromático substituído (BROWNING, 1967).

Segundo Fengel e Wegener (1989), as diferentes bandas de absorção da lignina na região ultravioleta são baseadas em sua característica aromática, como a soma das unidades fenilpropano e vários elementos estruturais cromofóricos. Esses autores também relatam que um espectro de lignina típico compreende um máximo por volta de 280 nm, seguido por um declive em comprimentos de ondas menores com um ombro mais ou menos pronunciado na região de 230 nm; um segundo valor máximo de absorção aparece na faixa entre 200 e 208 nm. Ressalta-se, entretanto, que podem ocorrer algumas diferenças entre os espectros de diferentes ligninas obtidas por métodos analíticos distintos. A Figura 26 ilustra o espectro na região ultravioleta de lignina solúvel em ácido sulfúrico 72%, extraída da polpa CTMP-L. Como todas as amostras revelaram espectros UV de lignina solúvel semelhantes, a apresentação de apenas um espectro neste trabalho torna-se satisfatória para representar as bandas de absorção.

Figura 26-Espectro UV de lignina solúvel em ácido sulfúrico, extraída da polpa CTMP-L.

A Tabela 18 apresenta os resultados obtidos para as concentrações de açúcares e produtos de degradação nas amostras de madeira e polpa CTMP-L.

Tabela 18- Porcentagem de açúcares e produtos de degradação da hidrólise ácida dos cavacos de madeira de *Eucalyptus grandis* e da polpa não-branqueada (CTMP-L).

Amostras	Celob	Ácido glicur	Gli	Xil	Arab	Ácido fórm	Ácido acét	HMF	Furf
Madeira	6,45 (0,07)	0,02 (0,00)	42,94 (0,79)	12,64 (0,26)	0,03 (0,00)	0,20 (0,00)	3,20 (0,16)	0,19 (0,00)	0,79 (0,01)
CTMP-L	6,14 (0,03)	0,02 (0,00)	45,48 (0,36)	11,47 (0,08)	0,03 (0,00)	0,20 (0,00)	1,61 (0,19)	0,20 (0,00)	0,70 (0,03)

*Dados: Celob = celobiose, Ácido glicur = Ácido glicurônico, Gli = glicose, Xil = xilose, Arab = arabinose, Ácido fórm = ácido fórmico, Ácido acét = ácido acético, HMF = 5-hidroximetilfurfural, Furf = furfural.

A Tabela 19 apresenta os resultados obtidos para a caracterização das amostras de madeira e polpas CTMP-o e CTMP-L, quanto ao teor de extrativos totais, cinzas e lignina solúvel e insolúvel em ácido sulfúrico, cujos valores somados são iguais ao conteúdo de

lignina total. Os valores entre parêntesis correspondem ao desvio-padrão de cada análise. A Tabela 19 também contém as porcentagens de celulose e polioses em madeira e polpa CTMP-L, cujos valores foram obtidos a partir da conversão das concentrações dos açúcares e produtos de degradação. Somando os conteúdos de cinzas, lignina total, celulose e polioses obtém-se o balanço de massa total (BMT) dos materiais analisados.

Tabela 19- Caracterização química das amostras de madeira e polpas CTMP-o e CTMP-L.

Medidas, %	Extrativos	Cinzas	L.Sol.	L.Ins.	L.T.	Celulose	Polioses	BMT
Madeira	3,54 (0,79)	0,33 (0,02)	2,62 (0,06)	27,92 (0,29)	30,54 (0,35)	49,77 (0,86)	16,69 (0,11)	97,3 (0,3)
CTMP-o	8,63 (0,45)	1,88 (0,17)	2,65 (0,07)	26,50 (0,43)	29,15 (0,36)	-	-	-
CTMP-L	3,16 (0,52)	0,58 (0,01)	2,77 (0,02)	26,16 (0,15)	28,93 (0,13)	54,13 (3,31)	13,83 (0,23)	97,5 (0,9)

*Dados: L.Sol. = lignina solúvel, L.Ins. = lignina insolúvel, L.T. = lignina total.

Os resultados descritos na Tabela 18 indicam que, para as amostras de madeira e polpa, praticamente não se observou degradação considerável dos polissacarídeos durante a hidrólise ácida, fato que é comprovado pelas baixas concentrações dos produtos de degradação, como ácido fórmico, hidroximetilfurfural e furfural. Praticamente não se observou presença de ácido glicurônico nas amostras, uma vez que a concentração foi 0,02%.

Segundo a Tabela 19, o balanço de massa obtido para as amostras de madeira e polpa CTMP-L esteve próximo a 97%, não alcançando 100% possivelmente devido à formação de produtos de degradação não-quantificados nas análises.

A Tabela 19 indicou que após a polpação, houve perda de 2,9 pontos percentuais de polioses, reduzindo de 16,69% na madeira, para 13,83% na polpa CTMP-L, o que pode ser devido principalmente ao processo de lavagem da polpa. A composição química está coerente com os valores relatados na literatura. Por exemplo, Ferreira e colaboradores (2006) avaliaram as características químicas de vários clones de híbridos de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus* spp. e encontraram 49,9% de glicanas, 11,7% de xilanas, 2,2% de grupos acetila,

0,3% de arabinanas, sendo 17,7% de polioses e 48,6% de celulose. Relataram ainda 3,76% de extrativos solúveis em etanol/tolueno, 26,6% de lignina insolúvel em ácido e 3,1% de lignina solúvel, num total de lignina igual a 29,7%.

Estudos realizados em madeira de *Eucalyptus saligna* apresentaram teores de pentosanas igual a 17,33% e holocelulose igual a 71,91% (FOELKEL; BUSNARDO 1986; PAN, 2004). Outro trabalho feito com diversos clones de eucaliptos mostrou teores de polioses variando de 14,76 a 25,81% e teores de celulose na faixa de 51,60 a 60,76% (TRUGILHO et al., 2005). Observando-se os dados apresentados na Tabela 19 foi possível concluir que os teores de celulose e de polioses encontram-se próximos aos valores descritos na literatura, porém, com alguma diferença, provavelmente devido às variações entre espécies, clima e solo de origem.

A Tabela 19 apresenta as porcentagens de extrativos totais na madeira, na polpa original e na polpa lavada sendo, respectivamente, iguais a $(3,54 \pm 0,79)$, $(8,63 \pm 0,45)$ e $(3,16 \pm 0,52)$ %. Dados da literatura relatam que os extrativos são encontrados nas células de parênquima, sendo também encontrados, em quantidades menores, na lamela média e na parede celular de traqueídeos e células libriformes (FENGEL; WEGENER, 1989). Observou-se que após a lavagem da polpa o teor de extrativos foi reduzido, possivelmente devido à remoção das células de parênquima e de compostos extraíveis em água. Este fato pode ser confirmado pela análise morfológica (Tabela 14), onde se observou que após a lavagem da polpa houve redução de elementos finos (de 13,7 para 11,4%), os quais consistem nas células de parênquima.

Alguns trabalhos descritos na literatura revelaram valores de solubilidade em etanol/tolueno em torno de 4,0% e solubilidade em água quente de 5,0% em madeira de *Eucalyptus gumifera* (OLIVEIRA et al., 2005). Guarienti e colaboradores (2000) descreveram valores de extrativos totais nas madeiras de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus globulos* igual a

(1,44±0,14)% e (1,33±0,14)%, respectivamente. Estudos descritos por Foelkel e Busnardo (1986) indicaram solubilidade em etanol/benzeno de 3,26% e solubilidade em água quente igual a 5,64% para madeiras de *Eucalyptus saligna*.

Observou-se que o processo de polpação quimiotermomecânico conserva algumas características originais da madeira, como teor de extrativos, conteúdo de lignina e de metais. A partir da Tabela 19 notou-se que a porcentagem de cinzas obtida para a madeira (0,33%) encontra-se na faixa de valores apresentados por Trugilho e colaboradores (2005), onde o teor de cinzas em clones de eucaliptos variou de 0,16 a 0,33%. O teor de cinzas da amostra de polpa original (CTMP-o), ou seja, antes da lavagem, apresentou elevado valor, devido à possível presença de ânions inorgânicos.

O conteúdo de lignina varia de acordo com a espécie vegetal; em madeiras de coníferas seu conteúdo é mais uniforme (~30%) que em madeiras de folhosas, podendo variar nestas espécies de 15% a 24% (FENGEL; WEGENER, 1989). Estudos relataram valores de lignina Klason insolúvel igual a 22,88±0,92% em *Eucalyptus globulos*, 25,81±0,83% (GUARIENTI et al., 2000) e 28,80% (FOELKEL; BUSNARDO 1986) em madeira de *Eucalyptus saligna*.

5.4. Monitoramento de Metais: Tratamento com Quelante e Ácido

A Tabela 20 apresenta os resultados das análises de cinzas e de metais em madeira, polpas originais, lavadas e tratadas com ácido e com quelante.

A partir da Tabela 20 observou-se que após o tratamento da amostra com ácido (CTMP-L (A)), o conteúdo de material inorgânico foi reduzido, apresentando teor de cinzas igual a 0,049%, elevada redução dos íons Ca, Mg e Mn e redução moderada de Cu. O tratamento quelante diminuiu moderadamente os teores de Ca e Cu, com pouca redução de

Mg e total de remoção de Mn. Ambos os tratamentos, ácido e quelante, não tiveram efeito sobre os íons Fe.

Tabela 20- Teor de cinzas em madeira, CTMP-o, CTMP-L, CTMP-L (Q) e CTMP-L (A).

Amostras	Cinzas (%)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)
Madeira	0,33±0,02	434,67±41,53	95,95±6,75	4,72±1,60	1,29±0,38	19,71±2,2
CTMP-o	1,88±0,17	446,58±15,48	60,00±2,79	5,81±1,15	1,75±0,44	20,11±0,78
CTMP-L	0,58±0,01	882,94±27,68	183,46±7,17	4,11±0,40	2,04±0,14	11,25±0,21
CTMP-L (Q)	0,418±0,017	547,08±38,84	175,92±28,16	4,66±1,64	1,19±0,50	n.d.
CTMP-L (A)	0,049±0,002	15,56±1,43	2,96±0,12	4,27±1,48	0,46±0,32	n.d.
Porcentagem de remoção de metais						
Quelante		38,04	4,11	0,00	41,67	100
Ácido		98,24	98,39	0,00	77,45	100

5.5. Branqueamento em Meio Ácido

5.5.1. Sistema P_(SC/CO2-ácido) - Etapa I

As Tabelas 21 e 22 apresentam os resultados obtidos para os estudos preliminares empregando Sistema P_(SC/CO2-ácido).

Tabela 21- Resultados de pH, consumo de H₂O₂, rendimento, alvura e ganho de alvura para os estudos preliminares da Etapa I (Sistema P_(SC/CO2-ácido)) a 73 bar.

	Condições (P = 73 bar)				Resultados						
Testes	T (°C)	H ₂ O ₂ (%)	t (min)	¹ Cons (%)	pHi	pHf	² CP %	³ Rend %	⁴ Alv. °GE	⁵ GA %	⁶ GA °GE/gP
T-1	70	8,0	60	10	7,3 (0,1)	4,3 (0,1)	71,4 (0,6)	95,8 (1,1)	49,4 (0,2)	14,9 (0,2)	9,0 (0,2)
T-2	90	16,0	180	20	-	-	-	84,9 (1,2)	47,6 (0,7)	10,7 (0,3)	-
⁷ T-3 (0,2% Mo)	70	12,0	120	15	6,3 (0,1)	3,8 (0,1)	71,4 (0,0)	99,3 (1,5)	49,6 (0,2)	15,3 (0,2)	9,2 (0,1)

Dados: Os números entre parêntesis correspondem aos desvios-padrão das medidas.

¹- Consistência; ²- Consumo de H₂O₂; ³- Rendimento; ⁴- Alvura; ⁵- Ganho de alvura da polpa branqueada em relação à CTMP-L, em %; ⁶- Ganho de alvura da polpa branqueada em relação à CTMP-L, expresso em °GE por grama de H₂O₂ consumido; ⁷- Adição de 0,2% de molibdênio (molibdato de amônio).

Tabela 22- Porcentagens de lignina total presente nas polpas branqueadas após os estudos preliminares da Etapa I (Sistema P_(SC/CO2-ácido)) a 73 bar.

Testes	Condições (P = 73 bar)				Resultados		
	Tempe- ratura, °C	H ₂ O ₂ , %	Tempo, min	Consis- tência, %	Lignina Solúvel, %	Lignina Insolúvel, %	Lignina Total, %
T-1	70	8,0	60	10	2,40 _(0,02)	26,18 _(0,15)	28,58 _(0,16)
T-2	90	16,0	180	20	2,84 _(0,02)	24,08 _(0,15)	26,92 _(0,16)
¹ T-3 (0,2% Mo)	70	12,0	120	15	2,91 _(0,14)	23,87 _(0,28)	26,78 _(0,31)

Dados: Os números entre parêntesis correspondem aos desvios-padrão das medidas.

¹- Adição de 0,2% de molibdênio (molibdato de amônio).

Considerando os resultados de alvura apresentados na Tabela 21, observou-se pouco acréscimo nos valores medidos após os tratamentos, em relação à polpa não-branqueada (CTMP-L), que inicialmente, apresentava alvura média de 43,0°GE. O tratamento a 90°C apresentou menor rendimento de processo e menor ganho de alvura, além da menor porcentagem de lignina total, conforme a Tabela 22, quando comparado com o tratamento a 70°C. Isto pode ser explicado devido à acidez do meio e à temperatura elevada, juntamente com a alta pressão, que potencializa a degradação do peróxido de hidrogênio, diminuindo seu efeito como agente branqueador. Diante deste fato, optou-se em realizar planejamento fatorial 2³, utilizando temperatura fixa de 70°C (a mesma empregada na indústria) em todos os experimentos em sistema SFE.

Observando os resultados descritos pelas Tabelas 21 e 22, a adição de molibdênio não contribuiu para melhorar as propriedades da polpa e a eficiência do branqueamento, apesar de causar redução de aproximadamente 2,0% do teor de lignina. Pelo contrário, nas condições empregadas, a adição de molibdênio aparentemente apresentou efeito negativo no ganho de alvura, uma vez que a alvura após o teste T-3 foi idêntica à alvura obtida após o teste T-1, realizado sem molibdênio e com menor concentração de reagente. Sendo assim, não se utilizou íons molibdênio nas próximas reações de branqueamento.

5.5.2. Sistema P_(SC/CO2-ácido) e Sistema P_(SC/N2-ácido) (Etapas II e III)

A Tabela 23 apresenta os resultados de pH, consumo de H₂O₂, rendimento, alvura, ganho de alvura, propriedades físico-mecânicas e morfológicas e a Tabela 24 apresenta os resultados das análises de açúcares das polpas obtidas após as Etapas II (planejamento fatorial 2³) e III (Quelação e Aumento de Pressão) empregando branqueamento em sistema P_(SC/CO2-ácido), além dos resultados obtidos após o branqueamento em meio ácido empregando nitrogênio - Sistema P_(SC/N2-ácido). Analisando os dados da Tabela 23 verificou-se que o aumento do tempo de reação, de 60 para 180 minutos favoreceu a redução do pH ao final da reação, comparando-se os ensaios 5 e 7; os valores de alvura sofreram acréscimo de 53 para 56°GE e o ganho de alvura por grama de peróxido consumido aumentou de 14 para 20°GE/gH₂O₂, já que a amostra permaneceu maior tempo na presença do reagente; o índice de tração e o valor de delaminação também reduziram, devido ao aumento da acidez do meio, o que proporcionou moderada degradação das fibras de celulose e decréscimo do conteúdo de polioses, conforme se verificou pelos resultados de açúcares descritos na Tabela 24.

O menor valor de alvura (51,9°GE) foi observado para o ensaio de número 4, realizado com a menor concentração de peróxido de hidrogênio e em menor tempo de reação, apresentando o maior pH final, como já era esperado em virtude das condições empregadas em níveis baixos. O maior valor de alvura foi verificado após a realização do ensaio 11, cujas condições foram desenvolvidas em níveis elevados dos fatores, a 16% de peróxido, 180 minutos e 20% de consistência, tendo a polpa apresentado um ganho de alvura de 42% em relação à amostra não-branqueada.

O índice de tração foi $10,6 \text{ Nm g}^{-1}$, delaminação foi 76 kPa, comprimento das fibras foi 659 μm , 11,3% de elementos finos e largura das fibras igual a 27,5 μm , valores em geral, próximos aos apresentados pela polpa CTMP-L, sendo que houve redução do conteúdo de polioses de 15,6% na polpa CTMP-L para 14,4% após o ensaio 11, segundo dados apresentados na Tabela 24. Observou-se que o material celulósico, não somente para este ensaio como também para todos os ensaios envolvendo o Sistema $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-ácido})}$, não apresentou degradação acentuada, mesmo considerando as condições de elevadas pressões e concentrações de peróxido de hidrogênio.

Ao se comparar os resultados obtidos após o ensaio 11 com os resultados após o ensaio 7, o qual foi realizado empregando consistência menor (10%), notou-se que à baixa consistência, o valor de alvura foi menor (ensaio 7: alvura $56,0^\circ\text{GE}$) do que à alta consistência (ensaio 11: alvura $61,2^\circ\text{GE}$). Isto pode ser explicado devido à maior quantidade de água no sistema empregando consistência baixa, o que contribui para o aumento da acidez do meio, devido à presença de ácido carbônico, favorecendo a hidrólise ácida das moléculas de celulose, prejudicando o ganho de alvura e também as propriedades de resistência.

Observando os dados da Tabela 24, verificou-se a formação de ácido glicurônico após a realização de todos os ensaios 1 a 14, possivelmente devido à acidez do meio, em conjunto com a ação oxidativa do peróxido, favorecendo as reações de oxidação das cadeias laterais das xilanas.

Tabela 23- Resultados: pH, consumo de H₂O₂, rendimento, alvura, ganho de alvura, propriedades físico-mecânicas e morfológicas (P_(SC/CO₂-ácido)).

Sistema: P _(SC/CO2-ácido)																			
		² pHi	² pHf	Consumo H ₂ O ₂ , %	Rendi- mento, %	Alvura, °GE	³ Ganho de Alvura, %	⁴ Ganho de Alvura, °GE/g H ₂ O ₂	Grau Schopper Riegler, °RS	Massa Específica Aparente, g cm ³	Índice de Tração, Nm g ⁻¹	Delami- nação, kPa	Compri- mento das fibras, µm	Teor de Finos, %	Largura das fibras, µm	⁵ Índice de Enfeltra- mento			
¹ CTMP-o		-	9,5 _(0,0)	-	-	38,5 _(0,8)	-	-	19,7	0,3871 _(0,0087)	22,2 _(1,0)	163,5 _(5,7)	603 ₍₃₇₂₎	13,67 _(1,90)	31,38 _(10,67)	19,2 _(0,7)			
¹ CTMP-L		-	7,4 _(0,0)	-	-	43,0 _(0,9)	11,7 _(0,3)	-	14,2	0,3390 _(0,0051)	12,5 _(1,0)	88,1 _(0,0)	687 ₍₄₅₂₎	11,43 _(1,90)	29,00 _(9,50)	23,7 _(0,9)			
¹ BCTMP (Fábrica)		9,5-10,0	8,5-9,0	-	-	74,6 _(0,8)	73,5 _(0,04)	-	22,0	0,4136 _(0,0088)	23,0 _(1,0)	199,0 _(2,1)	659 ₍₄₃₀₎	12,10 _(1,90)	26,00 _(16,60)	25,3 _(0,9)			
¹ CTMP-L-Q		5,3	6,1	-	99,8	44,8 _(0,5)	4,2 _(0,6)	-	13,0	0,3275 _(0,0020)	10,8 _(0,2)	68,4 _(4,3)	540 ₍₂₉₇₎	15,11 _(1,90)	29,15 _(11,45)	18,5 _(0,7)			
ETAPA II – Planejamento Fatorial 2 ³ (P = 73 bar)																			
Ensaios	⁶ Ordem	Fatores:																	
		A: (%) H ₂ O ₂	B: (min) Tempo	C: (%) Consistência															
1	7	12,0	120	15	7,0 _(0,1)	4,7 _(0,1)	71,8 _(1,2)	95,2 _(1,4)	54,5 _(0,3)	26,7 _(0,1)	16,0 _(0,1)	13,6 _(0,1)	0,3383 _(0,0083)	10,7 _(0,6)	74,4 _(6,4)	675 ₍₄₂₈₎	10,86 _(1,30)	28,82 _(17,33)	23,5 _(0,9)
2	10	12,0	120	15	7,2 _(0,1)	4,7 _(0,0)	66,2 _(0,2)	94,5 _(1,4)	56,4 _(0,6)	31,3 _(0,1)	20,3 _(0,1)	14,2 _(0,1)	0,3438 _(0,0067)	10,6 _(0,4)	76,0 _(0,0)	664 ₍₄₃₀₎	11,47 _(1,30)	28,59 _(17,02)	23,3 _(0,9)
3	11	12,0	120	15	7,1 _(0,0)	4,8 _(0,1)	67,0 _(0,2)	97,2 _(1,1)	56,9 _(0,6)	32,2 _(0,1)	20,7 _(0,1)	14,0 _(0,1)	0,3395 _(0,0070)	10,1 _(0,3)	68,4 _(6,4)	653 ₍₄₃₅₎	12,08 _(1,30)	28,37 _(16,70)	23,0 _(0,9)
4	9	8,0	60	10	7,4 _(0,1)	6,1 _(0,1)	72,1 _(1,3)	95,2 _(0,6)	51,9 _(0,3)	20,7 _(0,1)	12,3 _(0,1)	13,6 _(0,1)	0,3310 _(0,0062)	9,9 _(0,4)	68,4 _(2,1)	655 ₍₄₃₁₎	11,33 _(1,30)	28,29 _(16,71)	23,1 _(0,9)
5	5	16,0	60	10	7,2 _(0,0)	5,4 _(0,1)	71,6 _(1,8)	93,3 _(1,2)	53,4 _(0,7)	24,1 _(0,1)	14,5 _(0,1)	13,2 _(0,1)	0,3396 _(0,0060)	10,6 _(0,4)	77,5 _(2,1)	623 ₍₃₆₇₎	11,90 _(1,30)	26,14 _(16,87)	25,6 _(1,0)
6	6	8,0	180	10	7,3 _(0,0)	4,7 _(0,5)	75,4 _(1,1)	93,5 _(2,8)	52,3 _(0,6)	21,7 _(0,1)	12,4 _(0,1)	13,6 _(0,1)	0,3360 _(0,0030)	10,5 _(0,4)	79,0 _(8,6)	659 ₍₄₂₉₎	11,50 _(1,30)	27,68 _(17,47)	22,5 _(0,9)
7	1	16,0	180	10	7,2 _(0,0)	4,4 _(0,1)	64,3 _(0,4)	95,3 _(0,3)	56,0 _(0,5)	30,3 _(0,1)	20,2 _(0,1)	13,2 _(0,1)	0,3399 _(0,0090)	9,3 _(0,6)	69,9 _(8,6)	650 ₍₄₂₁₎	11,43 _(1,30)	29,17 _(19,07)	22,6 _(0,9)
8	3	8,0	60	20	-	-	-	93,5 _(1,0)	53,6 _(0,4)	24,6 _(0,1)	-	13,2 _(0,1)	0,3346 _(0,0093)	9,1 _(0,7)	53,2 _(6,4)	674 ₍₄₆₁₎	11,12 _(1,30)	28,03 _(17,10)	23,2 _(0,9)
9	2	16,0	60	20	-	-	-	97,1 _(0,6)	59,1 _(0,3)	37,4 _(0,1)	-	13,6 _(0,1)	0,3438 _(0,0159)	10,2 _(0,9)	68,4 _(10,7)	652 ₍₄₃₀₎	11,01 _(1,30)	27,70 _(17,52)	24,3 _(0,9)
10	8	8,0	180	20	-	-	-	99,2 _(0,3)	58,5 _(0,5)	36,0 _(0,1)	-	13,2 _(0,1)	0,3384 _(0,0139)	9,5 _(0,3)	72,2 _(5,4)	645 ₍₄₁₁₎	11,55 _(1,30)	27,96 _(18,42)	23,3 _(0,9)
11	4	16,0	180	20	-	-	-	95,6 _(0,7)	61,2 _(0,4)	42,3 _(0,1)	-	13,2 _(0,1)	0,3358 _(0,0040)	10,6 _(0,1)	76,0 _(0,0)	659 ₍₄₃₁₎	11,34 _(1,30)	27,53 _(17,04)	23,4 _(0,9)
Etapa III - Quelação e Aumento de Pressão																			
⁷ 12 – Q	P = 73 bar	16,0	180	20	-	-	-	99,5 _(1,5)	56,9 _(0,3)	32,4 _(0,1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
⁷ 13	P = 150 bar	16,0	180	20	-	-	-	97,6 _(1,5)	60,4 _(0,3)	40,5 _(0,1)	-	15,0 _(0,1)	0,3340 _(0,0061)	11,4 _(0,3)	76,0 _(4,3)	708 ₍₄₇₆₎	11,82 _(1,30)	28,60 _(10,30)	24,8 _(1,0)
Sistema: P _(SC/N2-ácido)																			
⁷ 14	P = 150 bar	16,0	180	20	-	-	-	98,1 _(1,7)	63,9 _(1,3)	48,6 _(0,1)	-	14,6 _(0,1)	0,2933 _(0,0041)	10,6 _(0,3)	80,5 _(6,4)	610 ₍₃₉₅₎	11,12 _(1,10)	31,39 _(11,58)	19,4 _(0,7)

Dados:

¹-CTMP-o: polpa original; CTMP-L: polpa lavada; BCTMP: polpa branqueada na fábrica (processo industrial); CTMP-L-Q: polpa lavada e previamente tratada com quelante (EDTA). ²-pH inicial e pH final, respectivamente (desvio padrão: 0,01).³- Ganho de Alvura (%): é o aumento da alvura da polpa branqueada em relação à polpa CTMP-L, expresso em porcentagem. ⁴- Ganho de Alvura (°GE/g H₂O₂): é a razão entre o aumento da alvura da polpa branqueada (em relação à polpa CTMP-L) e a carga de H₂O₂ consumida, expresso em °GE/g H₂O₂. ⁵- Índice de Enfeltramento: é a razão entre o comprimento (µm) e a largura das fibras (µm). ⁶- Ordem de execução dos experimentos (aleatória). ⁷- 12-Q, 13 e 14: os experimentos 12, 13 e 14 foram realizados nas condições do experimento 11 (do planejamento fatorial em sistema P_(SC/CO₂-ácido)), mas com as seguintes modificações: a polpa usada no experimento 12 foi CTMP-L-Q; o experimento 13 foi feito com polpa CTMP-L, mas com a pressão elevada para 150 bar; o experimento 14 foi realizado com a polpa CTMP-L usando o sistema P_(SC/N2-ácido) a 150 bar de pressão.

Conforme se observa nas Tabelas 23 e 24, foi realizado um branqueamento empregando a amostra tratada previamente com agente quelante, a fim de verificar o efeito da complexação de metais sobre as propriedades da polpa branqueada. Sendo assim, observou-se que o ensaio 12, empregando amostra tratada previamente com quelante e branqueada nas condições do ensaio 11, não apresentou valor de alvura maior, como se esperava, uma vez que os íons metálicos foram complexados com agente quelante antes do branqueamento com peróxido de hidrogênio. A complexação dos íons metálicos poderia minimizar a degradação do peróxido, mas ao que parece este fato não ocorreu, possivelmente devido à acidez do meio. Com isso, não se notou melhoria no valor de alvura e nem alterações na composição de açúcares, segundo a Tabela 24.

O ensaio 13, realizado nas condições do experimento 11, diferenciando no maior valor de pressão (150 bar), também não apresentou variação na composição de açúcares e a alvura teve valor praticamente igual ao obtido após o ensaio 11, desenvolvido a pressão menor (73 bar). Houve pouca diferença nas propriedades físico-mecânicas e morfológicas: grau Schopper Riegler (15°SR), índice de tração (11,4 Nm g⁻¹), comprimento de fibras (708 µm), teor de finos (11,82%), largura de fibras (28,60 µm) e índice de enfiamento (24,8). Notou-se que o valor de delaminação não se alterou (76 kPa) em relação ao ensaio 11.

Comparando os ensaios 13 (P_(SC/CO2-ácido)) e 14 (P_(SC/N2-ácido)), notou-se que o valor do grau de refino reduziu um pouco (de 15 para 14,6°SR), o índice de tração também reduziu para 10,6 Nm g⁻¹ e assim ocorreu com as propriedades morfológicas. O valor de delaminação sofreu moderado acréscimo para 80,5 kPa.

Tabela 24- Resultados de açúcares e produtos de degradação, que convertidos a celulose e polioses e, juntamente com o teor de lignina total, compreendem à composição química das polpas branqueadas pelos Sistemas $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$ e $P_{(SC/N_2\text{-ácido})}$.

Sistema: P _(SC/CO2-ácido) - Unidade: %																		
		Celobiose	Ácido Glicurônico	Glicose	Xilose	Arabinose	Ácido Fórmico	Ácido Acético	HMF	Furfural	Lignina Solúvel	Lignina Insolúvel	Lignina Total	Celulose	Polioses			
¹ CTMP-L		6,14 _(0,03)	0,02 _(0,00)	45,48 _(0,36)	11,47 _(0,08)	0,03 _(0,00)	0,20 _(0,00)	1,61 _(0,19)	0,20 _(0,00)	0,70 _(0,03)	2,77 _(0,02)	26,16 _(0,15)	28,93 _(0,36)	54,13 _(1,96)	13,83 _(0,23)			
¹ CTMP-L-Q		5,68 _(0,02)	1,35 _(0,05)	44,49 _(1,81)	11,88 _(0,46)	0,07 _(0,00)	0,08 _(0,00)	1,51 _(0,11)	0,21 _(0,01)	0,81 _(0,07)	2,39 _(0,02)	26,64 _(0,15)	29,03 _(0,35)	50,47 _(1,96)	15,63 _(0,54)			
ETAPA II – Planejamento Fatorial 2 ³ (P = 73 bar)																		
Ensaio	² Ordem	Fatores:																
		A: (%) H ₂ O ₂	B: (min) Tempo	C: (%) Consistência														
1	7	12,0	120	15	6,51 _(0,21)	1,17 _(0,05)	44,65 _(0,73)	11,44 _(0,66)	0,07 _(0,00)	0,08 _(0,00)	1,17 _(0,11)	0,18 _(0,01)	0,75 _(0,07)	2,55 _(0,14)	26,62 _(0,28)	29,17 _(0,31)	51,42 _(0,86)	14,60 _(0,71)
2	10	12,0	120	15	6,57 _(0,21)	1,22 _(0,06)	45,93 _(0,73)	11,38 _(0,66)	0,07 _(0,00)	0,08 _(0,00)	1,36 _(0,10)	0,19 _(0,01)	0,75 _(0,07)	2,51 _(0,14)	26,38 _(0,28)	28,89 _(0,69)	52,78 _(0,86)	14,70 _(0,70)
3	11	12,0	120	15	6,41 _(0,21)	1,12 _(0,06)	45,90 _(0,73)	11,32 _(0,66)	0,07 _(0,00)	0,08 _(0,00)	1,32 _(0,10)	0,17 _(0,01)	0,63 _(0,07)	2,77 _(0,14)	26,07 _(0,28)	28,84 _(0,69)	52,34 _(0,86)	14,55 _(0,70)
4	9	8,0	60	10	7,20 _(0,25)	2,42 _(0,21)	46,51 _(0,73)	11,16 _(0,66)	0,07 _(0,00)	0,08 _(0,00)	1,65 _(0,14)	0,22 _(0,01)	0,82 _(0,07)	2,61 _(0,14)	25,67 _(0,28)	28,28 _(0,69)	54,01 _(0,87)	16,12 _(0,74)
5	5	16,0	60	10	5,81 _(0,21)	1,43 _(0,07)	46,26 _(0,73)	11,07 _(0,66)	0,07 _(0,00)	0,08 _(0,00)	1,51 _(0,10)	0,20 _(0,01)	0,95 _(0,07)	2,20 _(0,14)	26,43 _(0,28)	28,63 _(0,69)	52,35 _(0,86)	15,03 _(0,70)
6	6	8,0	180	10	6,82 _(0,21)	1,34 _(0,05)	46,37 _(0,73)	11,66 _(0,66)	0,07 _(0,00)	0,08 _(0,00)	1,06 _(0,10)	0,18 _(0,01)	0,85 _(0,07)	2,58 _(0,14)	26,30 _(0,28)	28,88 _(0,69)	53,45 _(0,86)	14,98 _(0,70)
7	1	16,0	180	10	5,38 _(0,21)	1,38 _(0,06)	44,62 _(0,73)	10,43 _(0,66)	0,07 _(0,00)	0,08 _(0,00)	2,03 _(0,24)	0,19 _(0,01)	0,81 _(0,07)	2,34 _(0,14)	26,88 _(0,28)	29,22 _(0,69)	50,27 _(0,86)	14,72 _(0,74)
8	3	8,0	60	20	7,40 _(0,21)	1,37 _(0,06)	45,41 _(0,73)	11,87 _(0,66)	0,07 _(0,00)	0,08 _(0,00)	1,60 _(0,13)	0,17 _(0,01)	0,89 _(0,07)	1,90 _(0,14)	27,05 _(0,28)	28,95 _(0,69)	53,06 _(0,86)	15,81 _(0,71)
9	2	16,0	60	20	6,54 _(0,21)	1,48 _(0,05)	45,09 _(0,73)	11,98 _(0,66)	0,07 _(0,00)	0,08 _(0,00)	1,75 _(0,11)	0,19 _(0,01)	0,92 _(0,07)	1,94 _(0,14)	27,10 _(0,28)	29,04 _(0,69)	51,50 _(0,86)	16,21 _(0,70)
10	8	8,0	180	20	6,96 _(0,21)	1,25 _(0,05)	45,99 _(0,73)	11,53 _(0,66)	0,07 _(0,00)	0,08 _(0,00)	1,32 _(0,10)	0,19 _(0,01)	0,61 _(0,07)	3,01 _(0,14)	25,65 _(0,28)	28,66 _(0,69)	53,22 _(0,86)	14,77 _(0,70)
11	4	16,0	180	20	6,09 _(0,21)	1,16 _(0,05)	46,03 _(0,73)	11,27 _(0,66)	0,07 _(0,00)	0,08 _(0,00)	1,19 _(0,10)	0,18 _(0,01)	0,72 _(0,07)	2,74 _(0,14)	26,54 _(0,28)	29,28 _(0,69)	52,38 _(0,86)	14,42 _(0,70)
Etapa III - Quelação e Aumento de Pressão																		
³ 12-Q	P = 73bar	16,0	180	20	5,90 _(0,21)	1,29 _(0,06)	46,05 _(0,73)	10,74 _(0,66)	0,07 _(0,00)	0,08 _(0,00)	1,87 _(0,52)	0,21 _(0,02)	0,71 _(0,11)	2,36 _(0,14)	25,49 _(0,28)	27,85 _(0,31)	52,24 _(0,86)	14,68 _(0,87)
³ 13	P = 150bar	16,0	180	20	6,26 _(0,21)	1,23 _(0,05)	46,29 _(0,73)	11,24 _(0,66)	0,07 _(0,00)	0,08 _(0,00)	1,48 _(0,12)	0,22 _(0,01)	0,71 _(0,07)	2,68 _(0,14)	25,23 _(0,28)	27,91 _(0,31)	52,86 _(0,86)	14,74 _(0,71)
Sistema: P _(SC/N2-ácido) - Unidade: %																		
³ 14	P = 150bar	16,0	180	20	6,91 _(0,04)	1,16 _(0,08)	44,45 _(0,04)	11,48 _(0,04)	0,08 _(0,00)	0,09 _(0,00)	1,48 _(0,31)	0,21 _(0,06)	0,65 _(0,02)	2,69 _(0,14)	24,93 _(0,01)	27,62 _(0,15)	51,65 _(0,69)	14,84 _(0,35)

Dados:

¹-Polpas não branqueadas: CTMP-L: polpa lavada; CTMP-L-Q: polpa lavada e previamente tratada com quelante (EDTA).

²-Ordem de observação dos experimentos (aleatória).

³- 12-Q, 13 e 14: os experimentos 12, 13 e 14 foram realizados nas condições do experimento 11 (do planejamento fatorial em sistema $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$), mas com as seguintes modificações: a polpa usada no experimento 12 foi CTMP-L-Q; o experimento 13 foi feito com polpa CTMP-L, mas com a pressão elevada para 150bar; o experimento 14 foi realizado com a polpa CTMP-L usando o sistema $P_{(SC/N_2\text{-ácido})}$ a 150bar de pressão.

Em geral, a substituição do fluido CO_2 por N_2 não ocasionou diferenças significativas, possibilitando a conclusão de que o CO_2 aparentemente não apresentou efeito sobre a cadeia celulósica. Mesmo apresentando alguma extensão de redução nas propriedades físico-mecânicas e morfológicas quando o ensaio 14 foi comparado com o ensaio 13, concluiu-se que o aumento de pressão de 73 bar para 150 bar em geral, causou aumento tanto nas propriedades de resistência da polpa, quanto nas propriedades morfológicas, não afetando a medida de alvura.

A Figura 27 ilustra, de maneira resumida e por meio de curvas de contorno, o comportamento da polpa branqueada pelas diversas condições utilizadas no planejamento fatorial para o Sistema $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-ácido})}$. As medidas de alvura, índice de tração, porcentagem de polioses e de celulose foram analisadas considerando a variação da consistência *versus* concentração de peróxido de hidrogênio. A medida de delaminação foi analisada considerando o efeito do tempo *versus* concentração de peróxido de hidrogênio.

Figura 27-Curvas de contorno ilustrando o comportamento de algumas variáveis respostas frente à variação da concentração de H_2O_2 , da consistência e do tempo ($\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2)}$).

Verificou-se na Figura 27(a) que os maiores valores de alvura, os quais estão localizados na faixa mais escura do gráfico (veja seta vermelha), corresponderam às regiões de elevados níveis de consistência e peróxido. Os maiores valores para índice de tração foram verificados na faixa mais escura da Figura 27(b), que abrange desde a região central, até regiões de níveis mais elevados de consistência e peróxido.

Foram observados valores reduzidos de delaminação nas regiões mais claras da Figura 27(c), correspondendo às regiões de menor tempo de reação e menor concentração de peróxido. A polpa apresentou maior delaminação em maior tempo de reação e menor concentração de peróxido, sendo que também foram observados valores elevados de delaminação numa ampla faixa que abrange desde níveis médios até níveis elevados de tempo e concentração de peróxido.

A Figura 27(d) indicou valores reduzidos de polioses observados na região central, em azul escuro, sendo que maiores porcentagens de polioses foram observadas em regiões de elevados níveis de consistência e peróxido. Para o conteúdo de celulose ilustrado na Figura 27(e), as maiores porcentagens foram verificadas em regiões de condições mínimas de consistência e peróxido, enquanto os menores valores foram observados em regiões de níveis mais elevados desses fatores.

Os resultados indicaram que as condições mais favoráveis para o branqueamento da polpa CTMP estudada, empregando peróxido de hidrogênio associado a dióxido de carbono em condições sub/supercríticas ($P_{(SC/CO_2)}$) foram:

- polpa CTMP-L: 16% de H_2O_2 a 50%, 180 minutos, 20% de consistência, 70°C e 73 bar.

Ressalta-se que estas condições permitiram a redução da quantidade de efluentes produzidos ao final da reação, pois em elevada consistência (20%), o volume adicionado de água é reduzido.

A seguir, alguns dados das Tabelas 23 e 24 foram interpretados estatisticamente para fornecer maiores esclarecimentos a respeito dos efeitos dos fatores sobre as variáveis de resposta e para gerar modelos estatísticos ajustados aos dados experimentais.

5.5.2.1. Tratamento Estatístico – Fatorial 2^3 - $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$

A fim de verificar o comportamento da polpa CTMP-L frente às diferentes condições submetidas, realizou-se tratamento estatístico dos dados obtidos após o planejamento fatorial 2^3 empregando o Sistema $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$, considerando as seguintes variáveis de resposta: alvura, índice de tração e delaminação. Cada resposta foi analisada separadamente usando ferramentas estatísticas para calcular os efeitos dos fatores e suas interações, os quais foram interpretados com o auxílio da tabela de análise de variância (ANOVA), além de diagrama geométrico dos efeitos e do gráfico de Pareto. Utilizou-se o modelo estatístico, segundo a Equação 18, formulado em termos dos efeitos por unidade de variação dos fatores, para descrever as respostas observadas empregando o planejamento fatorial. O objetivo do estudo estatístico foi verificar o comportamento como um todo e assim gerar modelos lineares, não sendo utilizadas ferramentas de otimização das respostas.

➤ Resposta 1: ALVURA

A Tabela 25 apresenta os efeitos dos fatores peróxido de hidrogênio (A), tempo (B) e consistência (C) sobre a variável resposta alvura, contendo os valores dos coeficientes do modelo estatístico, bem como o erro aleatório associado à resposta, considerando nível de confiança de 95%.

Tabela 25- ANOVA e coeficientes estimados para o ajuste do modelo ($\alpha = 0,05$). Resposta: **Alvura**. Sistema: $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$.

Termo	Efeito	Coeficiente	Erro	Valor-p	
Constante		55,7945	0,3162	0,000	
A: H ₂ O ₂	3,3600	1,6800	0,3708	0,020	
B: tempo	2,5300	1,2650	0,3708	0,042	
C: consistência	4,6900	2,3450	0,3708	0,008	
AB	-0,1600	-0,0800	0,3708	0,843	
AC	0,7600	0,3800	0,3708	0,381	
BC	0,9700	0,4850	0,3708	0,282	
ABC	-1,2400	-0,6200	0,3708	0,193	
ANOVA					
Fonte	G.L.	SQ	SQ _{ajust}	MQ _{ajust}	Valor-p
Efeitos principais	3	79,3732	79,3732	26,4577	0,013
Interações duplas	3	3,0882	3,0882	1,0294	0,521
Interações triplas	1	3,0752	3,0752	3,0752	0,193
Erro residual	3	3,2995	3,2995	1,0998	
Curvatura	1	0,0720	0,0720	0,0720	0,852
Erro puro	2	3,2275	3,2275	1,6137	
Total	10	88,8361			

$$SQ_R = SQ_T - SQ_{er} = 85,5366$$

$$R^2 = SQ_R/SQ_T :$$

$$R^2 = 96,29\%$$

$$R^2 \text{ (ajustado)} = 87,62\%$$

G.L. = grau de liberdade; SQ = soma quadrática; SQ_{ajust} = soma quadrática para ajuste dos dados; MQ_{ajust} = média quadrática para o ajuste; SQ_R = soma quadrática devido à regressão; SQ_T = soma quadrática total; SQ_{er} = soma quadrática devido ao erro residual; R² = coeficiente de determinação do modelo.

Os efeitos foram interpretados geometricamente com o auxílio de um diagrama de cubo, em que os oito ensaios da matriz de planejamento correspondem aos vértices do cubo, conforme ilustra a Figura 28(a). O menor valor de alvura (51,86°GE) foi observado em níveis mais baixos de peróxido, tempo e consistência. Aumentando o tempo de reação de 60 para 180 minutos, o valor de alvura torna-se mais elevado, sendo este efeito mais pronunciado ao aumentar a concentração de peróxido de hidrogênio, em consistência mais alta (alvura: 61,2°GE).

O gráfico de Pareto na Figura 28(b) mostra a importância e a magnitude dos efeitos de cada fator e suas interações a 95% de confiança. Observou-se que os termos mais significativos para alvura foram consistência (C), peróxido (A) e tempo (B).

Figura 28-Diagrama geométrico (a) e gráfico de Pareto (b) para alvura – Sistema $P_{(SC/CO_2\text{-}\text{ácido})}$.

A Tabela 25 também apresenta a análise de variância para os dados de alvura, onde se observou que o coeficiente de determinação do modelo foi igual a 0,9629, sendo próximo do valor máximo de 1,0. Isto significa que 96,29% da variação total das medidas de alvura é descrita pela equação de regressão, sendo o restante devido aos resíduos. O coeficiente de determinação para o ajuste do modelo, considerando o número de termos, foi 87,62% (R^2 ajustado). O modelo ajustado para alvura está representado pela Equação (24) seguir:

$$\text{Alvura} = 55,79 + 1,68 \text{ A} + 1,26 \text{ B} + 2,34 \text{ C} - 0,08 \text{ AB} + 0,38 \text{ AC} + 0,48 \text{ BC} - 0,62 \text{ ABC} \quad \text{Equação (24)}$$

A Equação (24) mostra que os termos principais, ou seja, concentração de peróxido, tempo e consistência, exerceram efeitos positivos sobre a alvura, sendo que a consistência teve efeito mais pronunciado.

➤ Resposta 2: ÍNDICE DE TRAÇÃO

A Tabela 26 apresenta os efeitos dos fatores peróxido de hidrogênio (A), tempo (B) e consistência (C) sobre o índice de tração, contendo os valores dos coeficientes do modelo estatístico, bem como o erro aleatório associado à resposta, considerando nível de confiança de 90% e a Figura 29 mostra o diagrama geométrico (cubo) e o gráfico de Pareto.

Tabela 26- ANOVA e coeficientes estimados para o ajuste do modelo ($\alpha = 0,10$). Resposta: Índice de tração. Sistema: P_(SC/CO2-ácido).

Termo	Efeito	Coeficiente	Erro	Valor-p	
Constante		9,9362	0,1233	0,000	
A: H ₂ O ₂	0,4110	0,2055	0,1233	0,238	
B: tempo	0,0367	0,0183	0,1233	0,895	
C: consistência	-0,2247	-0,1124	0,1233	0,458	
AB	-0,4617	-0,2308	0,1233	0,202	
AC	0,6559	0,3280	0,1233	0,117	
BC	0,3361	0,1680	0,1233	0,306	
ABC	0,4987	0,2493	0,1233	0,181	
Ponto central		0,5216	0,1233	0,158	
ANOVA					
Fonte	G.L.	SQ	SQ _{ajust}	MQ _{ajust}	Valor-p
Efeitos principais	3	0,4416	0,4416	0,1472	0,482
Interações duplas	3	1,5127	1,5127	0,5042	0,200
Interações triplas	1	0,4974	0,4974	0,4974	0,181
Curvatura	1	0,5936	0,5936	0,5936	0,158
Erro residual	2	0,2434	0,2434	0,1217	
Erro puro	2	0,2434	0,2434	0,1217	
Total	10	3,2887			

$$SQ_R = SQ_T - SQ_{er} = 3,0453$$

$$R^2 = SQ_R/SQ_T : \quad R^2 = 92,60\%$$

$$R^2 \text{ (ajustado)} = 63,00\%$$

G.L. = grau de liberdade; SQ = soma quadrática; SQ_{ajust} = soma quadrática para ajuste dos dados; MQ_{ajust} = média quadrática para o ajuste; SQ_R = soma quadrática devido à regressão; SQ_T = soma quadrática total; SQ_{er} = soma quadrática devido ao erro residual; R² = coeficiente de determinação do modelo.

Figura 29-Diagrama geométrico (a) e gráfico de Pareto (b) para índice de tração – Sistema $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$.

Observando os dados da Tabela 26 e o gráfico de Pareto ilustrado na Figura 29 notou-se que o processo de branqueamento empregando o sistema $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$ não produziu efeito significativo estatisticamente nas medidas de índice de tração, uma vez que todos os termos se localizaram antes da linha de referência do gráfico de Pareto. Os dados foram ajustados para o modelo representado pela Equação (25), apresentando 92,60% da variação nas respostas devido à regressão.

$$\text{Tração} = 9,94 + 0,21 A + 0,018 B - 0,11 C - 0,23 AB + 0,33 AC + 0,17 BC + 0,25 ABC \quad \text{Equação (25)}$$

➤ Resposta 3: DELAMINAÇÃO

As medidas de delaminação foram analisadas estatisticamente, conforme os dados da Tabela 27, a fim de visualizar os efeitos dos fatores peróxido de hidrogênio (A), tempo (B) e consistência (C). Determinaram-se os valores dos coeficientes do modelo estatístico, bem como o erro aleatório associado à resposta, considerando nível de confiança de 90%.

Tabela 27- ANOVA e coeficientes estimados para o ajuste do modelo ($\alpha = 0,10$). Resposta: **Delaminação**. Sistema: $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$.

Termo	Efeito	Coeficiente	Erro	Valor-p
Constante		71,186	1,071	0,000
A: H ₂ O ₂	4,747	2,373	1,255	0,132
B: tempo	7,405	3,703	1,255	0,042
C: consistência	-6,266	-3,133	1,255	0,067
AB	-7,405	-3,703	1,255	0,042
AC	4,747	2,373	1,255	0,132
BC	5,886	2,943	1,255	0,079

ANOVA

Fonte	G.L.	SQ	SQ _{ajust}	MQ _{ajust}	Valor-p
Efeitos principais	3	233,261	233,261	77,754	0,056
Interações duplas	3	224,031	224,031	74,677	0,059
Erro residual	4	50,434	50,434	12,609	
Curvatura	1	12,291	12,291	12,291	0,398
Falta de ajuste	1	5,841	5,841	5,841	0,609
Erro puro	2	32,303	32,303	16,152	
Total	10	507,726			

$$SQ_R = SQ_T - SQ_{er} = 457,292$$

$$R^2 = SQ_R / SQ_T :$$

$$R^2 = 90,07\%$$

$$R^2 \text{ (ajustado)} = 75,17\%$$

G.L. = graus de liberdade; SQ = soma quadrática; SQ_{ajust} = soma quadrática para ajuste dos dados; MQ_{ajust} = média quadrática para o ajuste; SQ_R = soma quadrática devido à regressão; SQ_T = soma quadrática total; SQ_{er} = soma quadrática devido ao erro residual; R² = coeficiente de determinação do modelo.

O gráfico de cubo apresentado na Figura 30(a) demonstra os valores de delaminação obtidos para cada nível dos fatores estudados. Observou-se que em níveis baixos de peróxido, tempo e consistência, o valor de delaminação foi pequeno (68,35 kPa). O aumento do tempo de reação de 60 para 180 minutos, empregando 8% de peróxido, influenciou positivamente na medida de delaminação, elevando o seu valor para 78,99 kPa. Aumentando a concentração de peróxido e mantendo o tempo de 60 minutos, observou-se valor maior para a resposta (77,47

kPa). Houve indícios de que a alta consistência exerceu leve influência negativa na resposta delaminação, em alguns casos.

Observando o gráfico de Pareto na Figura 30(b), notou-se que, para a medida de delaminação, os termos mais significativos estatisticamente a 90% de confiança foram: a interação entre peróxido e tempo (AB) e tempo (B).

Figura 30-Diagrama geométrico (a) e gráfico de Pareto (b) para delaminação – Sistema $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$.

A análise de variância está descrita na Tabela 27, onde é possível notar que o modelo foi mais bem ajustado sem considerar a interação de terceira ordem ABC. A variação na resposta é bem explicada pela equação de regressão, sendo o coeficiente de determinação do modelo igual a 90,07%, indicando ajuste adequado aos dados de delaminação. O modelo ajustado para delaminação está representado pela Equação (26) seguir:

$$\text{Delaminação} = 71,19 + 2,37 \text{ A} + 3,70 \text{ B} - 3,13 \text{ C} - 3,70 \text{ AB} + 2,37 \text{ AC} + 2,94 \text{ BC} \quad \text{Equação (26)}$$

A Equação (26) mostra que a concentração de peróxido de hidrogênio (A) e o tempo de reação (B) exerceram efeitos positivos sobre a delaminação, enquanto que a consistência e a interação entre peróxido e tempo exerceram efeitos negativos.

5.6. Branqueamento em Meio Alcalino

5.6.1. Branqueamento Alcalino em Banho - P_(banho-alkalino)

Existem alguns estudos na literatura sobre o uso de sulfato de magnésio no branqueamento com peróxido de hidrogênio (HE; NI, 2007; OLIVEIRA; COLODETTE; GOMIDE, 2000). Há relatos de que o íon magnésio atua como grupo protetor, evitando a degradação da macromolécula de celulose, em condições alcalinas. O magnésio pode prevenir a clivagem da cadeia de celulose em ambiente oxidativo alcalino pela formação de fortes complexos com unidades glicosídicas dos carboidratos. Os íons magnésio também contribuem para minimizar a decomposição do H_2O_2 quando há presença de íons metálicos, como Mn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} , uma vez que o sulfato de magnésio reage com o álcali e produz hidróxido de magnésio, o qual pode formar complexos estáveis com os íons de metais de transição, minimizando a possível atividade catalítica desses íons na decomposição do peróxido de hidrogênio (SALVADOR, et al., 2003; SOUZA et al., 2007).

Diante dos benefícios do magnésio no branqueamento com peróxido de hidrogênio descritos na literatura, optou-se por utilizar sulfato de magnésio nas reações de branqueamento em meio alcalino.

O branqueamento alcalino em banho-maria foi realizado empregando duas etapas, onde na primeira, utilizou-se planejamento fatorial 2^3 (ensaios 15 a 25) e na segunda etapa, realizou-se um estudo complementar a fim de avaliar os resultados sem a adição de sulfato de magnésio (ensaio 26) e sem a adição de ambos, sulfato de magnésio e silicato de sódio (ensaio 27). As Tabelas 28 e 29 apresentam os resultados obtidos após os experimentos realizados na etapa I (planejamento fatorial 2^3) e na etapa II (estudo complementar) para os branqueamentos realizados em banho-maria (meio alcalino).

Tabela 28- Resultados: pH, consumo de H₂O₂, rendimento, alvura, propriedades mecânicas e morfológicas (P_(banho-alkalino)) (120 min.; 70°C).

Sistema P (banho-alkalino)																					
		² pHi	² pHf	Consumo de H ₂ O ₂ , %	Rendimento, %	³ Alvura A.D., °GE	³ Alvura O.D., °GE	³ Reversão de Alvura, °GE	⁴ Ganho de Alvura, %	⁵ Ganho de Alvura, °GE/g H ₂ O ₂	Grau Schopper Riegler, °RS	Massa Especifica Aparente, g cm ⁻³	Índice de Tração, Nm g ⁻¹	Delaminação, kPa	Comprimento das fibras, µm	Teor de Finos, %	Largura das fibras, µm	⁶ Índice de Enfeltramento			
¹ CTMP-o		-	9,5	-	-	38,5 _(0,8)	-	-	-	-	19,7	0,3871 _(0,0087)	22,2 _(1,0)	163,5 _(5,7)	603 ₍₃₇₂₎	13,67 _(1,90)	31,38 _(10,67)	19,2 _(0,7)			
¹ CTMP-L		-	7,4	-	-	43,0 _(0,9)	-	-	11,7 _(0,3)	-	14,2	0,3390 _(0,0051)	12,5 _(1,0)	88,1 _(0,0)	687 ₍₄₅₂₎	11,43 _(1,90)	29,00 _(9,50)	23,7 _(0,9)			
¹ BCTMP (Fábrica)		9,5-10,0	8,5-9,0	-	-	74,6 _(0,8)	-	-	73,5 _(0,04)	-	22,0	0,4136 _(0,0088)	23,0 _(1,0)	199,0 _(2,1)	659 ₍₄₃₀₎	12,10 _(1,90)	26,00 _(16,60)	25,3 _(0,9)			
¹ CTMP-L-Q		5,3	6,1	-	99,8	44,8 _(0,5)	-	-	4,2 _(0,6)	-	13,0	0,3275 _(0,0020)	10,8 _(0,2)	68,4 _(4,3)	540 ₍₂₉₇₎	15,11 _(1,90)	29,15 _(11,45)	18,5 _(0,7)			
¹ CTMP-L-A		1,5	4,0	-	98,5	45,5 _(0,4)	-	-	5,8 _(0,4)	-	14,0	0,3363 _(0,0041)	11,2 _(0,2)	85,1 _(8,6)	572 ₍₃₁₄₎	11,73 _(1,90)	30,31 _(10,40)	18,9 _(0,6)			
ETAPA I – Planejamento Fatorial 2 ³																					
		Fatores, %																			
⁷ Exp.	⁸ Ord.	A:	B:	C:																	
		H ₂ O ₂	Na ₂ SiO ₃	NaOH																	
15	7	9,0	1,2	1,5	10,7	8,7	99,1 _(0,1)	93,3	74,9 _(0,4)	73,6 _(0,6)	1,3 _(0,7)	74,2 _(0,04)	32,2 _(0,03)	14,2	0,3610 _(0,0026)	14,5 _(0,2)	113,2 _(5,4)	595 ₍₃₃₄₎	11,14 _(0,27)	31,08 _(12,24)	19,1 _(0,7)
16	10	9,0	1,2	1,5	10,7	8,7	98,3 _(0,0)	92,5	76,1 _(0,4)	74,6 _(0,3)	1,5 _(0,5)	77,1 _(0,04)	33,7 _(0,03)	15,2	0,3598 _(0,0030)	14,6 _(0,2)	107,1 _(3,2)	582 ₍₃₂₁₎	11,65 _(0,27)	30,15 _(12,14)	19,3 _(0,7)
17	11	9,0	1,2	1,5	10,7	8,7	98,1 _(0,0)	98,1	75,1 _(0,6)	73,0 _(0,6)	2,1 _(0,9)	74,6 _(0,04)	32,7 _(0,03)	13,6	0,3617 _(0,0059)	15,4 _(0,7)	108,6 _(5,4)	602 ₍₃₆₂₎	11,53 _(0,27)	30,87 _(12,25)	19,5 _(0,7)
18	9	6,0	0,0	1,0	10,5	7,6	81,5 _(0,3)	94,1	74,4 _(0,3)	72,5 _(0,2)	1,9 _(0,3)	74,7 _(0,04)	32,1 _(0,04)	14,6	0,3532 _(0,0014)	13,4 _(1,1)	99,5 _(3,2)	589 ₍₃₅₃₎	11,50 _(0,27)	31,38 _(11,58)	18,8 _(0,7)
19	5	12,0	0,0	1,0	10,1	7,6	75,7 _(2,0)	96,4	75,6 _(0,3)	74,6 _(0,6)	1,0 _(0,7)	59,2 _(0,04)	25,4 _(0,04)	15,5	0,3518 _(0,0043)	13,6 _(0,4)	92,7 _(6,4)	592 ₍₃₅₅₎	11,50 _(0,27)	31,14 _(11,16)	19,0 _(0,7)
20	6	6,0	2,4	1,0	10,1	8,8	99,8 _(0,1)	93,4	72,7 _(0,4)	70,7 _(0,4)	2,0 _(0,6)	80,0 _(0,04)	35,7 _(0,03)	16,0	0,3691 _(0,0018)	13,7 _(0,2)	126,1 _(2,1)	615 ₍₃₇₆₎	10,81 _(0,27)	31,73 _(11,16)	19,4 _(0,7)
21	1	12,0	2,4	1,0	10,6	8,7	98,8 _(0,0)	95,7	76,8 _(0,8)	75,0 _(0,4)	1,8 _(0,9)	71,8 _(0,04)	31,4 _(0,04)	15,6	0,3684 _(0,0040)	13,5 _(0,8)	126,1 _(6,4)	568 ₍₃₀₉₎	12,63 _(0,27)	30,68 _(11,51)	18,5 _(0,7)
22	3	6,0	0,0	2,0	11,0	8,6	98,2 _(0,1)	93,5	73,9 _(0,7)	73,4 _(0,6)	0,5 _(0,9)	78,7 _(0,04)	34,2 _(0,04)	14,6	0,3639 _(0,0014)	13,8 _(0,5)	106,3 _(4,3)	589 ₍₃₄₆₎	11,09 _(0,27)	30,79 _(11,60)	19,1 _(0,7)
23	2	12,0	0,0	2,0	10,5	8,6	96,4 _(0,1)	97,1	77,4 _(0,3)	76,3 _(0,3)	1,1 _(0,5)	69,1 _(0,04)	29,8 _(0,03)	14,6	0,3611 _(0,0015)	15,3 _(0,3)	118,5 _(0,0)	573 ₍₃₂₂₎	11,58 _(0,27)	30,68 _(11,84)	18,7 _(0,7)
24	8	6,0	2,4	2,0	11,3	9,3	100,0 _(0,0)	93,1	68,4 _(0,2)	68,0 _(0,5)	0,4 _(0,6)	75,9 _(0,04)	43,1 _(0,04)	15,6	0,3933 _(0,0073)	17,8 _(0,2)	151,9 _(0,0)	603 ₍₃₅₀₎	10,44 _(0,27)	31,27 _(12,53)	19,3 _(0,7)
25	4	12,0	2,4	2,0	10,7	9,0	100,0 _(0,0)	95,5	75,1 _(0,8)	75,1 _(0,6)	0,02 _(1,0)	73,1 _(0,04)	38,6 _(0,03)	15,2	0,3826 _(0,0040)	18,3 _(0,3)	144,3 _(2,1)	566 ₍₂₉₅₎	11,77 _(0,27)	30,00 _(11,60)	18,9 _(0,6)
ETAPA II – Tratamento com Quelante e Ácido																					
⁹ 26-Q	Ponto Central	9,0	1,2	1,5	10,7	9,0	84,5 _(0,0)	80,0	80,2 _(0,4)	78,7 _(0,3)	1,5 _(0,5)	86,4 _(0,0)	44,0 _(0,0)	15,0	0,3778 _(0,0043)	18,5 _(0,8)	137,5 _(1,1)	613 ₍₃₇₅₎	11,32 _(0,27)	31,31 _(11,89)	19,6 _(0,7)
⁹ 27-A	Ponto Central	9,0	1,2	1,5	10,6	8,7	97,6 _(0,1)	99,5	75,7 _(0,5)	74,5 _(0,1)	1,2 _(0,5)	76,1 _(0,0)	33,5 _(0,0)	15,0	0,3612 _(0,0055)	15,2 _(0,2)	108,6 _(3,2)	597 ₍₃₅₉₎	11,40 _(0,27)	31,30 _(12,40)	19,1 _(0,7)
ETAPA III – Estudo Complementar																					
¹⁰ 28	Sem Mg	9,0	1,2	1,5	10,8	8,6	98,5 _(0,0)	87,5	75,4 _(0,5)	75,1 _(0,3)	0,3 _(0,6)	75,4 _(0,04)	32,9 _(0,03)	16,0	0,3651 _(0,0030)	18,1 _(0,2)	123,0 _(2,1)	586 ₍₃₂₆₎	11,33 _(0,27)	31,29 _(11,23)	18,7 _(0,7)
¹⁰ 29	Sem: Mg e Si	9,0	0,0	1,5	10,5	8,1	89,9 _(0,1)	89,9	76,2 _(0,4)	75,8 _(0,4)	0,4 _(0,6)	77,2 _(0,04)	36,9 _(0,03)	15,6	0,3570 _(0,0040)	16,2 _(0,4)	106,3 _(4,3)	562 ₍₃₃₃₎	13,01 _(0,27)	30,50 _(11,49)	18,4 _(0,7)

Dados: ¹- CTMP-o: polpa original; CTMP-L: polpa lavada; BCTMP: polpa branqueada na fábrica (processo industrial); CTMP-L-Q: polpa lavada e previamente tratada com quelante (EDTA); CTMP-L-A: polpa lavada e tratada previamente com estágio ácido (H₂SO₄). ²- pH inicial e pH final, respectivamente (desvio-padrão: 0,01). ³- Alvura A.D.: alvura da folha seca ao ar (*air dried*); Alvura O.D. (*oven dried*): alvura da folha totalmente seca, medida após envelhecimento em estufa a 105°C por 3 horas; Reversão de Alvura: expressa como a diferença entre alvura A.D. e alvura O.D. ⁴- Ganho de Alvura (%): é o aumento da alvura da polpa branqueada em relação à polpa CTMP-L, expresso em porcentagem. ⁵- Ganho de Alvura (°GE/g H₂O₂): é a razão entre o aumento da alvura da polpa branqueada (em relação à polpa CTMP-L) e a carga de H₂O₂ consumida, expresso em °GE/g H₂O₂. ⁶- Índice de Enfeltramento: é a razão entre o comprimento (µm) e a largura das fibras (µm). ⁷- Exp.: experimentos. ⁸- Ordem aleatória dos experimentos. ⁹- 26-Q e 27-A: os experimentos 26 e 27 foram realizados nas condições do ponto central (planejamento fatorial em banho), mas usando polpa previamente tratada com quelante e ácido, respectivamente. ¹⁰- Os experimentos 28 e 29 foram realizados nas condições do ponto central (planejamento fatorial em banho), mas sem adição de MgSO₄ no experimento 28 e sem adição de MgSO₄ e de Na₂SiO₃ no experimento 29.

Analizando os dados da Tabela 28, notou-se que o maior valor de alvura (77,4°GE) foi obtido com o experimento de número 23, empregando a maior concentração de peróxido (12%), sem adição de silicato e com 2% de hidróxido de sódio, sendo o pH inicial de 10,5 e o final de 8,6. Apesar do consumo de peróxido de hidrogênio ter sido elevado (96,4%), ainda restou uma fração deste reagente, o que é importante para evitar a perda de alvura durante a reação, devido à ação da temperatura e da alcalinidade do meio.

Observaram-se bons resultados para índice de tração (15,3 Nm g⁻¹) e para delaminação (118,5 kPa), com decréscimo de 1,1 pontos na alvura após reversão. Comparando os ensaios 23 e 25, observou-se que a adição de 2,4% de silicato de sódio, apesar de gerar alvura um pouco menor (75,1°GE), esta se manteve mais estável, apresentando mínima reversão de alvura (0,02°GE para o ensaio 25 e 1,1°GE para o ensaio 23), quando o material foi seco em estufa. Ainda no ensaio 25, notou-se que o peróxido foi totalmente consumido, o que pode ter sido a causa do menor valor de alvura (75,1°GE), em relação ao ensaio 23 (77,4°GE), pois a polpa continuou sendo submetida à temperatura e à alcalinidade, mesmo sem o reagente branqueador (H₂O₂), que foi totalmente consumido, antes de terminar o tempo estipulado da reação.

A presença de silicato de sódio (Na₂SiO₃) contribui para a alcalinidade do meio, pois os silicatos de metais alcalinos são solúveis em água, liberando ânions hidroxilas no meio (VOGEL, 1981):

O silicato de sódio, além de possuir ação tamponante na faixa de pH onde o peróxido é mais ativo como agente de branqueamento, também contribui na estabilização do peróxido. O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante muito poderoso e muito instável, podendo sofrer decomposição em oxigênio, água e radicais hidroxila, sendo as reações de decomposição catalisadas por íons metálicos. Uma forma de minimizar a decomposição do

peróxido é promover a inativação desses íons metálicos pela adição de silicato de sódio, o qual é capaz de reagir com metais de transição (como prata, zinco, ferro, cobre e manganês), devido à forte carga negativa presente no ânion silicato (CASEY, 1980; MAHAN, 1995).

Os radicais hidroxila, resultantes da decomposição do peróxido de hidrogênio, são capazes de reagir tanto com as estruturas da lignina, quanto com as macromoléculas de celulose, o que leva à geração de estruturas oxidadas, causando o escurecimento da polpa e contribuindo para a reversão térmica de alvura. No ensaio 25, o que possivelmente ocorreu foi: a adição de 2,4% de silicato de sódio deslocou o equilíbrio no sentido de maior formação do ânion HOO^- , em detrimento de radicais $\text{OH}^\bullet$. Estes ânions reagiram mais rapidamente com a lignina, elevando o valor da alvura, que possivelmente não se manteve alto, devido ao total consumo de peróxido de hidrogênio antes do final da reação.

A concentração de hidróxido de sódio também é importante e interfere na medida de reversão de alvura, como se pode verificar ao comparar os experimentos 21 e 25, que foram realizados com 12% de peróxido, 2,4% de silicato, diferindo na porcentagem de hidróxido de sódio, que foi 1,0% para o ensaio 21 e 2,0% para o ensaio 25. Com a menor concentração de hidróxido, obteve-se maior alvura (76,8°GE) e conseqüentemente, a maior reversão de alvura (1,8°GE), possivelmente devido à presença de radicais hidroxila, os quais não são seletivos à lignina, podendo oxidar carboidratos. Em contrapartida, empregando a maior concentração de hidróxido, a reversão de alvura foi menor (0,02°GE). Isto porque o hidróxido favorece a formação das espécies HOO^- , conforme a seguinte reação:

Essas espécies (HOO^-) reagem preferencialmente com a lignina, evitando a formação de carboidratos oxidados, os quais contribuem para a reversão de alvura.

Tabela 29- Resultados das análises de açúcares e produtos de degradação, que convertidos a celulose e polioses e, juntamente com o teor de lignina total, compreendem a composição química das polpas após os ensaios 15 a 29, realizados em banho-maria (Sistema P_(banho-alcalino)), para as etapas I, II e III (120 minutos; 70°C).

Sistema P (banho-alcalino) - Unidade: %																		
		Celobiose	Ácido Glicurônico	Glicose	Xilose	Arabinose	Ácido Fórmico	Ácido Acético	HMF	Furfural	Lignina Solúvel	Lignina Insolúvel	Lignina Total	Celulose	Polioses			
¹ CTMP-o		-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,65 _(0,07)	26,50 _(0,43)	29,15 _(0,36)	-	-			
¹ CTMP-L		6,14 _(0,03)	0,02 _(0,00)	45,48 _(0,36)	11,47 _(0,08)	0,03 _(0,00)	0,20 _(0,00)	1,61 _(0,19)	0,20 _(0,00)	0,70 _(0,03)	2,77 _(0,02)	26,16 _(0,15)	28,93 _(0,36)	54,13 _(1,96)	13,83 _(0,23)			
¹ CTMP-L-Q		5,36 _(0,02)	1,40 _(0,05)	45,41 _(1,81)	11,85 _(0,46)	0,07 _(0,00)	0,08 _(0,00)	1,40 _(0,15)	0,22 _(0,01)	0,78 _(0,07)	2,22 _(0,02)	25,88 _(0,15)	28,10 _(0,85)	51,08 _(1,96)	15,51 _(0,55)			
¹ CTMP-L-A		5,68 _(0,02)	1,35 _(0,05)	44,49 _(1,81)	11,88 _(0,46)	0,07 _(0,00)	0,08 _(0,00)	1,51 _(0,11)	0,21 _(0,01)	0,81 _(0,07)	2,39 _(0,02)	26,64 _(0,15)	29,03 _(0,35)	50,47 _(1,96)	15,63 _(0,54)			
ETAPA I – Planejamento Fatorial 2 ³																		
Ensaios	² Ordem	Fatores, %																
		A: H ₂ O ₂	B: Na ₂ SiO ₃	C: NaOH														
15	7	9,0	1,2	1,5	5,56	1,32	45,93	11,53	0,07	0,08	1,10	0,22	0,80	2,72 _(0,21)	25,81 _(0,66)	28,53 _(0,69)	51,80 _(1,13)	14,81 _(0,84)
16	10	9,0	1,2	1,5	5,12	1,38	46,32	11,56	0,07	0,08	0,69	0,22	0,80	2,30 _(0,21)	26,01 _(0,66)	28,31 _(0,69)	51,75 _(1,13)	14,50 _(0,42)
17	11	9,0	1,2	1,5	5,34	1,38	44,81	11,51	0,07	0,08	0,55	0,21	0,79	2,54 _(0,21)	26,44 _(0,66)	28,98 _(0,69)	51,60 _(1,13)	14,65 _(0,39)
18	9	6,0	0,0	1,0	7,28	1,12	44,41	12,24	0,07	0,08	0,90	0,21	0,61	3,12 _(0,21)	24,21 _(0,66)	27,33 _(0,69)	51,98 _(1,13)	14,94 _(0,42)
19	5	12,0	0,0	1,0	7,17	1,04	44,39	12,32	0,07	0,08	0,98	0,21	0,62	2,91 _(0,21)	25,22 _(0,66)	28,13 _(0,69)	51,86 _(1,13)	15,04 _(0,39)
20	6	6,0	2,4	1,0	6,69	1,20	44,68	12,20	0,07	0,08	0,58	0,22	0,66	2,97 _(0,21)	25,18 _(0,66)	28,15 _(0,69)	51,67 _(1,13)	14,72 _(0,40)
21	1	12,0	2,4	1,0	6,77	1,21	45,58	11,97	0,07	0,08	0,58	0,21	0,65	2,95 _(0,21)	24,96 _(0,66)	27,91 _(0,69)	52,65 _(1,13)	14,48 _(0,40)
22	3	6,0	0,0	2,0	7,15	1,18	44,74	12,46	0,07	0,08	0,65	0,21	0,64	3,04 _(0,21)	24,12 _(0,66)	27,16 _(0,69)	52,18 _(1,13)	15,01 _(0,39)
23	2	12,0	0,0	2,0	7,06	1,16	44,30	12,37	0,07	0,08	0,52	0,21	0,67	3,47 _(0,21)	25,37 _(0,66)	28,84 _(0,69)	51,65 _(1,13)	14,80 _(0,40)
24	8	6,0	2,4	2,0	7,19	1,19	44,91	12,35	0,07	0,08	0,43	0,21	0,65	3,13 _(0,21)	24,12 _(0,66)	27,25 _(0,69)	52,39 _(1,13)	14,70 _(0,50)
25	4	12,0	2,4	2,0	6,97	1,20	45,38	12,46	0,07	0,08	0,45	0,22	0,65	3,32 _(0,21)	23,99 _(0,66)	27,31 _(0,69)	52,65 _(1,13)	14,83 _(0,41)
ETAPA II – Tratamento com Quelante e Ácido																		
³ 26-Q	Ponto Central	9,0	1,2	1,5	7,27	1,12	45,27	12,00	0,07	0,08	0,45	0,21	0,59	3,32 _(0,21)	23,63 _(0,66)	26,95 _(0,69)	52,83 _(1,13)	14,24 _(0,77)
³ 27-A	Ponto Central	9,0	1,2	1,5	6,57	1,26	46,17	12,00	0,07	0,08	0,78	0,22	0,67	2,75 _(0,21)	24,45 _(0,66)	27,20 _(0,69)	53,04 _(1,13)	14,80 _(0,66)
ETAPA III – Estudo Complementar																		
⁴ 28	Sem Mg	9,0	1,2	1,5	7,13	1,23	45,04	12,20	0,07	0,08	0,84	0,21	0,64	3,14 _(0,21)	24,33 _(0,66)	27,47 _(0,69)	52,47 _(1,13)	14,98 _(0,41)
⁴ 29	Sem: Mg e Si	9,0	0,0	1,5	7,24	1,12	44,28	12,06	0,07	0,08	0,84	0,20	0,66	3,23 _(0,21)	24,26 _(0,66)	27,49 _(0,69)	51,81 _(1,13)	14,76 _(0,40)

Dados: Desvios-padrão das medidas (para os ensaios 15 a 29): celobiose: 0,22; ácido glicurônico: 0,04; glicose: 0,79; xilose: 0,03; arabinose, ácido fórmico e HMF: 0,00; ácido acético: 0,29; furfural: 0,01. ¹-CTMP-o: polpa original; CTMP-L: polpa lavada; CTMP-L-Q: polpa lavada e previamente tratada com quelante (EDTA); CTMP-L-A: polpa lavada e tratada previamente com estágio ácido (H₂SO₄). ²-Ordem aleatória dos experimentos. ³- 26-Q e 27-A: os experimentos 26 e 27 foram realizados nas condições do ponto central (planejamento fatorial em banho), mas usando polpa previamente tratada com quelante e ácido, respectivamente. ⁴- Os experimentos 28 e 29 foram realizados nas condições do ponto central (planejamento fatorial em banho), mas sem adição de MgSO₄ no experimento 28 e sem adição de MgSO₄ e de Na₂SiO₃ no experimento 29.

Observando a Tabela 29 verificou-se que a composição química permaneceu semelhante para todas as polpas branqueadas, sendo que se notou formação de ácido glicurônico, devido à oxidação das cadeias laterais das xilanas. Os resultados de concentração de celulose e polioses após os ensaios 28 e 29 indicaram que a presença de sulfato de magnésio não interferiu de forma notável no que diz respeito à proteção da cadeia de celulose. Em geral, os valores de lignina total mantiveram praticamente inalterados, o que já era esperado para reações de branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino, cuja função principal consiste no alveijamento da polpa, modificando a estrutura dos grupos cromóforos da lignina.

O experimento de número 24 (Tabela 28), realizado com a menor porcentagem de peróxido (6%) e maiores níveis de silicato de sódio (2,4%) e hidróxido de sódio (2,0%) apresentou o menor valor de alvura (68,4°GE) e de reversão de alvura (0,4), com pH inicial de 11,3 e final de 9,3. Apesar de este ensaio revelar baixo valor de alvura, apresentou elevado índice de tração e de delaminação, quando comparado com os outros experimentos, fato que pode ser explicado pela maior alcalinidade existente no meio reacional, promovendo melhoria nas propriedades de resistência da polpa (PAN, 2004).

Os melhores resultados para o planejamento fatorial em banho foram obtidos após os ensaios 23 e 25, sendo que este último poderia ter sido realizado em menor tempo, a fim de evitar total consumo de peróxido e possível reversão de alvura durante a reação. Contudo, dentre todos os experimentos em banho, o ensaio 26, realizado com polpa tratada com agente quelante, apresentou o maior valor de alvura, tendo sido utilizada concentração intermediária de peróxido (9%), indicando a necessidade do tratamento prévio da polpa com produtos complexantes de metais. Em geral, a análise morfológica, considerando comprimento e largura das fibras e teor de elementos finos, praticamente não apresentou variação expressiva em todos os ensaios.

Os gráficos de superfície de contorno da Figura 31 possibilitam uma melhor visualização da influência dos fatores avaliados sobre algumas respostas.

Figura 31-Gráficos de contorno correlacionando os fatores e as respostas estudadas no planejamento fatorial com dois níveis, três fatores e três pontos centrais (Sistema $P_{(\text{banho-alcalino})}$).

Por exemplo, o gráfico (a) da Figura 31 relaciona os valores de pH inicial com as porcentagens de silicato de sódio e hidróxido de sódio. Visualizando o gráfico (a), é possível inferir que os maiores valores de alvura foram obtidos com 11 a 12% de peróxido, na faixa de pH aproximadamente entre 10,3 e 10,6 e comparando com o gráfico (b), a faixa de concentração de silicato correspondente à essa faixa de pH foi de 0,5 a 1,2%, enquanto que para hidróxido de sódio, de 1,2 a 1,5% aproximadamente. A maior reversão de alvura observada no gráfico (c) foi no intervalo de pH entre 10,2 e 10,7, o que consiste praticamente no mesmo intervalo de pH que contribui para alvuras elevadas, indicando que maiores alvuras em pasta CTMP geram também maior reversão de alvura. Segundo os gráficos (d) e (e), o maior valor para índice de tração e para delaminação foi alcançado em pH entre 10,6 e 10,9, com 11 a 12% de peróxido de hidrogênio, 1 a 2% de silicato de sódio e 1,5 a 2,0% de hidróxido de sódio.

Com base nos estudos realizados, conclui-se que a alcalinidade da reação é um fator determinante no branqueamento de pastas CTMP com peróxido de hidrogênio. Assim, o pH da reação deve ser controlado levando em consideração a contribuição alcalina tanto do silicato quanto do hidróxido de sódio. Os resultados mostraram que dentre os experimentos estudados, foi possível a sugestão das seguintes condições capazes de possibilitar um branqueamento eficiente da amostra CTMP estudada:

- polpa CTMP-L: 12% de H_2O_2 a 50%, 2,4% de Na_2SiO_3 e 2% de NaOH;
- polpa CTMP-L: 12% de H_2O_2 a 50% e 2% de NaOH;
- polpa CTMP-L-Q: 9,0% de H_2O_2 a 50%, 1,2% de Na_2SiO_3 e 1,5% de NaOH.

Alguns dados das Tabelas 28 e 29 foram interpretados estatisticamente a fim de fornecer maiores esclarecimentos a respeito dos efeitos de cada fator e seu nível sobre as variáveis de resposta e determinar um modelo empírico relativo aos resultados experimentais.

5.6.1.1. Tratamento Estatístico – $P_{(banho-alcalino)}$ (Etapa I)

O tratamento estatístico dos dados obtidos após o planejamento fatorial 2^3 empregando o Sistema em banho alcalino ($P_{(banho-alcalino)}$) foi realizado considerando as seguintes variáveis de resposta: alvura, pH inicial, índice de tração e delaminação. Foram calculados os efeitos dos fatores e suas interações a fim de obter uma visão geral do comportamento da polpa CTMP-L frente às diferentes condições submetidas. Os dados experimentais foram descritos pelo ajuste de equações lineares, formuladas em termos dos efeitos por unidade de variação dos fatores.

➤ **Resposta 1: ALVURA**

A Tabela 30 apresenta a análise de variância, os efeitos das concentrações de peróxido de hidrogênio (A), silicato de sódio (B) e hidróxido de sódio (C) sobre a variável resposta alvura, contendo os valores dos coeficientes do modelo estatístico, a 95% de confiança.

Tabela 30- ANOVA e coeficientes estimados para o ajuste do modelo ($\alpha = 0,05$). Resposta: **Alvura**. Sistema: P_(banho-alcalino).

Termo	Efeito	Coeficiente	Erro	Valor-p	
Constante		74,305	0,1942	0,000	
A: H ₂ O ₂	3,890	1,945	0,1942	0,002	
B: Na ₂ SiO ₃	-2,070	-1,035	0,1942	0,013	
C: NaOH	-1,180	-0,590	0,1942	0,056	
AB	1,510	0,755	0,1942	0,030	
AC	1,220	0,610	0,1942	0,052	
BC	-1,800	-0,900	0,1942	0,019	
Ponto central		1,068	0,1942	0,064	
ANOVA					
Fonte	G.L.	SQ	SQ _{ajust}	MQ _{ajust}	Valor-p
Efeitos principais	3	41,6188	41,6188	13,8729	0,005
Interações duplas	3	14,0170	14,0170	4,6723	0,025
Curvatura	1	2,4902	2,4902	2,4902	0,064
Erro residual	3	0,9051	0,9051	0,3017	
Falta de ajuste	1	0,0072	0,0072	0,0072	0,911
Erro puro	2	0,8979	0,8979	0,4489	
Total	10	59,0311			

$$SQ_R = SQ_T - SQ_{er} = 58,126$$

$$R^2 = SQ_R / SQ_T : \quad \mathbf{R^2 = 98,47\%}$$

$$R^2 \text{ (ajustado)} = 94,89\%$$

G.L. = grau de liberdade; SQ = soma quadrática; SQ_{ajust} = soma quadrática para ajuste dos dados; MQ_{ajust} = média quadrática para o ajuste; SQ_R = soma quadrática devido à regressão; SQ_T = soma quadrática total; SQ_{er} = soma quadrática devido ao erro residual; R² = coeficiente de determinação do modelo.

Os efeitos apresentados na Tabela 30 foram interpretados empregando o diagrama geométrico cúbico da Figura 32(a). Aumentando a concentração de silicato de sódio em níveis baixos de peróxido, os valores de alvura foram menores, enquanto que em níveis altos de peróxido, os valores de alvura mostraram-se maiores.

O menor valor de alvura ($68,44^{\circ}\text{GE}$) foi observado utilizando menor concentração de peróxido e maiores concentrações de silicato e hidróxido de sódio. Utilizando maiores níveis de silicato juntamente com níveis baixos de hidróxido de sódio, a resposta alvura permaneceu constante, entretanto, aumentando a concentração de hidróxido, a alvura sofreu redução. Isto indica a importância da alcalinidade do meio sobre a branqueabilidade da polpa.

O valor da alvura teve aumento ao elevar o nível de peróxido para 12%. Observou-se alvura máxima ($77,42^{\circ}\text{GE}$) em menor nível de silicato e maiores níveis de hidróxido de sódio e peróxido.

Obteve-se alvura de $76,82^{\circ}\text{GE}$ empregando maior nível de silicato de sódio (2,4%), menor nível de hidróxido de sódio (1,0%) e maior porcentagem de peróxido (12%). Assim, notou-se que a alcalinidade proveniente da concentração de hidróxido de sódio interfere menos no aumento da alvura, do que a alcalinidade devido à presença de silicato de sódio, uma vez que o silicato apresentou efeito mais negativo sobre a alvura, como se observa na Tabela 30.

O gráfico de Pareto da Figura 32(b) mostra os fatores que mais influenciaram nos valores de alvura, os quais foram: concentração de peróxido de hidrogênio (A) em primeiro lugar, seguido da concentração de silicato de sódio (B), depois a interação existente entre silicato e hidróxido (BC) e por fim, a interação entre os fatores peróxido e silicato de sódio (AB).

Figura 32-Diagrama geométrico (a) e gráfico de Pareto (b) para alvura – Sistema $P_{(\text{banho-alcalino})}$.

A análise de variância para os dados de alvura (Tabela 30) mostrou ajuste adequado do modelo estatístico, apresentando coeficiente de determinação do modelo igual a 0,9847, sendo próximo ao valor máximo de 1,0. Deste modo, é possível afirmar que 98,47% da variação total das medidas de alvura foi descrita pela equação de regressão, sendo o restante devido aos resíduos. O ajuste para o número de termos do modelo revelou coeficiente igual a 94,89% (R^2 ajustado) e a análise de falta de ajuste não foi significativa ($p = 0,911$), conforme apresenta a Tabela 30. Também se notou que o efeito de curvatura não foi significativo dentro do nível de confiança de 95%, pois o valor de p foi maior que 0,05 ($p = 0,064$).

O modelo ajustado para alvura (Sistema P_(banho-alcálico)) está representado pela Equação (27) seguir:

$$\text{Alvura} = 74,30 + 1,94 \text{ A} - 1,04 \text{ B} - 0,59 \text{ C} + 0,76 \text{ AB} + 0,61 \text{ AC} - 0,90 \text{ BC} \quad \text{Equação (27)}$$

A Equação (27) demonstra a influência positiva da concentração de peróxido de hidrogênio na alvura, enquanto os fatores silicato de sódio (B) e hidróxido de sódio (C) exerceram efeitos negativos.

➤ Resposta 2: pH Inicial

A Tabela 31 apresenta os efeitos das concentrações de peróxido de hidrogênio (A), silicato de sódio (B) e hidróxido de sódio (C) sobre o pH inicial de reação, contendo os valores dos coeficientes do modelo estatístico, bem como a análise de variância, considerando nível de confiança de 95%.

O diagrama geométrico cúbico da Figura 33(a) apresenta os valores de pH em cada ponto experimental, auxiliando na interpretação dos efeitos dos fatores. Empregando 6,0% de H₂O₂, 0% de Na₂SiO₃ e 1,0% de NaOH, o valor do pH inicial de reação foi igual a 10,49; com adição de 2,4% de Na₂SiO₃ o pH aumentou para 11,06. O pH se manteve na faixa de 11,0 a 11,2, empregando nível menor de H₂O₂ em níveis maiores de Na₂SiO₃ e NaOH. O aumento da concentração de H₂O₂ causou redução no pH, devido à acidez deste reagente; mantendo o nível de H₂O₂ em 12%, o pH apresentou valores na faixa de 10,5 a 10,7, em níveis maiores de Na₂SiO₃ e NaOH.

Tabela 31- ANOVA e coeficientes estimados para o ajuste do modelo ($\alpha = 0,05$). Resposta: **pH inicial**. Sistema: P_(banho-alcálico).

Termo	Efeito	Coefficiente	Erro	Valor-p	
Constante		10,7000	0,01895	0,000	
A: H ₂ O ₂	-0,4900	-0,2450	0,01895	0,000	
B: Na ₂ SiO ₃	0,3750	0,1875	0,01895	0,000	
C: NaOH	0,2800	0,1400	0,01895	0,001	
BC	-0,1250	-0,0625	0,01895	0,022	
Ponto central		0,0133	0,03629	0,728	
ANOVA					
Fonte	G.L.	SQ	SQ _{ajust}	MQ _{ajust}	Valor-p
Efeitos principais	3	0,918250	0,918250	0,306083	0,000
Interações duplas	1	0,031250	0,031250	0,031250	0,022
Curvatura	1	0,000388	0,000388	0,000388	0,728
Erro residual	5	0,014367	0,014367	0,002873	
Falta de ajuste	3	0,012500	0,012500	0,004167	0,188
Erro puro	2	0,001867	0,001867	0,000933	
Total	10	0,964255			

$$SQ_R = SQ_T - SQ_{er} = 0,949888$$

$$R^2 = SQ_R/SQ_T : \quad R^2 = 98,51\% \quad R^2 \text{ (ajustado)} = 97,02\%$$

G.L. = graus de liberdade; SQ = soma quadrática; SQ_{ajust} = soma quadrática para ajuste dos dados; MQ_{ajust} = média quadrática para o ajuste; SQ_R = soma quadrática devido à regressão; SQ_T = soma quadrática total; SQ_{er} = soma quadrática devido ao erro residual; R² = coeficiente de determinação do modelo.

O gráfico de Pareto na Figura 33(b) mostra a importância e a magnitude dos efeitos de cada fator e suas interações a 95% de confiança. O termo que mais afetou o valor do pH foi a concentração de peróxido de hidrogênio (A), em seguida, as concentrações de silicato (B) e de hidróxido de sódio (C); observou-se interação significativa entre silicato e hidróxido (BC).

Com a análise de variância apresentada na Tabela 31 para os dados de pH, foi possível descrever o modelo estatístico, conforme a Equação 28, sendo o coeficiente de determinação do modelo (R²) igual a 0,9851. O modelo foi ajustado contendo os termos A, B, C e BC, apresentando elevado coeficiente relativo ao ajuste, o qual foi igual a 97,02% (R² ajustado). O modelo ajustado para pH inicial está representado pela Equação (28) seguir:

$$\text{pH} = 10,7 - 0,24 \text{ A} + 0,19 \text{ B} + 0,14 \text{ C} - 0,06 \text{ BC} \quad \text{Equação (28)}$$

A Equação (28) mostra que a concentração de peróxido de hidrogênio (A) afetou negativamente o pH inicial de reação, enquanto que as concentrações de silicato (B) e hidróxido de sódio (C) contribuíram para o aumento da alcalinidade da reação.

Figura 33-Diagrama geométrico (a) e gráfico de Pareto (b) para pH inicial – Sistema P_(banho-alcalino).

➤ Resposta 3: ÍNDICE DE TRAÇÃO

A Tabela 32 apresenta os efeitos das concentrações de peróxido de hidrogênio (A), silicato de sódio (B) e hidróxido de sódio (C) sobre o índice de tração, contendo os valores dos coeficientes do modelo estatístico, bem como a análise de variância a 95% de confiança.

Tabela 32- ANOVA e coeficientes estimados para o ajuste do modelo ($\alpha = 0,05$). Resposta: **Índice de Tração** - (Sistema P_(banho-alcálico)).

Termo	Efeito	Coeficiente	Erro	Valor-p	
Constante		14,8932	0,1131	0,000	
A: H ₂ O ₂	0,5050	0,2525	0,1326	0,130	
B: Na ₂ SiO ₃	1,8125	0,9062	0,1326	0,002	
C: NaOH	2,7250	1,3625	0,1326	0,001	
AB	-0,3525	-0,1763	0,1326	0,254	
AC	0,5275	0,2638	0,1326	0,118	
BC	1,7000	0,8500	0,1326	0,003	
ANOVA					
Fonte	G.L.	SQ	SQ _{ajust}	MQ _{ajust}	Valor-p
Efeitos principais	3	21,9316	21,9316	7,31054	0,001
Interações duplas	3	6,5850	6,5850	2,19501	0,011
Erro residual	4	0,5624	0,5624	0,14060	
Curvatura	1	0,0140	0,0140	0,01396	0,800
Falta de ajuste	1	0,0465	0,0465	0,04651	0,709
Erro puro	2	0,5019	0,5019	0,25096	
Total	10	29,0790			

$$SQ_R = SQ_T - SQ_{er} = 28,5166$$

$$R^2 = SQ_R / SQ_T : \quad R^2 = 98,07\%$$

$$R^2 \text{ (ajustado)} = 95,16\%$$

G.L. = graus de liberdade; SQ = soma quadrática; SQ_{ajust} = soma quadrática para ajuste dos dados; MQ_{ajust} = média quadrática para o ajuste; SQ_R = soma quadrática devido à regressão; SQ_T = soma quadrática total; SQ_{er} = soma quadrática devido ao erro residual; R² = coeficiente de determinação do modelo.

Os efeitos foram interpretados geometricamente com o auxílio do diagrama de cubo ilustrado na Figura 34(a). Os menores valores de índice de tração foram observados em níveis mais baixos de silicato e hidróxido de sódio. Empregando 12% de H₂O₂, 0% de Na₂SiO₃ e 2,0% de NaOH, o índice de tração foi igual a 15,3 N m g⁻¹. Com a adição de 2,4% de Na₂SiO₃ o índice de tração teve aumento de aproximadamente 20%, sendo igual a 18,3 N m g⁻¹.

Observando o gráfico de Pareto na Figura 34(b) notou-se que as concentrações de hidróxido de sódio (C) e silicato de sódio (B) correspondem aos termos que mais afetaram os valores de índice de tração.

Figura 34-Diagrama geométrico (a) e gráfico de Pareto (b) para índice de tração – Sistema $P_{(\text{banho-alcalino})}$.

A análise de variância da Tabela 32 possibilitou descrever o modelo estatístico para os dados de índice de tração, onde se observou coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9807, sendo próximo do valor máximo de 1,0. Isto significa que 98,07% da variação total das medidas observadas é descrita pela equação de regressão, sendo o restante devido aos

resíduos. O coeficiente de determinação para o ajuste do modelo, considerando o número de termos, foi 95,16% (R^2 ajustado). O modelo ajustado para índice de tração corresponde à Equação (29) seguir:

$$\text{Tração} = 14,89 + 0,25 \text{ A} + 0,91 \text{ B} + 1,36 \text{ C} - 0,18 \text{ AB} + 0,26 \text{ AC} + 0,85 \text{ BC} \quad \text{Equação (29)}$$

A Equação (29) indica que os termos principais concentração de peróxido de hidrogênio (A), concentração de silicato de sódio (B) e concentração de hidróxido de sódio (C), exerceram efeitos positivos sobre o índice de tração, mas a interação entre silicato e hidróxido (BC) apresentou efeito negativo.

➤ **Resposta 4: DELAMINAÇÃO**

A Tabela 33 apresenta a análise de variância e os efeitos das concentrações de peróxido de hidrogênio (A), silicato de sódio (B) e hidróxido de sódio (C) sobre a delaminação, contendo também os valores dos coeficientes do modelo estatístico, considerando nível de confiança de 90%.

A partir do diagrama de cubo apresentado na Figura 35(a) foi possível observar que em níveis mínimos de H_2O_2 , Na_2SiO_3 e NaOH , o valor de delaminação foi igual a 99,5 kPa; aumentando o nível de H_2O_2 de 6,0 para 12%, houve redução no valor de delaminação de aproximadamente 7%, sendo igual a 92,6 kPa, indicando que o aumento da concentração de peróxido causou efeito negativo nesta resposta. Em níveis mais elevados de H_2O_2 (12%), Na_2SiO_3 (2,4%) e NaOH (2,0%), observou-se delaminação igual a 144,3 kPa, sendo que ao reduzir a concentração de H_2O_2 para 6,0%, obteve-se o maior valor de delaminação (151,9 kPa).

O gráfico de Pareto na Figura 35(b) apresenta os termos que mais influenciaram na medida de delaminação, a 90% de confiança, os quais corresponderam aos termos B (Na_2SiO_3), C (NaOH) e ABC (interação entre as concentrações de H_2O_2 , Na_2SiO_3 e NaOH).

Tabela 33- ANOVA e coeficientes estimados para o ajuste do modelo ($\alpha = 0,10$). Resposta: **Delaminação**. Sistema: $\text{P}_{(\text{banho-alcalino})}$.

Termo	Efeito	Coefficiente	Erro	Valor-p
Constante		120,67	1,357	0,000
A: H_2O_2	-0,59	-0,29	1,357	0,837
B: Na_2SiO_3	32,84	16,42	1,357	0,000
C: NaOH	19,19	9,59	1,357	0,001
ABC	-6,64	-3,32	1,357	0,058
Ponto central		-11,04	2,598	0,008

ANOVA					
Fonte	G.L.	SQ	SQ_{ajust}	MQ_{ajust}	Valor-p
Efeitos principais	3	2893,61	2893,61	964,54	0,000
Interações triplas	1	88,11	88,11	88,11	0,058
Curvatura	1	265,70	265,70	265,70	0,008
Erro residual	5	73,66	73,66	14,73	
Falta de ajuste	3	53,45	53,45	17,82	0,382
Erro puro	2	20,21	20,21	10,10	
Total	10	3321,09			

$$\text{SQ}_R = \text{SQ}_T - \text{SQ}_{\text{er}} = 3247,43$$

$$R^2 = \text{SQ}_R / \text{SQ}_T :$$

$$R^2 = 97,78\%$$

$$R^2 (\text{ajustado}) = 95,56\%$$

G.L. = graus de liberdade; SQ = soma quadrática; SQ_{ajust} = soma quadrática para ajuste dos dados; MQ_{ajust} = média quadrática para o ajuste; SQ_R = soma quadrática devido à regressão; SQ_T = soma quadrática total; SQ_{er} = soma quadrática devido ao erro residual; R^2 = coeficiente de determinação do modelo.

A partir da Tabela 33 obteve-se o modelo estatístico para delaminação, descrito pela Equação (30), cujo coeficiente de determinação foi igual a 0,9778.

$$\text{Delaminação} = 120,76 - 0,29 \text{ A} + 16,42 \text{ B} + 9,59 \text{ C} - 3,32 \text{ ABC} \quad \text{Equação (30)}$$

O coeficiente usado para ajustar o número de termos do modelo (R^2 ajustado), foi igual a 95,56%. Apesar de os dados para delaminação apresentar possível presença de curvatura ($p = 0,008$), a análise de falta de ajuste não foi significativa a 90% de confiança.

Figura 35-Diagrama geométrico (a) e gráfico de Pareto (b) para delaminação – Sistema $P_{(\text{banho-alcalino})}$.

Com base na Equação (30) e no gráfico de Pareto da Figura 35(b) foi possível inferir que as concentrações de silicato de sódio e hidróxido de sódio foram os fatores mais importantes, exercendo efeito positivo sobre a delaminação, comportamento semelhante ao observado para índice de tração. Observou-se efeito negativo da concentração de peróxido de hidrogênio sobre a medida de delaminação.

5.6.2. Branqueamento Alcalino: N₂ a Altas Pressões - P_(SC/N2-alcalino)

O objetivo deste estudo foi verificar o efeito da pressão (empregando o sistema P_(SC/N2-alcalino)) em comparação com as condições de branqueamento tradicionais realizadas em banho termostatzado à pressão atmosférica, com adição de peróxido de hidrogênio, silicato de sódio e hidróxido de sódio à polpa. As Tabelas 34 e 35 apresentam os resultados obtidos.

A partir dos dados das Tabelas 34 e 35 foi possível comparar os ensaios 30, 31 e 32, verificando que em pH inicial de reação igual a 11,0, quando a reação foi realizada em tempo maior (120 minutos para o ensaio 30), o valor de alvura foi menor do que em tempos menores de reação, porque o peróxido foi totalmente consumido antes do tempo final da reação em alcalinidade elevada; a massa específica aparente foi maior, indicando presença de maior número de ligações entre as fibras. Além disso, o conteúdo de celulose e de polioses em maior tempo de reação foi um pouco menor, indicando moderada degradação das moléculas de celulose e perda de pequena quantidade de polioses, que corresponde à fração amorfa do material.

Realizando a comparação entre os ensaios 30 (pHi 11,0), 33 (pHi 10,7) e 34 (pHi 10,6), nos quais variaram-se as concentrações de hidróxido de sódio, notou-se que o ensaio 34, empregando a menor concentração de hidróxido de sódio, apresentou o maior valor de alvura (77,2°GE) e o ensaio com maior pHi apresentou a maior massa específica aparente.

A comparação entre os ensaios 34 (com adição de MgSO₄) e 35 (sem adição de MgSO₄) indicou que a adição de magnésio à polpa proporcionou maior valor de alvura (77°GE); a massa específica aparente também foi maior, mas o conteúdo de celulose e polioses foi moderadamente menor, sendo que as propriedades físico-mecânicas e morfológicas não tiveram alterações representativas.

Tabela 34- Resultados das análises: pH, consumo de H₂O₂, rendimento, alvura, propriedades físico-mecânicas e morfológicas das polpas após os ensaios 30 a 39, realizados pelo Sistema P_(SC/N2-alcálico), a 150 bar de pressão e 70°C.

P _(SC/N2-alcálico)										
Condições:										
Exp.:	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
H ₂ O ₂	12		12			12	12		12	
Na ₂ SiO ₃	2,4		2,4			2,4	0,0		0,0	
NaOH	3,0		3,0	2,0	1,0	1,0	2,0		2,0	
MgSO ₄	0,15		0,15			0,00	0,00		0,00	
t, min	120	60	30	120	120	120	120	30	120	
Cons.%	15		15			15	15		20	30
Resultados:										
Exp.:	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
pHi	11,0 (0,01)	10,9 (0,01)	11,0 (0,01)	10,7 (0,01)	10,6 (0,01)	10,7 (0,01)	10,5 (0,01)	10,5 (0,01)	10,5 (0,01)	
pHf	9,4 (0,01)	9,5 (0,01)	9,8 (0,01)	9,2 (0,01)	9,1 (0,01)	9,2 (0,01)	8,8 (0,01)	9,0 (0,01)	9,1 (0,01)	
^a C.P., %	100,0 (0,0)	100,0 (0,0)	100,0 (0,0)	100,0 (0,0)	99,6 (0,0)	99,0 (0,0)	95,3 (0,2)	94,8 (0,0)		
^b Rend., %	93,1 (2,7)	95,0 (2,7)	96,6 (2,3)	93,4 (2,3)	93,7 (2,0)	90,5 (2,5)	94,4 (2,5)	90,9 (2,5)	92,6 (1,3)	94,5 (1,3)
^c Alv. ^{A.D.} , ^{°GE}	68,9 (0,1)	71,6 (0,3)	72,1 (0,4)	73,2 (0,4)	77,2 (0,7)	76,4 (0,3)	77,6 (0,3)	76,7 (0,2)	78,0 (0,2)	71,8 (0,6)
^d Alv. ^{O.D.} , ^{°GE}	68,7 (0,6)	70,0 (0,2)	70,9 (0,2)	73,0 (0,3)	75,7 (0,2)	76,1 (0,3)	75,6 (0,4)	75,3 (0,4)	76,2 (0,4)	70,0 (0,2)
^e R.A., ^{°GE}	0,3 (0,6)	1,7 (0,4)	1,2 (0,4)	0,2 (0,5)	1,5 (0,7)	0,2 (0,4)	2,0 (0,5)	1,4 (0,5)	1,9 (0,4)	1,8 (0,7)
^f G.Alv., %	60,3 (0,04)	66,6 (0,04)	67,6 (0,04)	70,1 (0,04)	79,4 (0,04)	77,6 (0,04)	80,4 (0,04)	78,4 (0,04)	81,4 (0,03)	67,0 (0,04)
^g G.Alv. ^{°GE/g H₂O₂}	25,9 (0,04)	28,6 (0,03)	29,1 (0,03)	30,2 (0,03)	34,3 (0,03)	33,7 (0,03)	36,3 (0,03)	35,5 (0,03)		
^h ^{°SR}	15,0 (0,1)	15,0 (0,1)	16,1 (0,1)	15,0 (0,1)	14,6 (0,1)	14,1 (0,1)	14,7 (0,1)	14,2 (0,1)	15,2 (0,1)	14,2 (0,1)
ⁱ P.E.A. ^{g cm⁻³}	0,4960 (0,0026)	0,4096 (0,0035)	0,4417 (0,0039)	0,3961 (0,0044)	0,3684 (0,0046)	0,3643 (0,0027)	0,3539 (0,0024)	0,3613 (0,0034)	0,3597 (0,0039)	0,3647 (0,0029)
^j I.T., ^{Nm g⁻¹}					14,3 (0,3)	14,3 (0,2)	14,5 (0,5)	14,9 (0,3)	13,6 (0,5)	
^k Delam. ^{kPa}					120,8 (7,5)	123,8 (1,1)	116,2 (5,4)	117,0 (2,1)	119,2 (5,4)	
^l Comp. ^{Fibras, mm}					0,599 (0,364)	0,632 (0,409)	0,641 (0,415)	0,653 (0,454)	0,767 (0,598)	
Teor de finos, %					11,30 (0,27)	10,89 (0,27)	9,90 (0,27)	10,81 (0,27)	9,83 (0,27)	
^m Larg. ^{Fibras, µm}					31,14 (11,42)	31,50 (11,80)	31,70 (11,65)	31,50 (11,82)	33,62 (13,57)	
ⁿ I.E.					19,2 (0,7)	20,0 (0,7)	20,2 (0,7)	20,7 (0,8)	22,8 (0,9)	

*Dados: concentração dos reagentes = %; tempo = minutos; consistência = %.

^a Consumo de H₂O₂; ^b rendimento; ^c alvura da folha seca ao ar; ^d alvura da folha seca em estufa; ^e reversão de alvura (alvura A.D. – alvura O.D.); ^f ganho de alvura da polpa branqueada em relação à CTMP-L, em porcentagem (Δ alvura); ^g ganho de alvura por grama de H₂O₂ consumido (Δ alvura/g de H₂O₂ consumido), expresso em ^{°GE} g⁻¹ H₂O₂; ^h grau Schoppler Riegler; ⁱ peso específico aparente; ^j índice de tração; ^k delaminação; ^l comprimento das fibras; ^m larguras das fibras; ⁿ índice de enfiamento (comprimento/largura).

Tabela 35- Resultados das análises de composição química das polpas após os ensaios 30 a 39, realizados pelo Sistema P_(SC/N2-alcálico), a 150 bar de pressão e 70°C.

P _(SC/N2-alcálico)										
Condições:										
Exp.:	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
H ₂ O ₂	12		12			12	12		12	
Na ₂ SiO ₃	2,4		2,4			2,4	0,0		0,0	
NaOH	3,0		3,0	2,0	1,0	1,0	2,0		2,0	
MgSO ₄	0,15		0,15			0,00	0,00		0,00	
t, min	120	60	30	120	120	120	120	30	120	
Cons.%	15		15			15	15		20	30
Resultados:										
Exp.:	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
^a Celob., %	6,44 (0,18)	7,26 (0,18)	7,30 (0,17)	6,08 (0,18)	6,11 (0,18)	7,59 (0,28)	6,43 (0,18)	6,58 (0,20)	5,92 (0,18)	6,55 (0,19)
^b AcG., %	1,20 (0,02)	1,14 (0,07)	1,10 (0,04)	1,31 (0,06)	1,33 (0,02)	1,06 (0,23)	1,23 (0,05)	1,19 (0,04)	1,29 (0,06)	1,19 (0,07)
^c Glic., %	46,17 (0,75)	46,69 (0,75)	47,21 (0,75)	44,01 (0,75)	45,05 (0,75)	44,26 (0,75)	45,92 (0,75)	45,57 (0,75)	46,14 (0,75)	45,21 (0,75)
^d Xil., %	11,11 (0,19)	12,10 (0,20)	11,87 (0,19)	12,63 (0,21)	11,61 (0,20)	13,04 (0,20)	11,37 (0,19)	11,81 (0,21)	11,13 (0,19)	11,32 (0,19)
^e Arab. %	0,08 (0,00)	0,07 (0,00)	0,07 (0,00)	0,08 (0,00)	0,08 (0,00)	0,07 (0,00)	0,07 (0,00)	0,07 (0,00)	0,07 (0,00)	0,07 (0,00)
^f AcF., %	0,09 (0,00)	0,08 (0,00)	0,08 (0,00)	0,09 (0,00)	0,08 (0,00)	0,08 (0,00)	0,08 (0,00)	0,08 (0,00)	0,08 (0,00)	0,08 (0,00)
^g AAc. %	0,08 (0,00)	0,07 (0,00)	0,07 (0,00)	0,46 (0,63)	0,99 (0,44)	0,56 (0,21)	0,74 (0,08)	0,49 (0,61)	0,65 (0,14)	1,60 (0,46)
^h HMF %	0,21 (0,02)	0,22 (0,03)	0,22 (0,01)	0,21 (0,01)	0,21 (0,00)	0,21 (0,08)	0,21 (0,02)	0,22 (0,02)	0,22 (0,03)	0,22 (0,01)
ⁱ Furf. %	0,64 (0,09)	0,60 (0,07)	0,56 (0,08)	0,72 (0,10)	0,71 (0,05)	0,55 (0,31)	0,64 (0,08)	0,70 (0,12)	0,72 (0,09)	0,68 (0,06)
^j L. Sol., %	3,07 (0,20)	3,57 (0,20)	3,75 (0,20)	2,70 (0,20)	2,49 (0,20)	3,58 (0,20)	2,70 (0,20)	2,70 (0,20)	2,52 (0,20)	3,41 (0,20)
^k L. Ins., %	23,76 (0,67)	23,17 (0,67)	23,23 (0,67)	23,67 (0,67)	24,33 (0,67)	23,62 (0,67)	24,78 (0,67)	24,86 (0,67)	25,13 (0,67)	26,62 (0,67)
^l L. Tot., %	26,83 (0,70)	26,75 (0,70)	26,98 (0,70)	26,37 (0,70)	26,81 (0,70)	27,19 (0,70)	27,48 (0,70)	27,57 (0,70)	27,65 (0,70)	30,03 (0,70)
Celulose, %	52,91 (0,87)	54,26 (0,87)	54,82 (0,87)	50,38 (0,87)	51,46 (0,87)	52,15 (0,90)	52,64 (0,87)	52,45 (0,87)	52,36 (0,87)	52,06 (0,87)
Polio- ses, %	13,10 (0,37)	13,98 (0,37)	13,68 (0,36)	15,19 (0,74)	14,70 (0,57)	15,29 (0,57)	14,06 (0,38)	14,26 (0,72)	13,86 (0,40)	14,86 (0,59)

*Dados: concentração dos reagentes (%); tempo (minutos); consistência (%).

^a Celobiose; ^b ácido glicurônico; ^c glicose; ^d xilose; ^e arabinose; ^f ácido fórmico; ^g ácido acético; ^h hidroximetilfurfural; ⁱ furfural; ^j lignina solúvel; ^k lignina insolúvel; ^l lignina total.

Observando os experimentos 36 e 37, ambos sem adição de silicato de sódio e sulfato de magnésio, reduzindo o tempo de reação de 120 minutos para 30 minutos, verificou-se que o experimento 36, realizado com maior tempo, gerou o maior valor de alvura (77,6°GE) para

a polpa e conseqüentemente, a maior reversão de alvura (2,0°GE), sendo a composição química semelhante para ambos os experimentos 36 e 37.

Variando a consistência da reação, conforme os experimentos 36, 38 e 39, o maior valor de alvura (78°GE) foi obtido empregando consistência de 20%, sendo que a reversão de alvura foi elevada para os três experimentos, possivelmente devido à ausência de silicato de sódio. O ensaio 39, realizado a consistência de 30%, apresentou baixo valor de alvura (71,8°GE) devido à falta de fração líquida para auxiliar a homogeneização e penetrabilidade do volume de reagente na polpa, não tendo sido eficiente a mistura.

Comparando o experimento 23, empregando o Sistema P_(banho-alcálico), com o experimento 36, empregando o Sistema P_(SC/N2-alcálico), verificou-se que ambos apresentaram praticamente o mesmo valor de alvura, sendo 77,4°GE e 77,6°GE, respectivamente. Já as propriedades morfológicas das fibras obtidas após o experimento 36 apresentaram valores mais elevados, como 641 µm de comprimento e 31,7 µm de largura, o que é explicado devido à perda de elementos finos, os quais reduziram para 9,9%, ao se utilizar pressão elevada.

A composição química das polpas obtidas após os ensaios 23 e 36 apresentou ligeira diferença, ou seja, após o ensaio 36 os conteúdos de lignina e de polioses foram um pouco menores em relação ao ensaio 23, tendo sido maior o teor de celulose. Estes resultados indicaram que a presença da pressão no branqueamento alcalino de polpa CTMP com peróxido de hidrogênio influenciou mais nas propriedades morfológicas das fibras.

O último experimento, identificado como número 40, foi realizado nas mesmas condições empregadas para o experimento 38, diferindo no uso de polpa previamente tratada com agente complexante de metais (CTMP-L-Q); os resultados estão descritos na Tabela 36.

O maior valor de alvura (79,2°GE) foi observado após realizar o experimento 40, em comparação com o resultado obtido após o ensaio 38 (78°GE), não tendo sido notadas diferenças expressivas no conteúdo de lignina total, celulose e polioses. Tais resultados

confirmaram a importância da complexação dos íons metálicos para maximizar a eficiência do processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino.

Tabela 36- Resultados obtidos após o **experimento 40**, realizado com polpa CTMP-L-**Quelada** (Sistema $P_{(SC/N2\text{-alcalino})}$: 12% de H_2O_2 ; 0,0% de Na_2SiO_3 e $MgSO_4$; 2,0% de NaOH, 120 minutos, 20% de consistência, 150 bar de pressão e 70°C). Rendimento obtido: $(96,8 \pm 1,3) \%$.

Alvura, °GE	Ganho Alvura, %	Celo- biose, %	Ácido Glicurônico%	Glicose, %	Xilose, %	Arabinose, %	Ácido Fórmico, %
79,2 _(0,3)	84,2 _(0,03)	6,06 _(0,22)	1,36 _(0,05)	46,27 _(0,79)	11,42 _(0,05)	0,07 _(0,00)	0,08 _(0,00)
Ácido Acético, %	HMF, %	Furfural, %	Lignina Solúvel, %	Lignina Insol., %	Lignina Total, %	Celulose, %	Polioses, %
0,77 _(0,31)	0,22 _(0,05)	0,78 _(0,09)	2,69 _(0,20)	24,94 _(0,67)	27,63 _(0,70)	52,63 _(0,91)	14,41 _(0,44)

5.7. Comparação entre os Branqueamentos: $P_{(SC/CO_2)}$ x $P_{(SC/N_2)}$ x $P_{(banho)}$

A seguir são apresentados alguns gráficos contendo os conjuntos de resultados obtidos após a realização de todos os experimentos de branqueamento, em função das medidas de alvura, índice de tração e delaminação, conteúdo de lignina total, celulose e polioses, a fim de facilitar a visualização geral dos dados.

A Figura 36 indica que os maiores valores de alvura foram obtidos pelo branqueamento alcalino em banho (pontos azul escuro) e em sistema com nitrogênio (pontos azul claro), ambos apresentando comportamentos semelhantes. Esse comportamento foi devido à alcalinidade do meio, favorecendo a formação dos ânions hidróperóxido (HOO^-) e assim, as reações de modificação dos grupos cromóforos da lignina, interrompendo as ligações insaturadas conjugadas e ocasionando o aumento da alvura.

Figura 36-Dados de alvura das matérias-primas e das amostras obtidas após os diferentes branqueamentos enumerados de 1 a 40.

Observando a Figura 37, notou-se em geral, que os maiores índices de tração (a) e de delaminação (b) foram obtidos para os experimentos de branqueamento em banho alcalino, indicando que a alcalinidade da reação favorece as propriedades de resistência das polpas celulósicas.

Figura 37-Dados de (a) índice de tração e (b) delaminação das matérias-primas e das amostras obtidas após os diferentes branqueamentos enumerados de 1 a 40.

A Figura 38 mostra pequena redução no conteúdo de lignina após o branqueamento da amostra tratada com quelante (ensaio 12) e após os branqueamentos realizados em pressão mais elevada (ensaios 13 e 14), possivelmente devido à maior ação de íons hidroxônio. Notou-se também leve redução do conteúdo de lignina em meio alcalino, uma vez que a macromolécula de lignina apresenta solubilidade em álcali. As ligações aril-éter na lignina são tipicamente clivadas em meio alcalino, além das ligações aril-alquil ou alquil-alquil carbono-carbono, que também são rompidas em alguma extensão. Já as ligações éter e carbono-carbono em estruturas diarílicas são mais estáveis nessas condições (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 38-Dados de lignina das matérias-primas e das amostras obtidas após os diferentes branqueamentos enumerados de 1 a 40.

A Figura 39 mostra pequena variação no conteúdo de celulose (a) e de polioses (b) após os experimentos enumerados de 1 a 40, indicando que os processos de branqueamento utilizados, em geral, praticamente não ocasionaram degradação expressiva do conteúdo lignocelulósico da polpa CTMP estudada, mesmo utilizando reações em meio ácido.

Figura 39-Dados de (a) celulose e (b) polioses das matérias-primas e das amostras obtidas após os diferentes branqueamentos enumerados de 1 a 40.

5.8. Análises Complementares

A seguir, são apresentados resultados complementares referentes às análises de cristalinidade, microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria e infravermelho (FTIR) para as amostras de madeira (*Eucalyptus grandis*), de polpa não-branqueada e de polpas branqueadas empregando as condições dos ensaios 11, 23, 26 e 38.

5.8.1. Índice de Cristalinidade (Difração de Raios-X)

A análise de cristalinidade do material, empregando difração de raios-X corresponde a uma importante técnica para complementar a avaliação de modificações ocorridas na estrutura do material de estudo após reações químicas (BAUMHARDT NETO, 2007). As moléculas de celulose formam regiões cristalinas intercaladas com regiões amorfas e, dependendo do tipo de tratamento empregado, uma fração da região amorfa pode ser

reduzida, sendo que esta oferece condições de acessibilidade aos reagentes, além da possibilidade de afetar a região cristalina.

A Tabela 37 apresenta os índices de cristalinidade obtidos diretamente dos difratogramas (Figura 40) das amostras: madeira, polpa não-branqueada (CTMP-L) e polpas branqueadas (ensaio 11, 23, 26 e 38). Os índices de cristalinidade foram calculados com base na Equação 2:

$$IC = \frac{H_c}{H_a + H_c} \times 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Onde H_a corresponde à altura referente à fase amorfa ($2\theta \sim 18^\circ$) e H_c corresponde à altura referente à fase cristalina ($2\theta \sim 22,6^\circ$), ambos em relação à linha de base (BROWNING, 1967).

Tabela 37- Índices de cristalinidade obtidos para as matérias-primas.

Amostra	H_c	$H_a + H_c$	Índice de Cristalinidade, %
Madeira	2671	4152	64,3
CTMP-L	2307	3486	66,2
Ensaio 11	2911	4152	70,1
Ensaio 23	2323	3470	66,9
Ensaio 26	2543	3710	68,5
Ensaio 38	2063	3051	67,6

Com os dados da Tabela 37 foi possível calcular os índices de cristalinidade das amostras, a partir da Equação (2), a qual relaciona as intensidades da fase amorfa e da fase cristalina.

A madeira apresentou grau de cristalinidade igual a 64,3% e a polpa CTMP-L igual a 66,2%. Segundo dados da literatura, o grau de cristalinidade varia de 70 a 60% para polpa de madeira e, para celulose regenerada (rayon) corresponde a aproximadamente 45% (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 40-Difratogramas das amostras de madeira (*Eucalyptus grandis*), polpa não branqueada (CTMP-L) e polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38.

Estudos relataram valor de cristalinidade de madeiras de *Eucalyptus grandis* igual a 64%, *Pinus taeda* igual a 67% (PIMENTA, 2002) e polpa Kraft em torno de 69% (PASQUINI, 2004). Menezes (2007), em seus estudos relativos a reações de oxipropilação, estudou amostra de celulose avicel micro-cristalina e obteve grau de cristalinidade igual a 92% para a amostra original, sendo que após a reação de oxipropilação em dadas condições específicas, o índice de cristalinidade foi reduzido a 74%, indicando que as regiões cristalinas foram afetadas.

Observando os dados da Tabela 37 notou-se em geral, para as polpas branqueadas, certo aumento do índice de cristalinidade. A polpa branqueada empregando o ensaio 11, realizado com o Sistema P_(SC/CO₂-ácido) apresentou maior índice de cristalinidade, sendo igual a 70,1%, devido à acidez do meio, favorecendo a hidrólise ácida, a qual contribui para o aumento do índice de cristalinidade (FENGEL; WEGENER, 1989). Apesar de se observar aumento no índice de cristalinidade da polpa CTMP após as reações de branqueamento,

devido às condições empregadas, tal mudança não se mostrou muito intensa, conforme se observa pelos difratogramas apresentados na Figura 40. Todos os experimentos causaram na polpa perda da fração amorfa (polioses) em pequena extensão, como se esperava, aumentando proporcionalmente a fração cristalina, devido às diversas condições empregadas, como condições ácidas a elevadas pressões e condições alcalinas, ambas na presença de um forte oxidante, o peróxido de hidrogênio.

5.8.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O uso de microscopia eletrônica de varredura para a análise morfológica de fibras pode ser encontrado em diversos estudos publicados em literatura especializada (ALMEIDA et al., 2005; LI; TAN; YAN 2006; SHERSON et al., 2007).

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada nas amostras de madeira de *Eucalyptus grandis*, na polpa não-branqueada (CTMP-L) e nas polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38. As Figuras 41 e 42 apresentam as micrografias obtidas para madeira e polpa CTMP-L, respectivamente.

Na Figura 41 observam-se as micrografias da madeira, onde é possível identificar as fibras vegetais, como células ocas (lúmen), bem organizadas e apresentando-se unidas entre si. Em contrapartida, nas micrografias da polpa, visualizadas na Figura 42, observam-se as fibras separadas umas das outras na matriz lenhosa, apesar de existirem alguns feixes de fibras ainda unidos pela lamela média (imagem-b); é possível visualizar cortes em algumas fibras, reduzindo seu comprimento.

Figura 41-Micrografias da madeira de *Eucalyptus grandis* com ampliação de (a) 100 x, (b) 500 x, (c) 1000 x e (d) 2000 x.

Figura 42-Micrografias de MEV da polpa CTMP-L de *Eucalyptus grandis* com ampliação de (a) 500 x e (b) 2000 x.

Na Figura 42(b) também se observa grande presença de material não-fibrilar, podendo consistir em frações da lamela média remanescente da polpação (LI, TAN; YAN, 2006). Nota-se ainda, presença de uma espécie de revestimento em algumas fibras,

possivelmente composto por lignina proveniente da lamela média. Como já mencionado, o desfibramento foi realizado pelo processo quimiotermomecânico (CTMP), onde os cavacos, após pré-aquecimento, foram impregnados com solução diluída de hidróxido de sódio e passaram por dois estágios de refino, que utiliza forças de cisalhamento, podendo danificar as fibras.

A fibra é essencialmente composta de filamentos fibrosos denominados microfibrilas. A orientação das microfibrilas influencia as propriedades físico-mecânicas da polpa e do papel formado. No processo CTMP, as fibras normalmente apresentam suas paredes, principalmente a camada S_2 da parede secundária, delaminadas internamente, ou seja, fibriladas. Esta fibrilação pode ter sido consequência da remoção de polioses, as quais na matriz lenhosa encontram-se ligadas à celulose e por consistirem em estruturas amorfas, favorecem o maior acesso de produtos químicos do que as zonas cristalinas da celulose, promovendo assim, a fibrilação interna da fibra. Como resultado da fibrilação, as fibras tornam-se mais flexíveis, facilitando o refino mecânico, aumentando a capacidade de ligação entre as fibras e conseqüentemente, aumentando as propriedades físico-mecânicas que dependem da área de enlace entre fibras. Já a fração de finos com potencial de ligação e espalhamento de luz provavelmente é produzida, durante o processo CTMP, a partir da lamela média e das paredes primária e secundária das fibras (CARDOSO, 2006).

As micrografias obtidas da polpa CTMP apresentadas na Figura 42 exibem aspectos semelhantes às micrografias reveladas no trabalho de Li, Tan e Yan (2006). Esses autores estudaram a superfície das fibras de várias polpas obtidas pelos seguintes processos de polpação: TMP (termomecânico), CTMP (quimiotermomecânico) e APMP (polpação mecânica álcali-peróxido). Para avaliar a morfologia das fibras, os autores utilizaram dentre outras, a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Sabe-se que a principal diferença entre pasta mecânica e pasta química é que a pasta mecânica mantém quase toda a lignina da madeira. A lignina possui natureza hidrofóbica e sua presença nas fibras, além de tornar as fibras menos flexíveis, também prejudica a ligação hidrogênio interfibrilar, contribuindo negativamente para a resistência do papel (LI; TAN; YAN, 2006).

No processo de polpação mecânico, as fibras não são separadas por dissolução da lignina, mas fisicamente por cisalhamento da madeira. Se a separação ocorre na região da lamela média, este material poderá permanecer sobre a superfície das fibras adjacentes. No processo CTMP, há um amolecimento da lignina da lamela média, pelo tratamento químico e, portanto, a separação das fibras ocorre mais nas regiões da lamela média e parede primária. É bem conhecido que a lamela média é constituída principalmente por lignina, polioses e pectina. Há pouca estrutura fibrilar de celulose, exceto quando se aproxima da parede primária, pois um pouco de material da lamela média pode penetrar na parede primária e atravessar as estruturas fibrilares (LI; TAN; YAN, 2006).

Os autores Li, Tan e Yan (2006) observaram que a lignina nas polpas mecânicas não é distribuída de forma homogênea sobre a superfície da fibra, mas encontra-se presente como resíduo remanescente da lamela média, podendo ser identificada, conforme a Figura 43.

Segundo esses autores, a Figura 43(a) mostra fibras típicas de polpa CTMP após primeiro estágio de refino, onde se destaca, pelo círculo, grande quantidade de material não fibrilar anexado junto à superfície microfibrilar; a imagem (b) mostra o mesmo tipo de fibra, porém após o segundo estágio de refino, sendo possível visualizar resíduos de lamela média na superfície da fibra; as imagens (c), (d) e (e) mostram fibras de polpa APMP, onde se observa na imagem (c) um feixe de fibras e uma grande quantidade de resíduos presentes na superfície das fibras; a imagem (d) mostra a presença de materiais não-fibrilares entre várias fibras; a presença de microfibrilas da parede secundária sobre a superfície das fibras também

pode ser identificada na imagem (e). Por fim, a imagem (f) apresenta uma camada revestindo suavemente a superfície da fibra e abaixo deste revestimento aparecem algumas partículas.

Esta suave camada originou-se da fusão da lignina sobre a superfície da fibra em temperaturas mais elevadas na zona de refino. Assim, a lignina da lamela média remanescente funde-se e então se espalha ao longo da superfície das fibras mais próximas, formando um revestimento, sendo as partículas abaixo do revestimento correspondentes ao resíduo de lamela média que não sofreu fusão. Estas pequenas partículas são provavelmente os pedaços quebrados da lamela média. As análises AFM (microscopia de força atômica) e XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X) confirmaram que o material não-fibrilar presente nas superfícies das fibras corresponde à lamela média remanescente rica em lignina.

Figura 43-Micrografias de MEV das polpas: (a) CTMP após 1º estágio de refino; (b) CTMP após 2º estágio de refino; (c), (d) e (e) APMP após 1º estágio de refino; (f) TMP após 1º estágio de refino (LI; TAN; YAN 2006).

Assim, foi encontrada presença de lamela média remanescente nas superfícies das fibras das polpas TMP, CTMP e APMP. No entanto, as superfícies destas fibras exibiram principalmente estruturas microfibrilares da camada secundária. A estrutura da superfície da fibra aparece bastante heterogênea, o que indica que a separação da fibra ou ruptura da parede celular pode ocorrer em vários locais, mesmo sobre uma fibra durante o refino.

A Figura 44 apresenta algumas micrografias da polpa CTMP-L após branqueamento empregando as condições do ensaio 11: 16% H₂O₂, 180 min, 20% consistência, 73 bar (CO₂). Foram observados feixes de fibras isoladas (a), além da presença de parede de elemento de vaso (b). A imagem (c) apresenta feixes de fibras agrupados, sendo nitidamente observados na imagem (d), onde se notou revestimento de material remanescente da lamela média sobre as fibras.

A Figura 45 ilustra as micrografias da polpa branqueada pelo ensaio 23 (12% H₂O₂, 0% Na₂SiO₃, 0,15% MgSO₄, 2,0% NaOH, 15% consistência, 120 min, em **banho**), onde a imagem (a) apresenta os elementos fibrilares num aumento de 500 x; as imagens (b) e (c) mostram fibras com ampliação de 3000 x, sendo possível notar fragmentos de lamela média; também se observou presença de célula de parênquima, ilustrada na imagem (d).

Figura 44-Micrografias de MEV da polpa CTMP após branqueamento pelo **Ensaio 11**, com ampliação de (a) 500 x, (b) 2000 x, (c) 500 x e (d) 3000 x.

Figura 45-Micrografias de MEV da polpa CTMP após branqueamento pelo **Ensaio 23**, com ampliação de (a) 500 x, (b) 3000 x, (c) 3000 x e (d) 3000 x.

A Figura 46 apresenta micrografias da polpa CTMP-L branqueada pelas condições do ensaio 26: tratamento prévio de quelação, 9% H_2O_2 , 1,2% Na_2SiO_3 , 0,15% MgSO_4 , 1,5% NaOH , 15% consistência, 120 min (banho); a imagem (a) mostra as fibras do material em ampliação de 500 x; a imagem (b) ilustra as fibras com ampliação de 2000 x, sendo possível notar fibras agrupadas e revestidas por uma capa possivelmente composta por lignina, além de fragmentos da lamela média.

Figura 46-Micrografias de MEV da polpa CTMP após branqueamento pelo **Ensaio 26**, com ampliação de (a) 500 x e (b) 2000 x.

A Figura 47 ilustra micrografias da polpa branqueada pelo ensaio 38, empregando as condições: 12% H_2O_2 , 2,0% NaOH , 20% consistência, 120 min e 150 bar, em N_2 . A imagem (a) mostra as fibras em um aumento de 500 x, sendo possível notar a presença de elementos de vaso, conforme se observa na imagem (b), com ampliação de 3000 x; também foram observadas fibras agrupadas e presença de fragmentos de lamela média.

Figura 47-Micrografias de MEV da polpa CTMP após branqueamento pelo **Ensaio 38**, com ampliação de (a) 500 x, (b) 3000 x e (c) 3000 x.

As análises de microscopia eletrônica de varredura para as polpas branqueadas pelos diferentes tratamentos (ensaios 11, 23, 26 e 38) mostraram características semelhantes entre as polpas, não sendo observada nenhuma modificação notável nas estruturas fibrilares.

5.8.3. Análise das Polpas por Termogravimetria (TG/DTG)

O comportamento térmico de materiais lignocelulósicos vem sendo estudado por diversos autores, tendo sido observada temperatura inicial de decomposição térmica de 267°C para polpa celulósica não-branqueada e 240°C para polpa branqueada de palha de trigo, por exemplo. Os autores observaram que a celulose não-branqueada apresentou maior estabilidade térmica que a amostra correspondente à celulose branqueada (SUN, X. F. et al., 2004). Raad, Pinheiro e Yoshida (2006) estudaram a decomposição térmica de frações de

madeiras de eucaliptos, observando picos bastante heterogêneos e com máximos ocorrendo em aproximadamente 380°C, inclusive para madeira de *Eucalyptus grandis*.

A Figura 48 apresenta as curvas termogravimétricas (curvas TG/DTG) para as matérias-primas estudadas (madeira e polpa CTMP-L) e para as polpas branqueadas pelos ensaios: 11 (Sistema P_(SC/CO2-ácido)), 23 (Sistema P_(banho-alcalino)), 26 (polpa previamente quelada e branqueada usando Sistema P_(banho-alcalino)) e 38 (Sistema P_(SC/N2-alcalino)). A Tabela 38 descreve os dados referentes aos eventos térmicos observados para cada amostra, tais como os valores de temperatura e perda de massa, além das condições de branqueamento empregadas nos ensaios.

Figura 48-Curvas TG e DTG para as amostras de madeira, polpa CTMP-L não branqueada e polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38.

Analisando a Figura 48 e a Tabela 38, observou-se a presença de três eventos térmicos para todas as amostras, as quais apresentaram comportamentos térmicos semelhantes. O primeiro evento ocorreu a partir de 30°C até próximo a 100°C para todas as

amostras, apresentando máximo em torno de 45°C, sendo referente à perda de água superficial de aproximadamente 9,8% da massa total para a madeira, 8% para a polpa CTMP-L, 7,0% para a polpa do ensaio 11, 6,6% para a polpa do ensaio 23 e para as polpas obtidas pelos ensaios 26 e 38, a perda de água foi 6,0 e 6,4%, respectivamente.

Tabela 38- Eventos térmicos observados nas amostras de madeira, polpa CTMP-L não branqueada e polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38.

	Evento I 30 a 100°C	Evento II			Evento III		
	% Perda	T _i °C	T _{máx} °C	% Perda	T _{máx} °C	% Perda	% Resíduo
Madeira	9,8	245	352	63,0	527	27,0	0,2
CTMP-L	8,0	235	346	65,0	506	24,8	2,2
Polpa 11	7,0	240	344	68,8	462	23,1	1,1
Condição:	P _(SC/CO2-ácido) 16% H ₂ O ₂ , 180 minutos, 20% Consistência, 70°C, 73 bar.						
Polpa 23	6,6	235	307	61,5	430	29,6	2,3
Condição:	P _(banho-alcálico) 12% H ₂ O ₂ , 0,0% Na ₂ SiO ₃ , 2,0% NaOH, 0,15% MgSO ₄ , 15% Consistência, 120 minutos, 70°C.						
Polpa 26	6,0	230	314	63,7	450	27,9	2,4
Condição:	CTMP-L-Q: P _(banho-alcálico) 9% H ₂ O ₂ , 1,2% Na ₂ SiO ₃ , 1,5% NaOH, 0,15% MgSO ₄ , 15% Consistência, 120 minutos, 70°C.						
Polpa 38	6,4	207	305	64,3	430	26,3	3,0
Condição:	P _(SC/N2-alcálico) 12% H ₂ O ₂ , 0,0% Na ₂ SiO ₃ , 2,0% NaOH, 0,0% MgSO ₄ , 20% Consistência, 120 minutos, 70°C, 150 bar.						

A temperatura inicial de degradação para a madeira foi de, aproximadamente, 245°C e para a polpa CTMP-L foi 235°C. As amostras branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38 apresentaram temperatura inicial de degradação igual a 240, 235, 230 e 207°C, respectivamente. Isto indica que a amostra obtida pelo ensaio 38 apresentou menor estabilidade térmica que as demais.

O segundo evento corresponde aos picos (no gráfico DTG) mais intensos e refere-se à etapa máxima de degradação das amostras (maior perda de massa). Para a madeira, a temperatura máxima de decomposição foi 352°C, com perda de 63,0% de massa e para a polpa CTMP-L foi de 346°C, com 65% de perda de massa. As polpas tratadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38 apresentaram, respectivamente, temperaturas máximas de decomposição igual

a 344, 307, 314 e 305°C. Isto indica que o branqueamento 11, o qual foi realizado em Sistema $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$, proporcionou maior estabilidade térmica à polpa, em relação aos demais tratamentos.

A amostra 11 apresentou 68,8% de perda de massa, a amostra 23 teve perda de 61,5% de massa, aproximadamente, a amostra 26 apresentou perda de massa próxima a 63,7% e a amostra 38 teve por volta de 64,3% de perda de massa. Ainda no segundo evento, observou-se na curva DTG da madeira, um pequeno pico próximo ao maior, na temperatura aproximada de 300°C, que deve ser referente à temperatura máxima de decomposição das polioses, que segundo Yang e colaboradores (2007), iniciam sua degradação em 268°C. De forma semelhante, o pico de degradação máxima para a polpa CTMP-L e para a polpa do ensaio 11, observado pela curva DTG, apresentou-se mais largo, indicando a presença de diversos componentes e sua degradação, tanto polioses e ligninas, quanto várias substâncias que se degradam ao mesmo intervalo de tempo e temperatura, devido à maior heterogeneidade em relação à organização das macromoléculas da polpa, comparada com a madeira.

Observando a curva DTG das polpas obtidas pelos ensaios 23, 26 e 38, notou-se semelhança entre os picos de máximo de degradação, os quais se apresentaram mais definidos. Assim, neste segundo evento térmico, houve degradação das moléculas de polioses, celulose, lignina e compostos menores, com formação dos produtos voláteis, como H_2 , CO, CO_2 e alguns hidrocarbonetos (FENGEL e WEGENER, 1989; YANG et al., 2007).

O terceiro evento ocorreu em temperaturas acima de 400°C, lentamente, com temperatura máxima para a madeira de 527°C e perda de massa de 27,0%, restando um resíduo de 0,2%. Já a polpa CTMP-L apresentou nesta etapa, temperatura máxima próxima de 506°C e 24,8% de perda de massa, restando 2,2% de resíduo.

As polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38 apresentaram neste evento, temperaturas máximas de 462, 430, 450 e 430°C, respectivamente. A amostra 11 apresentou perda de massa de 23,1%, restando um resíduo de 1,1%. A polpa 23 teve 29,6% de perda de massa, deixando 2,3% de resíduo. A amostra 26 perdeu nesta etapa, 27,9% de massa, sendo formado um resíduo de 2,4%. Finalmente, a polpa 38 teve perda de 26,3% de massa, restando 3,0% de resíduo. O resíduo formado ao final da decomposição térmica de ambos os materiais correspondem à fração inorgânica (cinzas) (FENGEL e WEGENER, 1989; RÄISÄNEN et al., 2003; YANG et al., 2007).

Como relatado, as polpas apresentaram maior fração de resíduos do que a madeira, devido à adição de componentes químicos inorgânicos durante os processos de polpação e branqueamento. Diante dos dados, conclui-se que as polpas apresentaram estabilidade térmica ligeiramente menor do que a madeira, o que já era esperado, uma vez que a estrutura morfológica das fibras na polpa foi alterada, estando estas, separadas umas das outras da matriz lenhosa, e assim, mais vulnerável à ação do calor.

5.8.4. Análise das Polpas por Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica FTIR foi empregada para a identificação dos principais grupos funcionais existentes na madeira e nas polpas celulósicas estudadas, conforme se verifica nos espectros apresentados na Figura 49, onde se observam bandas de absorção em regiões similares para as amostras. As atribuições das principais bandas estão descritas na Tabela 39.

Figura 49-Espectros FTIR para as amostras de madeira (*Eucalyptus grandis*), CTMP-L e polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38.

Tabela 39- Atribuições das principais bandas de FTIR para as amostras de madeira e polpas estudadas.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3550 - 3200	Estiramento O-H
2880 - 2900	Estiramento C-H de cadeia saturada
1740 - 1720	Deformação axial C=O em carboidratos
1595	Deformação angular H-O-H
1464	Deformação CH_2
1420 - 1330	Deformação angular C-H
1247	Deformação axial assimétrica C-O-C
1150 - 1085	Estiramento C-O de éter
1085 a 1050	Deformação axial C-O de álcool

Analisando a Figura 49 e a Tabela 39, observou-se uma banda larga em torno de 3396 cm^{-1} , característica de espectros de alcoóis, correspondendo à deformação axial de OH em ligação hidrogênio intermolecular, tipicamente entre 3550 e 3200 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000). Esta banda também pode ser uma indicação de maior fração de água ligada à celulose-OH, o que se confirma pela presença de outra banda característica da deformação angular referente à água em 1595 cm^{-1} (FENGEL; WEGENER, 1989). A banda em 2900 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C-H em cadeia saturada (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000; MENEZES, 2007).

A banda em 1740 cm^{-1} é referente aos estiramentos de grupos carbonila de cetonas não-conjugadas e grupos éster em carboidratos. Em 1464 cm^{-1} há deformação referente às ligações CH_2 . Em alcoóis primários e secundários, a deformação angular no plano de O-H se acopla com as vibrações de deformação angular simétrica fora do plano de C-H, originando duas bandas: a primeira próxima a 1420 cm^{-1} e a segunda próxima a 1330 cm^{-1} . A banda em 1247 cm^{-1} corresponde a uma deformação axial assimétrica de C-O-C. Na região entre 1150 a 1085 cm^{-1} , observou-se absorção referente à ligação éter, sendo que ramificações nos átomos de carbono adjacentes ao oxigênio levam usualmente à subdivisão da banda de C-O-C. A banda em 1048 cm^{-1} corresponde às absorções de deformação axial de C-O de alcoóis

primário saturado e secundário com anel alicíclico de cinco ou seis átomos, observadas na faixa de 1085 a 1050 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000; TEIXEIRA, 2007).

O perfil dos espectros foi semelhante para todas as amostras, tendo sido observada diminuição da intensidade dos picos em números de onda de 1740 e 1247 cm^{-1} para as polpas após as reações de branqueamento, pelos ensaios 23 e 26. Este fato pode ser devido à possível estabilização dos grupos finais redutores durante a reação, os quais podem ter sido convertidos a grupos carboxilas (FENGEL; WEGENER, 1989).

5.9. Análise das Ligninas Extraídas pelo Método Pepper

Os principais grupos funcionais encontrados nas ligninas são grupos metoxilas, grupos hidroxilas fenólicos e alifáticos, grupos carbonilas e carboxílicos, grupos éter e duplas ligações (FENGEL; WEGENER, 1989). A caracterização das ligninas envolveu a análise de grupos funcionais, com o uso das técnicas: espectroscopia no infravermelho; cromatografia de permeação em gel para determinação da massa molecular; ressonância magnética nuclear de ^{13}C e análise elementar. Além dessas técnicas, também se verificou a estabilidade térmica das ligninas, com o auxílio da análise termogravimétrica.

O conjunto das informações obtidas permitiu avaliar as possíveis mudanças estruturais nas ligninas após as reações de branqueamento da polpa CTMP empregando peróxido de hidrogênio em meio ácido e em meio alcalino. Os resultados foram interpretados baseando-se nos dados referentes às possíveis reações da lignina descritas no Capítulo I.

5.9.1. Análise das Ligninas por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A análise das ligninas por espectroscopia no infravermelho permitiu identificar qualitativamente a presença de diferentes grupos funcionais, baseando-se em valores característicos das bandas de absorção de ligninas de madeiras de folhosas apresentados na literatura (LIN; DENCE, 1992).

A Figura 50 apresenta os espectros FTIR referentes às ligninas extraídas pelo método Pepper das amostras de madeira, polpa não-branqueada e polpas branqueadas por meio dos ensaios 11, 23, 26 e 38. As bandas de absorção enumeradas na Figura 50 estão descritas na Tabela 40, apresentando a origem das absorções com base na literatura.

Figura 50-Espectros FTIR para as seis **ligninas** extraídas das amostras de madeira (*Eucalyptus grandis*), CTMP-L e polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38.

Avaliando a Figura 50 e a Tabela 40, foi possível notar a presença dos mesmos sinais em quase todas as ligninas estudadas, indicando semelhança dos grupos funcionais entre as diferentes ligninas. Observou-se que o sinal de número 5, com absorção em 1662 cm^{-1} , referente ao estiramento C=O em aril cetonas conjugadas para-substituídas, esteve presente nas ligninas extraídas da madeira e da polpa não branqueada, mesmo apresentando intensidade fraca, estando praticamente inexistente nas ligninas extraídas das polpas branqueadas. O desaparecimento desta banda no espectro da lignina branqueada é provavelmente devido à oxidação da lignina em grupos carboxila, o que corresponde a um dos mecanismos de branqueamento com peróxido de hidrogênio (PRANOVICH, 2005).

É importante ressaltar que o sinal no intervalo de frequências de 1655 a 1675 cm^{-1} também pode ser devido à absorção do grupo carbonila de aldeídos. Estes grupos absorvem em frequências ligeiramente mais elevadas do que a carbonila das metil-cetonas correspondentes. Os aldeídos alifáticos absorvem em 1740 - 1720 cm^{-1} . Mas a presença de insaturação conjugada, como nos aldeídos α - β -insaturados e derivados do benzaldeído, reduz a frequência de absorção da carbonila, a qual se torna visível na região de 1710 - 1685 cm^{-1} . Além disso, a formação de ligação de hidrogênio intramolecular, como ocorre no salicilaldeído, desloca a absorção para menores números de onda (1666 cm^{-1} no salicilaldeído).

Notou-se, para as ligninas branqueadas, ligeiro alargamento da banda de absorção por volta de 1600 cm^{-1} (sinal 6), referente às vibrações do anel aromático em associação com estiramento carbonila. Isto é provavelmente devido à forte sobreposição de bandas de carbonila originadas a partir do ânion carboxilato (bandas de estiramento assimétrico). O ânion carboxilato dá origem a duas bandas, uma das quais é intensa e provém da deformação axial assimétrica, aparecendo em 1650 - 1550 cm^{-1} ; a outra banda é mais fraca e observada em frequência próxima a 1400 cm^{-1} , sendo proveniente da deformação axial simétrica

(SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000; PRANOVICH, 2005); essa banda não foi observada nos espectros das ligninas estudadas.

Tabela 40- Atribuições das principais bandas de FTIR para as ligninas estudadas, com base em dados reportados na literatura (LIN; DENCE, 1992).

Ligninas Estudadas		Literatura	Origem das Absorções
Bandas	Nº de Onda (cm ⁻¹)	Nº de Onda (cm ⁻¹)	
1	3450	3412-3460	Estiramento O-H.
2	2940	3000-2842	Estiramento C-H em grupos metila ou metileno.
3	2840	3000-2842	Estiramento C-H em grupos metila ou metileno.
4	1722	1738-1709	Estiramento C=O em cetonas não conjugadas e carbonilas em grupos éster; aldeídos conjugados e ácidos carboxílicos absorvem em nº de onda próximo e abaixo de 1700 cm ⁻¹ .
5	1662	1655-1675	Estiramento C=O em aril cetonas conjugadas para-substituídas.
6	1595	1593-1605	Vibrações do anel aromático em associação com estiramento C=O; S > G; G condensada > G eterificada.
7	1508	1505-1515	Vibrações do anel aromático; G > S.
8	1460	1460-1470	Deformações C-H; assimétrica em -CH ₃ e -CH ₂ -
9	1422	1422-1430	Vibrações do anel aromático combinadas com deformação C-H no plano.
10	1330	1325-1330	Anel siringila mais anel guaiacila condensado, substituído na posição C ₅ .
11	1225	1221-1230	Estiramento C-C e estiramento C-O em associação com estiramento C=O; G condensado > G eterificado.
12	1125	1128-1125	Deformação C-H de aromático no plano (típica para unidades siringila); mais alcoóis secundários em associação com estiramento C=O.
13	1030	1030-1035	Deformação C-H de aromático no plano (G > S); mais deformação C-O em alcoóis primários; mais estiramento C=O não conjugado.
14	925	915-925	Deformação C-H de aromático fora do plano.
15	835	834-835	Deformação C-H de aromático fora do plano, nas posições 2 e 6 de unidades siringila e em todas as posições de unidades p-hidroxifenila.
-	-	817-832	Deformação C-H de aromático fora do plano, nas posições 2, 5 e 6 de unidades guaiacila.

Nota: G (guaiacila), S (siringila).

As ligninas extraídas das amostras branqueadas apresentaram alargamento da banda de estiramento O-H (banda 1), indicando que pode ocorrer reação da lignina com produtos de degradação do peróxido de hidrogênio, tais como íons hidroxônio (OH^+), no caso do branqueamento em meio ácido, envolvendo adição de grupos hidroxilas no anel; além disso, também é provável que ocorra reações de oxidação com formação de ácido carboxílico, principalmente após o branqueamento em meio alcalino (FENGEL; WEGENER, 1989).

Todas as ligninas apresentaram bandas em 835 cm^{-1} , indicando que as posições 2 e 6 dos anéis aromáticos de siringila permaneceram não-substituídas. Não houve presença de bandas em $817\text{-}832\text{ cm}^{-1}$, características de deformação C-H de aromático fora do plano, nas posições 2, 5 e 6 de unidades guaiacila, uma vez que as ligninas analisadas são do tipo siringila.

5.9.2. Análise das Ligninas por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A técnica de cromatografia de permeação em gel é também conhecida como cromatografia de exclusão por tamanho e fornece informação sobre a massa molar de compostos poliméricos. O procedimento envolve a utilização de fase estacionária apresentando elevado grau de porosidade e insolubilidade no solvente utilizado na análise. As moléculas com baixa massa molar percolam por maior número de poros da fase estacionária, apresentando maior tempo de eluição, enquanto as moléculas maiores, as quais não interagem com a fase estacionária, são as primeiras a ser eluídas.

A macromolécula de lignina, por consistir em um agrupamento de moléculas de vários tamanhos, originadas a partir de diferentes unidades fenil-propânicas, exibe uma distribuição de massas molares, característica de polímeros polidispersos.

A determinação da massa molar média ou a distribuição do tamanho das moléculas permite verificar a ocorrência de degradação da lignina ou de reações de condensação, quando um material lignocelulósico é submetido a determinados tratamentos químicos (FENGEL; WEGENER, 1989), como no caso do presente trabalho, envolvendo processos de branqueamento.

As reações de branqueamento da polpa CTMP, como já descritas, foram realizadas empregando peróxido de hidrogênio em meio ácido e em meio alcalino.

A curva de calibração foi desenvolvida empregando 13 padrões de poliestireno, 1 padrão de benzila e 1 padrão de etilbenzeno, cujas massas molares variaram desde 770.000 até 106 g mol⁻¹. A Figura 51 (a) ilustra a curva de calibração, construída a partir dos dados do logaritmo da massa molar dos padrões (log(M.M.)) versus o tempo de eluição ou retenção (t_R) dos compostos, em minutos, sendo representada por um polinômio de terceiro grau. O cálculo das massas molares médias para as ligninas I e II foi realizado empregando o polinômio descrito pela Equação (31); para o cálculo das massas molares das ligninas restantes, empregou-se a Equação (32). A Figura 51 (a) também apresenta as curvas de distribuição das massas molares para as seis ligninas estudadas, sendo estas curvas reapresentadas na Figura 51 (b) de maneira defasada, a fim de facilitar a visualização.

$$\log (M.M.) = -0,000698576 \, t^3 + 0,05001 \, t^2 - 1,398 \, t + 17,35637 \quad \text{Equação (31)}$$

$$\log (M.M.) = -0,000761308 \, t^3 + 0,05406 \, t^2 - 1,4848 \, t + 18,02197 \quad \text{Equação (32)}$$

(a)

(b)

Figura 51-Curvas de (a) calibração e distribuição de massa molar para as seis **ligninas** extraídas das amostras de madeira, CTMP-L e polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38; (b) Curvas em defasagem.

É possível observar na Figura 51 uma nítida modificação no perfil das curvas de distribuição de massa molar, referentes às ligninas isoladas a partir das polpas branqueadas (ligninas III, IV, V, VI), sendo tal mudança marcada pelo surgimento de uma fração discreta com menor massa molar, eluída em aproximadamente 28 minutos. Os cromatogramas destas mesmas frações indicam ainda uma extensão na distribuição de massas molares para menores tempos de retenção (maior massa molar).

Um perfil de distribuição de massa molar semelhante foi obtido por Takada, Ehara e Saka (2004) ao analisar o extrato adquirido do tratamento em água supercrítica de madeira de *Cryptomeria japonica*. Os autores identificaram compostos de baixa massa molar, tais como: 2,2',3,3'-tetrametóxi-5,5'-dimetilbifenila (302 g mol^{-1}), álcool coniferílico (180 g mol^{-1}), acetoguaiacona (166 g mol^{-1}), vanilina (152 g mol^{-1}) e guaiacol (124 g mol^{-1}).

A Tabela 41 apresenta os valores das massas molares observadas para os diferentes grupos de fragmentos de lignina (M_1 , M_2 , M_3 e M_4), em tempos de eluição específicos, além da massa molar média em massa ($\overline{Mw}$), em número ($\overline{Mn}$) e o valor da polidispersividade ($\overline{Mw}/\overline{Mn}$) das ligninas estudadas. A polidispersividade corresponde a uma medida da homogeneidade dos fragmentos da lignina.

Conforme os dados da Tabela 41 a lignina da madeira apresentou fragmentos moleculares com massas molares na ordem de 1065 e 480 g mol^{-1} e polidispersividade igual a $2,8$, valor coerente com os observados na literatura para lignina de folhosas (SCHOLZE; HANSER; MEIER, 2001). A lignina da polpa CTMP não-branqueada apresentou valor semelhante à lignina da madeira, como se esperava, uma vez que o processo CTMP não altera de maneira significativa a estrutura da lignina.

Tabela 41- Valores das massas molares individuais, massa molar média em massa ($\overline{Mw}$), em número ($\overline{Mn}$) e dispersividade para as ligninas extraídas a partir de: madeira e polpas não branqueada e branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38, utilizando o detector de ultravioleta.

Amostras	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	$(\overline{Mw})$	$(\overline{Mn})$	$(\overline{Mw}/\overline{Mn})$
	23,0min	25,6min	26,7min	28,0min			
Lig I	1065	480	-	-	1120	405	2,8
Lig II	1168	476	-	-	1305	437	3,0
Lig III	1667	455	260	129	2477	454	5,4
Lig IV	1700	-	264	131	5331	517	10,3
Lig V	1596	-	263	130	5547	519	10,7
Lig VI	1707	448	260	129	4755	526	9,0

Ligninal: madeira de *Eucalyptus grandis*; **Lignina II:** polpa CTMP não-branqueada; **Lignina III: Ensaio 11 (CO₂):** 16% H₂O₂; 180 min; 20% consistência; 73 bar; **Lignina IV: Ensaio 23 (banho):** 12% H₂O₂; 0% Na₂SiO₃; 0,15% MgSO₄; 2,0% NaOH; 15% consistência; 120 min; **Lignina V: Ensaio 26 (banho):** tratamento prévio de quelação; 9% H₂O₂; 1,2% Na₂SiO₃; 0,15% MgSO₄; 1,5% NaOH; 15% consistência; 120 min; **Lignina VI: Ensaio 38 (N₂):** 12% H₂O₂; 0% Na₂SiO₃; 0,0% MgSO₄; 2,0% NaOH; 20% consistência; 120 min; 150 bar.

Os resultados da Tabela 41 indicam que todas as ligninas extraídas das polpas branqueadas (ligninas III, IV, V, VI) apresentaram fragmentos com massas molares médias superiores aos fragmentos das ligninas isoladas da madeira e da polpa não-branqueada (ligninas I e II), além de produzirem maior número de fragmentos de ligninas com massas molares diferentes, o que pode ser observado pelo aumento da polidispersividade das ligninas submetidas aos processos de branqueamento. Observou-se o surgimento de moléculas menores, com massas molares iguais a aproximadamente 260 e 130 g mol⁻¹, sendo possivelmente monômeros, dímeros, produtos de degradação da cadeia lateral, dentre outros.

Este comportamento é explicado pelas condições oxidantes utilizadas durante o branqueamento, podendo ocorrer reações de oxidação da estrutura da lignina, devido à presença do reagente peróxido de hidrogênio, além de reações de condensação em meio ácido. Desta forma, pode ocorrer aumento da massa molar dos fragmentos, clivagem das ligações C-C e abertura do anel aromático, originando fragmentos com estruturas de diferentes tamanhos.

Observou-se que as ligninas IV e V, submetidas aos ensaios 23 e 26, respectivamente, não apresentaram fragmentos com massas molares na ordem de 450 g mol⁻¹;

estes fragmentos podem ter sido degradados em compostos menores, além de apresentarem também elevada polidispersividade, com valor próximo de 10,0.

É possível que a presença de íons metálicos no branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino (ensaios 23 e 38) favoreça a degradação do peróxido de hidrogênio, produzindo radicais hidroxilas ($\text{HO}^\bullet$) e o íon-radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e induzindo na lignina, reações radicalares e de condensação, pela presença de radicais fenóxi (FENGEL; WEGENER, 1989; MACHADO, 1991).

Para a amostra branqueada pelo ensaio 11, o efeito de degradação do peróxido de hidrogênio se deve ao fato de, além da presença de íons de metais de transição, a reação ter ocorrido em meio ácido, causando a degradação do peróxido de hidrogênio em íons hidroxônio (HO^+). Esses íons podem reagir com as estruturas da lignina, causando aumento da massa molar dos fragmentos, devido à adição de grupos hidroxilas no anel aromático; além de causar também, formação de fragmentos menores devido à desmetilação oxidativa, deslocação da cadeia lateral, clivagem de ligações β -aryl éter e epoxidação de estruturas olefinicas (FENGEL; WEGENER, 1989).

5.9.3. Análise das Ligninas por Espectroscopia de RMN ^{13}C

Os espectros de RMN ^{13}C podem ser subdivididos em quatro regiões (LIN; DENCE, 1992; PASQUINI, 2004; SHUKRY et al., 2008):

- 1ª Região: de 172 a 165 ppm, que corresponde à região das carbonilas;
- 2ª Região: de 160 a 104 ppm, sendo a região dos carbonos aromáticos;
- 3ª Região: de 82 a 55 ppm, correspondente aos sinais dos carbonos α , β , γ e metoxila;

- 4ª Região: de 36 a 14 ppm, que consiste na região de carbonos saturados não substituídos.

A Figura 52 apresenta os espectros de RMN ^{13}C para as ligninas estudadas e a Tabela 42 descreve as atribuições dos principais sinais nos espectros. A análise detalhada dos espectros permitiu a observação de alterações relevantes na estrutura das ligninas, o que pôde ser comprovado pelo surgimento de novos sinais, sendo estes destacados na tabela.

Os espectros das ligninas da madeira e da polpa CTMP não-branqueada exibiram sinais semelhantes entre si e característicos de lignina tipo guaiacila-siringila, uma vez que o tratamento quimiotermomecânico preserva em grande extensão as características químicas da madeira.

Observou-se que na primeira região (Figura 52), referente às carbonilas, as ligninas isoladas da madeira e da polpa CTMP não-branqueada não apresentaram sinais, enquanto as ligninas isoladas das polpas branqueadas exibiram sinais nesta região. Os sinais 1 e 2, em 209,1 e 206,9 ppm, respectivamente, foram atribuídos às cetonas não-conjugadas, sendo observados em intensidade fraca nas ligninas obtidas das polpas branqueadas; o sinal 3 se refere ao deslocamento químico do carbono γ de aldeído ligado à cadeia lateral (cinamaldeído); o sinal 4 (191,6 ppm) foi atribuído ao carbono α de benzaldeído; observou-se o sinal 5 de intensidade fraca, referente à carbonila α de ácidos carboxílicos aromáticos, em 164 ppm.

Figura 52-Espectros de RMN ^{13}C das ligninas isoladas das amostras: madeira, polpa CTMP não branqueada e polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38.

Os sinais 3, 4 e 5 foram observados somente nos espectros das ligninas obtidas pelos ensaios 11 e 38, os quais foram realizados em elevada pressão. A presença desses sinais indicou degradação da lignina, com clivagem da ligação nos carbonos γ (como no caso de C- γ em β -O-4) e α (como no caso de C- α em β -O-4), com posterior oxidação a aldeído e clivagem da ligação α com oxidação a ácido carboxílico. Tal fato é justificado devido às condições oxidantes empregadas durante as reações de branqueamento. A presença de grupos terminais $\text{H}_2\text{C}\gamma\text{-O}$ por unidade aromática revelou significativa clivagem das ligações C β -C γ , também observada em ligninas submetidas aos processos de polpação kraft e de branqueamento com oxigênio (DUARTE; ROBERT; LACHENAL, 2001).

A região dos carbonos aromáticos mostrou os sinais 6 e 7, respectivamente em 152,3 ppm, referente aos carbonos C3 e C5 em unidades siringila eterificada, e 148,1 a 147,7 ppm relativo aos carbonos C3 e C5 em unidades siringila não-eterificada, C4 em guaiacila eterificada, C3 em guaiacila não-eterificada. Os sinais 8 e 9 são referentes às ligações β - β , β -O-4, em siringila e carbono 4 em estruturas siringila eterificada e não-eterificada. Estes sinais foram visualizados em todos os espectros, indicando que as reações de branqueamento possivelmente não causaram degradação considerável das estruturas siringila eterificadas. Este fato também foi observado em lignina isolada de polpa de *Eucalyptus globulus* branqueada com oxigênio (DUARTE; ROBERT; LACHENAL, 2001).

Verificou-se, nos espectros das ligninas das polpas branqueadas, o sinal 10, correspondente a grupamento éster nos carbonos C2 e C6 em estruturas *p*-hidroxifenila, em frequência de 131,8 ppm, além de grupamentos de álcool primário na cadeia lateral (sinal 11). Outro sinal de éster foi observado no intervalo de 51 a 49,7 ppm, referente à metila em éster alifático ou aromático. Os sinais 17 e 22 correspondem às frequências observadas para epóxidos (93,5 e 67,5 ppm) e éteres alifáticos.

Tabela 42- Atribuição dos sinais dos espectros de RMN ^{13}C para as ligninas estudadas.

Sinal	Deslocamento químico ^a	Atribuição ^b
1	209,1 (210-200)	C=O em cetonas não conjugadas
2	206,9 (210-200)	C=O em cetonas não conjugadas
3	194,5	γ -CHO em cinamaldeído ^c
4	191,6	α -CHO em benzaldeído
5	164	α -C=O em Ar-COOH
6	152,3	C3/C5 em S β -O-4 <u>e</u>
7	148,1-147,7	C3/C5 em S <u>ne</u> , C4 em G <u>e</u> , C3 em G <u>ne</u>
8	137,7-138,1	C1 em S β - β , C1 em S β -O-4 <u>e</u>
9	135,3	C4 em S <u>e</u> , <u>ne</u> , C1 em G <u>e</u> , <u>ne</u>
10	131,8	C2/C6 em H benzoato
11	129,2	C- α e C- β em Ar-CH=CH-CH ₂ OH
12	120,2	C6 em G <u>e</u> , <u>ne</u>
13	115,5	C3/C5 em H <u>ne</u>
14	111,4	C2 em G <u>e</u> , <u>ne</u>
15	106,0	C2/C6 em S <u>e</u> , <u>ne</u> , com α -C=O ou α -C=C
16	104,6; 103,4	C2/C6 em S em geral; C2/C em β - β
17	93,5	O-C-O em epóxidos
18	86,2	C- β em β -O-4
19	82,7	C- β e C- α em β -O-4 / α -O-4
20	73,2	C- α em β -O-4
21	71,6	C- α em β -O-4, G e S
22	67,5	C-O-C em éter alifático; C-O-C em epóxidos
23	60,1-59,8	C- γ em β -O-4, G e S
24	56,0	OCH ₃
25	54,1	C- β em β - β ; OH, OCH ₃ , OAr
26	51-49,7	CH ₃ em éster: alifático-COOCH ₃ ou Ar-COOCH ₃
27	45,0	CH ₂ na posição 2 de aldeído alifático ^d
28	30,8; 40-20	CH ₂ em alcoóis alifáticos (ex: C2 em 2-metil-1-propanol); CH ₃ e CH ₂ alifáticos (oxiranas absorvem em 40,6)

^a LIN; DENCE, 1992; SHUKRY et al., 2008.

^b G: guaiacila; S: siringila; H: *p*-hidroxifenila; e: eterificada; ne: não-eterificada.

^c Ar-CH=CH-CHO; ^d CH₃-CH₂-CH₂-CHO

O sinal referente aos grupos metoxilas foi observado em 56,0 ppm e a partir dos espectros de RMN ^{13}C , obteve-se o conteúdo de metoxilas das ligninas avaliadas, por meio da integração do sinal em 56 ppm e a razão entre a área dos picos alifáticos e aromáticos, conforme apresenta a Tabela 43. A integração foi realizada fixando-se o valor 6 para a região correspondente aos seis átomos de carbonos aromáticos. O conteúdo de metoxilas das ligninas

I (madeira) e II (polpa CTMP não branqueada) foi praticamente o mesmo, estando próximo do valor descrito na literatura para lignina de folhosas (1,58) (LIN; DENCE, 1992).

Para as ligninas III e VI, o conteúdo de metoxilas foi 4,0 e 3,6, respectivamente; tais valores são elevados e destoantes de dados normalmente observados. Isto se deve às condições de branqueamento empregado, que provavelmente proporcionaram abertura oxidativa do anel aromático, pela ação de radicais hidroxila, levando à diminuição dos sinais relativos às estruturas aromáticas e conseqüente acréscimo dos sinais relativos à fração alifática. Este fato é comprovado pelo aumento da relação entre a área dos picos alifáticos e a área dos picos aromáticos, segundo os valores descritos na Tabela 43. Assim, o aumento relativo da quantidade de metoxilas pode ter sido em parte devido à perda de estruturas aromáticas, não correspondendo à quantidade real de metoxilas.

As ligninas IV e V apresentaram conteúdo de metoxilas por anel aromático igual a 1,0 e 2,5, respectivamente, sendo estes valores coerentes com dados da literatura. No caso da lignina IV, o conteúdo de metoxila foi reduzido de 1,6 na lignina da polpa não-branqueada para 1,0 na lignina da polpa branqueada pelo ensaio 23, o qual foi realizado em meio alcalino, sem presença do estabilizante silicato de sódio. A redução dos grupos metoxilas pode ter sido causada em parte, por preferencial deslignificação de estruturas siringila resultando em enriquecimento de unidades guaiacila. Já no caso da lignina V, obtida da polpa branqueada pelo ensaio 26, o conteúdo de metoxila teve um aumento de 1,6 para 2,5, o que pode ser explicado pela maior eliminação de estruturas guaiacila, ou clivagem da ligação β -aril éter, via íons hidroperoxila, mantendo a relação alifático/aromático (FENGEL; WEGENER, 1989; DUARTE; ROBERT; LACHENAL, 2001).

Tabela 43- Conteúdo de metoxila e relação entre a área dos picos de grupos alifáticos e a área dos picos de estruturas aromáticas.

Amostra	OCH ₃ 56 ppm	Relação Área dos Picos Alifático / Aromático
Lignina I (madeira)	1,5	0,71
Lignina II (CTMP)	1,6	0,68
Lignina III (Ensaio 11)	4,0	1,05
Lignina IV (Ensaio 23)	1,0	0,64
Lignina V (Ensaio 26)	2,5	0,62
Lignina VI (Ensaio 38)	3,6	1,13

Ensaio 11 (CO₂): 16% H₂O₂; 180 min; 20% consistência; 73 bar;

Ensaio 23 (banho): 12% H₂O₂; 0% Na₂SiO₃; 0,15% MgSO₄; 2,0% NaOH; 15% consistência; 120 min;

Ensaio 26 (banho): tratamento prévio de quelação; 9% H₂O₂; 1,2% Na₂SiO₃; 0,15% MgSO₄; 1,5% NaOH; 15% consistência; 120 min;

Ensaio 38 (N₂): 12% H₂O₂; 0% Na₂SiO₃; 0,0% MgSO₄; 2,0% NaOH; 20% consistência; 120 min; 150 bar.

Continuando a análise da Figura 52, verificou-se que os espectros de RMN ¹³C das ligninas obtidas pelos ensaios 11 e 38 exibiram o sinal 27 em 45 ppm de CH₂ na posição 2 de aldeído alifático, além do sinal 28 referente a CH₂ em alcoóis alifáticos em 30,8 ppm. Alguns sinais foram observados abaixo de 30,8 ppm, correspondentes aos grupos CH₃ e CH₂ alifáticos. Deslocamentos químicos de intensidade fraca entre 33 e 24 ppm também foram reportados por Xu e colaboradores (2006) para grupos metilenos α e β.

5.9.4. Análise Elementar das Ligninas

A análise elementar é uma técnica utilizada para a caracterização química de ligninas, na qual se determina o teor dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio, sendo o conteúdo de oxigênio obtido por diferença. A partir da composição desses elementos, juntamente com a determinação do conteúdo de metoxilas, é possível estimar a fórmula mínima da lignina, denominada de fórmula C₉, onde os componentes são quantificados em relação a nove unidades de átomos de carbono, referentes à unidade fenil propânica.

A fórmula empírica típica de lignina isolada de madeira de folhosas é representada por C₉H_{8,7}O_{2,9}(OCH₃)_{1,58}. Essa fórmula é usada para enfatizar que as unidades monoméricas

da lignina consistem em esqueletos carbônicos contendo 9 unidades de carbono e para destacar a importância do grupo metoxila para identificar o tipo de lignina. Fórmulas empíricas também são usadas para calcular a unidade de massa de uma lignina isolada. Entretanto, em situações onde houve extensa degradação química da cadeia lateral, como em processos de polpação kraft e de branqueamento, a prática de relatar a fórmula empírica sobre base C₉ não deve ser justificada (LIN; DENCE, 1992).

A Tabela 44 apresenta a composição elementar das ligninas estudadas, a razão entre o teor de átomos de carbono e de oxigênio (C/O) e a fórmula C₉ calculada para as ligninas extraídas da madeira de *Eucalyptus grandis* e da polpa CTMP não-branqueada. Como os processos de branqueamento provocam degradação da cadeia lateral e possivelmente abertura do anel aromático, não se justificou calcular a fórmula C₉ para as ligninas III, IV, V e VI.

Os valores de composição elementar das ligninas descritos na Tabela 44 encontram-se coerentes com os dados relatados na literatura, onde o teor de átomos de carbono para ligninas de folhosas geralmente varia entre 56 e 60%, o conteúdo de hidrogênio oscila na faixa de 5,4 a 6,5% e conteúdo de oxigênio entre 33,3 a 36,9%. As fórmulas empíricas obtidas para as ligninas I e II também se encontram em conformidade com os dados relatados (LIN; DENCE, 1992).

Tabela 44- Composição elementar das ligninas isoladas da madeira, da polpa CTMP não branqueada e das polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38; e fórmulas C₉ para as ligninas obtidas da madeira e da polpa não branqueada.

Amostra	%C	%H	%O	C/O	Fórmula C ₉
Lignina I (madeira)	60,2	5,3	34,5	1,74	C ₉ H _{7,3} O _{3,3} (OCH ₃) _{1,1}
Lignina II (CTMP)	59,5	6,2	34,3	1,73	C ₉ H _{8,6} O ₃ (OCH ₃) _{1,6}
Lignina III (Ensaio 11)	59,3	6,1	34,6	1,71	-
Lignina IV (Ensaio 23)	59,1	5,9	35,0	1,69	-
Lignina V (Ensaio 26)	58,8	6,1	35,1	1,68	-
Lignina VI (Ensaio 38)	58,7	6,2	35,1	1,67	-

Observou-se leve tendência de aumento no teor de oxigênio e conseqüente redução da relação C/O para as ligninas isoladas das polpas branqueadas, o que pode ser justificado devido à ocorrência de reações de oxidação durante os processos de branqueamento.

5.9.5. Análise Termogravimétrica (TG/DTG) das Ligninas

De acordo com Liu e colaboradores (2008), o comportamento térmico da lignina é diferente do comportamento térmico da celulose, uma vez que a lignina apresenta perda de massa contínua do início ao fim do processo de análise. Os autores realizaram análise termogravimétrica de lignina de bétula, acompanhando o processo por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Em seu trabalho, observaram que a lignina da madeira sofreu três estágios consecutivos de eventos térmicos, correspondendo à evaporação de água, formação de compostos voláteis primários e subsequente liberação de moléculas gasosas pequenas. Os principais eventos e as razões máximas de perda de massa dependem da espécie da madeira. Os autores identificaram como os principais produtos voláteis, fenóis, alcoóis, aldeídos e ácidos, sendo os produtos gasosos principais correspondentes ao monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄).

A Figura 53 apresenta as curvas TG e DTG das ligninas isoladas da madeira e das polpas não-branqueada e branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38.

De acordo com a Figura 53 a lignina isolada da madeira de *Eucalyptus grandis* apresentou três eventos distintos durante a degradação térmica, enquanto a razão máxima de perda de massa para cada estágio aumentou em seqüência. O primeiro evento ocorreu desde a temperatura ambiente até próximo de 100°C, correspondendo à evaporação de água, com perda de 4,2% de massa. Este primeiro evento foi observado em todas as ligninas estudadas.

O segundo evento ocorre em temperatura inicial de degradação igual a aproximadamente 145°C, com temperatura máxima de 331°C e perda de massa igual a 41,0%.

Figura 53-(a) Curvas TG e DTG das seis ligninas isoladas (método Pepper) das amostras de madeira, de polpa CTMP e das polpas branqueadas pelos ensaios 11, 23, 26 e 38.

De acordo com Liu e colaboradores (2008), deve haver a formação de H_2O , CO e CO_2 durante o estágio próximo a 220°C, devido ao rompimento das ligações C-C e OH da cadeia lateral da lignina. Aldeídos e ácidos também são formados neste estágio, podendo ocorrer geração de formaldeído pela fragmentação de grupos hidroximetilenos ($-CH_2OH$). Há formação de grandes quantidades de fenóis monoméricos, pela quebra de ligações éteres.

O terceiro evento térmico referente à lignina da madeira apresentou temperatura máxima de degradação em 591°C, com 53,5% de perda de massa, deixando um resíduo de 1,3%. Neste estágio, a formação de moléculas voláteis é menor, enquanto a produção de CO e de CO_2 se torna mais abundante. Liu e colaboradores (2008) observaram grande quantidade

de metanol, possivelmente devido aos grupos metoxilas presentes nas unidades siringilas e guaiacilas.

O comportamento térmico da lignina isolada a partir da polpa CTMP não-branqueada (Lig II) apresentou um evento adicional em relação à lignina da madeira. A temperatura inicial de degradação foi 140°C, com temperatura máxima de degradação igual a 291°C e perda de massa igual a 22,3%. O terceiro evento apresentou degradação máxima em 390°C, com 8,5% de perda de massa. O quarto evento exibiu máxima degradação em aproximadamente 480°C, com 43,3% de perda de massa, enquanto o quinto evento revelou temperatura de degradação máxima em 625°C, com perda de 20,2% de massa, restando um resíduo de 1,3%.

Como se observou no gráfico TG da Figura 53, todas as ligninas apresentaram temperatura inicial de degradação próxima a 145°C, demonstrando em geral, comportamentos térmicos semelhantes entre si, apesar de terem sido notadas algumas diferenças, principalmente em se tratando das ligninas extraídas das polpas branqueadas (III, IV, V e VI); tais diferenças são possivelmente devido à presença de fragmentos com massas molares distintas (Tabela 41), levando a valores diferenciados de polidispersividade e assim, a diferentes temperaturas de degradação.

A lignina III apresentou máximos de degradação em: 290°C, com 20,8% de perda de massa; 380°C, com 10,9% de perda de massa; 436°C, com 14,8% de perda de massa; 494°C, com perda de 21,1% de massa e 630°C, com 27,6% de perda de massa, deixando um resíduo de 1,0%.

A lignina extraída da polpa branqueada pelo ensaio 23 (Lig IV) apresentou perda de 27,2% de massa e degradação máxima em 370°C. O terceiro evento apresentou máxima degradação em 556°C, com perda de massa igual a 68,4%, não restando nenhum resíduo.

Observou-se maior diferença no comportamento térmico da lignina extraída da polpa branqueada pelo ensaio 26 (Lig V), a qual exibiu degradação lenta até atingir um máximo em aproximadamente 421°C, com perda máxima de 49% de massa; posteriormente, o evento térmico finalizou rapidamente, num terceiro estágio com temperatura de degradação máxima em 506°C, com perda de 46,2% de massa e deixando um resíduo de 0,6%. Este comportamento diferenciado na região de 500°C pode ser justificado a partir dos resultados de massas molares das ligninas, apresentados na Tabela 41, onde se verificou maior polidispersividade para a amostra de lignina V.

A lignina extraída da polpa branqueada pelo ensaio 38 (Lig VI), apresentou comportamento térmico semelhante à lignina IV. Após liberação de moléculas de água por evaporação, perdendo 3% de massa, o evento seguiu lentamente com perda de massa de 49% alcançando temperatura de degradação máxima em 326°C; a degradação finalizou com o terceiro estágio, perdendo 46,5% de massa, com temperatura máxima de degradação igual a 606°C e restando um resíduo de 1,5%.

5.9.6. Conclusão Parcial

As análises das ligninas extraídas das polpas branqueadas permitiram concluir que o método de branqueamento em meio ácido empregando peróxido de hidrogênio aquoso em condições sub/supercríticas provocou modificações estruturais importantes, podendo ser atribuídas à clivagem das ligações β -O-4 e das ligações da cadeia lateral propânica (C_{β} - C_{γ} e C_{α} - C_{β}). Estas observações estão em concordância com dados relatados na literatura envolvendo reações de lignina em condições catalisadas por ácido (LIN et al., 2001). Além disso, a análise de massa molar evidenciou distribuição de massas diferentes, indicando degradação da molécula de lignina, confirmada pela formação de fragmentos de menor massa

molar. Ambos os branqueamento, tanto empregando o sistema $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$, quanto empregando o sistema $P_{(SC/N_2\text{-alcalino})}$, favoreceram a degradação da lignina, com formação de fragmentos de massas molares menores.

5.10. Reações Empregando Compostos-Modelo de Ligninas

Com o objetivo de estudar as possíveis modificações ocorridas na estrutura da macromolécula de lignina, ao submeter uma polpa CTMP a reações de branqueamento utilizando o Sistema $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$, foram empregados compostos fenólicos de baixa massa molar, representando modelos de lignina. Esses compostos foram classificados de acordo com seus grupos funcionais, tais como aldeído, cetona e álcool. A Tabela 45 apresenta as estruturas químicas de cada composto modelo utilizado.

O objetivo foi utilizar compostos menores com estrutura conhecida para determinar a estrutura dos produtos de reação promovidos pela reação na presença de H_2O_2 , CO_2 e, eventualmente, ácido peroxicarbônico (H_2CO_4). A formação deste ácido foi proposta por Nolen e colaboradores (2002) como produto da reação entre H_2O_2 e CO_2 .

Tabela 45- Estruturas químicas dos compostos modelos estudados.

Modelos	Nome	Estrutura
1	4-hidróxi-benzaldeído
2	4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído (vanilina)
3	álcool 4-hidróxi-3-metóxi-benzílico
4	4-hidróxi-3,5-dimetóxi-acetofenona

5.10.1. Análise dos Produtos de Reação por Infravermelho

Os compostos-modelo, bem como seus produtos de reação, foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, além da técnica cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM).

Os espectros de infravermelho para os quatro compostos modelos e seus produtos de reação estão apresentados nas Figuras 54 e 55.

Figura 54-Espectros de infravermelho (FTIR) dos modelos e seus produtos de reação: (a) 4-hidróxi benzaldeído; (b) 4-hidróxi-3-metóxi benzaldeído.

(a)

(b)

Figura 55-Espectros de infravermelho (FTIR) dos modelos e seus produtos de reação: (a) álcool 4-hidróxi-3-metóxi benzílico; (b) 4-hidróxi-3,5-dimetóxi acetofenona.

A fim de facilitar a interpretação, os espectros foram divididos em quatro regiões: região 1 (4000 a 2000 cm^{-1}); região 2 (2000 a 1500 cm^{-1}); região 3 (1500 a 1000 cm^{-1}); região 4 (1000 a 600 cm^{-1}).

➤ **Região 1** (4000 a 2000 cm^{-1}):

A região 1 do espectro para os compostos **modelos 1, 2 e 4** apresentou banda de absorção larga no intervalo de 3600 a 2500 cm^{-1} , enquanto no **modelo 3**, além desta banda observou-se um pico forte e agudo em 3443 cm^{-1} . Todas estas absorções são devido à deformação axial de O-H, sendo o pico intenso característico de alcoóis benzílicos. Segundo Silverstein e Webster (2000), álcool em ligação hidrogênio absorve entre 3400 e 3200 cm^{-1} . A absorção na região de frequência entre 3300 e 3100 cm^{-1} é referente ao estiramento de grupamentos O-H fenólicos, os quais podem estar ligados na forma de ligações de hidrogênio intermoleculares, fato que justifica o pequeno deslocamento da absorção para frequências menores em relação ao fenol (que absorve entre 3650 e 3584 cm^{-1}).

Em geral, os aldeídos mostram a absorção de deformação axial de C-H entre 2830 e 2695 cm^{-1} . Alguns aldeídos aromáticos com grupos fortemente eletronegativos podem absorver até em 2900 cm^{-1} . A deformação angular do grupamento C-H de aldeído aparece normalmente em 1390 cm^{-1} .

Os **modelos 3 e 4** apresentaram bandas nítidas de deformação axial de C-H de aromáticos em 3016 cm^{-1} , deformação axial de C-H de metila em 2950, 2880 e 2835 cm^{-1} , as quais também foram vistas no espectro dos **produtos de reação 3 e 4**. Estas bandas foram vistas nos modelos 1 e 2 e seus produtos, mas em menores intensidades (ALLINGER et al., 1978). Assim, foram observadas, em todos os modelos, bandas de absorção de deformação axial de C-H e bandas de deformação axial de O-H, na região entre 3000-2850 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

Os **produtos de reação 1, 2 e 4** apresentaram bandas largas de absorção, com forte intensidade na região entre 3500 e 2500 cm^{-1} , indicando possível presença de grupamento ácido carboxílico. O **produto de reação 3** apresentou uma banda de absorção larga e mais deslocada para a região de maior frequência, no intervalo de 3590 a 2750 cm^{-1} , com valor máximo em 3440 cm^{-1} , também indicando presença de grupamento ácido. Observou-se para todos os produtos de reação, superposição de bandas de deformação axial de C-H sobre bandas de deformação axial de O-H.

Devido à formação de ligações de hidrogênio fortes, os ácidos carboxílicos existem como dímeros nos estado líquido ou sólido. A absorção de deformação axial O-H dos dímeros dos ácidos carboxílicos é intensa e muito larga, sendo esta observada entre 3300 e 2500 cm^{-1} . As bandas de deformação axial C-H da porção alquila mais fraca normalmente se superpõem à banda larga de O-H (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

➤ **Região 2** (2000 a 1500 cm^{-1}):

O grupo C=O apresenta absorção de intensidade forte em frequências diferentes para cada classe de composto: cetona absorve (forte) em 1715 cm^{-1} , aldeído em 1725 cm^{-1} , ácido carboxílico em 1710 cm^{-1} , éster em 1735 cm^{-1} , anidrido em 1820 e 1760 cm^{-1} . As frequências de deformação axial das ligações C=C são menores no caso dos anéis aromáticos (1600 - 1500 cm^{-1}) do que nas olefinas não-conjugadas (cerca de 1650 cm^{-1}), o que reflete as diferenças de forças dessas ligações. As bandas de absorção correspondentes costumam ser muito fortes. Observa-se usualmente um deslocamento para frequências menores ($\sim 30\text{ cm}^{-1}$) para o grupo carbonila conjugado com anel aromático (ALLINGER et al., 1978).

A região 2 do espectro dos compostos **modelos 1 e 2** exibe banda de absorção em 1666 cm^{-1} , correspondendo às vibrações de deformação axial de grupos C=O de aldeídos derivados do benzaldeído, nos quais a presença de insaturação conjugada reduz a frequência

de absorção da carbonila para a região entre 1710 e 1685 cm^{-1} , sendo a frequência ainda menor devido às ligações de hidrogênio.

O **produto de reação 1** também exibe banda semelhante ao composto-padrão, na frequência de 1668 cm^{-1} . Esta banda pode ser correspondente tanto ao grupo carbonila de aldeído (como resíduo após a reação), quanto ao grupo carbonila de ácido carboxílico. Isto porque a formação de ligação de hidrogênio interna reduz a frequência de absorção de deformação axial da carbonila mais do que a ligação intermolecular, como por exemplo: o ácido salicílico absorve em 1665 cm^{-1} e o ácido *p*-hidróxi benzóico absorve em 1680 cm^{-1} .

Uma banda em 1680 cm^{-1} é observada nos espectros dos **produtos de reação 2 e 3**, provavelmente correspondente a deformação axial de C=O de ácidos carboxílicos.

O **modelo 4** é uma aril cetona e exibe uma banda em 1655 cm^{-1} correspondente a vibrações de deformação axial de C=O, sendo observada em frequência menor que o valor considerado normal para uma cetona alifática saturada (1715 cm^{-1}), devido ao efeito da conjugação com um grupo fenila, reduzindo o valor do número de onda da absorção.

O **produto de reação 4** apresenta uma banda correspondente a deformação axial de carbonila de éster, em 1730 cm^{-1} .

As bandas em frequências próximas a 1600 e 1500 cm^{-1} aparecem nos espectros dos quatro compostos modelos e seus produtos de reação, correspondendo à deformação axial das ligações C=C do anel aromático.

➤ **Região 3** (1500 a 1000 cm^{-1}):

Nesta região, observam-se vibrações correspondentes aos grupos C-O de álcool, éster, ácido carboxílico e éter, que absorvem em frequências entre 1300 e 1000 cm^{-1} ; há também vibrações do grupo C-H de metila ($-\text{CH}_3$), apresentando deformação angular de intensidade média entre 1450 e 1380 cm^{-1} (ALLINGER et al., 1978).

A fim de facilitar a análise desta região, devido à sua complexidade, optou-se em descrever as bandas de absorção observadas nos espectros dos quatro compostos modelos e seus produtos, conforme a seguir:

Modelo 1: 1450, 1390, 1286, 1217, 1160, 1113.

Produto de reação 1: 1450, 1390, 1288, 1217, 1160, 1113.

Modelo 2: 1466-1429, 1300, 1265, 1198, 1153, 1122, 1028.

Produto de reação 2: 1464-1435, 1402-1390, 1290, 1207-1157, 1124, 1028.

Modelo 3: 1468-1433, 1373, 1267, 1238, 1196, 1153, 1124, 1034.

Produto de reação 3: 1462-1431, 1360, 1273, 1232, 1146, 1084, 1034.

Modelo 4: 1470, 1450, 1425, 1366, 1333, 1270, 1203-1186, 1121-1094, 1036.

Produto de reação 4: 1468, 1450, 1427, 1366, 1333, 1267, 1205-1186, 1119-1094, 1036.

Foram observadas nesta região do espectro, bandas de absorção idênticas para o modelo 1 e seu produto de reação. A banda em 1390 cm^{-1} corresponde à deformação angular de C-H de aldeído.

As bandas em 1466, 1470 e 1450 cm^{-1} foram observadas em todos os compostos e correspondem à deformação axial C=C do anel aromático.

As bandas de absorção observadas entre $1260\text{ e }1000\text{ cm}^{-1}$ consistem nas vibrações de deformação axial de C-O de alcoóis e fenóis. Os fenóis absorvem em $1390\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$ e em $1260\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$; estas bandas resultam aparentemente da interação entre a deformação angular de O-H e a deformação axial de C-O. Os alcoóis e fenóis apresentam vibrações de deformação angular de O-H no plano entre $1420\text{ e }1330\text{ cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000). Todos os compostos avaliados apresentaram essas bandas correspondentes à absorção de fenóis, indicando a preservação do anel aromático e do grupamento OH fenólico.

O **produto de reação 2** mostra uma banda mais larga em relação ao **modelo 2**, em 1290 cm^{-1} , no lugar das duas bandas em $1300\text{ e }1265\text{ cm}^{-1}$ observadas para o modelo 2. Isto

provavelmente é devido à deformação axial de C-O em dímero de ácido carboxílico. A banda entre 1402 e 1390 indica deformação angular de O-H de ácidos carboxílicos.

Segundo dados da literatura, os espectros de ácidos carboxílicos exibem duas bandas, provenientes da deformação axial de C-O e da deformação angular de O-H, entre 1320 e 1210 cm^{-1} e entre 1440 e 1395 cm^{-1} , respectivamente (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

O **produto de reação 3** apresenta duas bandas de absorção referente a ácido carboxílico, em 1273 e 1232 cm^{-1} provavelmente devido à deformação axial de C-O e deformação angular de O-H, respectivamente.

O **produto de reação 4** não apresentou diferenças significativas nesta região, em relação ao **modelo 4**.

As bandas em 1028 e 1034 cm^{-1} observadas nos espectros dos compostos modelos 2, 3, 4 e seus produtos de reação são devido à deformação de C-O em combinação com deformação de C-H aromático. Alcoóis primários α -insaturados apresentam deformação axial de C-O abaixo de 1050 cm^{-1} , como se observa a banda forte em 1034 cm^{-1} no espectro do modelo 3, tendo sua intensidade reduzida no espectro do produto de reação 3, possivelmente devido à ocorrência de oxidação da função álcool.

➤ **Região 4** (1000 a 600 cm^{-1}):

Na região 4 do espectro de infravermelho é possível observar as bandas referentes à deformação C-H fora do plano do anel aromático, que caracterizam o padrão de substituição nos anéis aromáticos (OLIVEIRA, 1988).

Os anéis aromáticos apresentam bandas de absorção, cuja posição exata permite estimar o tipo de substituição da molécula. Em muitos compostos as seguintes bandas fortes são observadas:

- Monossustituídos: duas bandas: 710-690 e 770-730 cm^{-1} ;
- *o*-disubstituídos: 770-735 cm^{-1} ;

- *m*-dissubstituídos: 810-750 cm^{-1} ;

- *p*-dissubstituídos: 860-800 cm^{-1} .

No caso de moléculas muito complicadas aparecem muitas bandas na região 1000-700 cm^{-1} e nestes casos não é possível tirar conclusões a respeito do tipo de substituição (ALLINGER et al., 1978).

As bandas observadas para os compostos avaliados estão descritas a seguir:

Modelo 1: 835, 789, 706, 642, 604.

Produto de reação 1: 835, 789, 698, 642, 604.

Modelo 2: 858, 812, 733, 631.

Produto de reação 2: 866, 822, 783, 731, 633.

Modelo 3: 848, 800, 731, 638.

Produto de reação 3: 940, 852, 800, 750.

Modelo 4: 860, 835, 796, 735, 648, 615.

Produto de reação 4: 860, 835, 800, 731, 648, 615.

O **modelo 1**, que corresponde ao 4-hidróxi-benzaldeído, é um composto 1,4-dissubstituído e apresenta bandas em 835 e 789 cm^{-1} , valores esperados para composto que apresenta apenas pares de hidrogênio adjacentes. O **produto de reação 1** apresentou bandas em frequências semelhantes. As bandas em 706, 642, 604 cm^{-1} correspondem à deformação angular fora do plano das ligações C=C do anel (OLIVEIRA, 1988; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

O **modelo 2**, que corresponde ao 4-hidróxi-3-metóxi benzaldeído e consiste em um composto 1, 2, 4 trissubstituído, apresentou duas bandas (858 e 812 cm^{-1}) como era esperado, uma próximo a 860, referente a um hidrogênio sozinho e outra próximo a 820 cm^{-1} , referente a dois hidrogênios adjacentes (OLIVEIRA, 1988). As bandas em 733 e 631 se referem à deformação angular fora do plano das ligações C=C do anel. O **produto de reação 2**

apresentou bandas em frequências semelhantes ao modelo 2, porém observou-se uma banda adicional em 783 cm^{-1} . Esta banda é observada em compostos monoaromáticos 1,2 e 1,3 dissubstituídos, indicando a presença de três hidrogênios adjacentes; entretanto, não há suporte para explicar esta banda no espectro do **produto de reação 2**, já que a estrutura do modelo original é de um composto 1, 2, 4 trissubstituído.

O **modelo 3** que corresponde ao álcool 4-hidróxi-3-metóxi benzílico também consiste em um composto 1, 2, 4 trissubstituído, apresentou duas bandas (848 e 800 cm^{-1}) como era esperado, a primeira referente a um hidrogênio sozinho e a segunda, a dois hidrogênios adjacentes. O **produto de reação 3** mostrou em seu espectro uma banda adicional em 750 cm^{-1} , uma banda em 940 cm^{-1} que pode ser devido deformação angular fora do plano de O-H em ligação hidrogênio de ácido carboxílico, além das bandas de intensidades semelhantes ao seu modelo original.

O **modelo 4**, correspondente ao 4-hidróxi-3,5-dimetóxi acetofenona, e seu **produto de reação 4** apresentaram hidrogênios isolados, o que foi observado pela banda em 860 cm^{-1} .

5.10.2. Identificação dos Produtos de Reação por Cromatografia Gasosa

Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

A solução contendo a mistura dos modelos de lignina foi injetada no cromatógrafo gasoso equipado com espectrômetro de massa, originando o cromatograma de íon total ilustrado na Figura 56.

Figura 56-Cromatograma de íon total, obtido por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM), dos modelos de lignina antes da reação.

A Tabela 46 apresenta os tempos de retenção, a fórmula molecular e a massa molar dos compostos modelos empregados.

Tabela 46- Dados referentes aos compostos modelos estudados: tempos de retenção, fórmula molecular e a massa molar.

Picos	Compostos Padrão	t_R min	Fórmula	Massa Molar (g mol^{-1})
1	4-hidróxi benzaldeído	4,958	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	122
2	4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído (vanilina)	5,492	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	152
3	álcool 4-hidróxi-3-metóxi benzilílico	6,000	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$	154
4	4-hidróxi-3,5-dimetóxi-acetofenona	9,083	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$	196

Cada composto modelo, bem como cada produto de reação foi analisado individualmente por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa e os resultados são apresentados a seguir.

MODELO 1:**4-hidróxi-benzaldeído**

A Figura 57 apresenta os cromatogramas obtidos para o **modelo 1** (4-hidróxi-benzaldeído) e seu **produto de reação 1**. Observou-se apenas um pico no cromatograma do modelo 1, em tempo de retenção igual a 4,958 minutos, enquanto o produto de reação 1 apresentou dois picos, indicando a formação de outra substância. O primeiro pico foi observado em 4,933 minutos, correspondendo ao composto original (modelo 1) e o outro pico em 5,592 minutos, correspondendo a um produto de reação.

O espectro de massa para ambos os compostos eluídos nos tempos 4,958 e 4,933 minutos é idêntico, confirmando se tratar do mesmo composto (4-hidróxi-benzaldeído). Já para o composto eluído em 5,592 minutos, o espectro de massa obtido foi diferente, conforme apresenta a Figura 58.

Figura 57-Cromatogramas de íon total (CG-EM) do composto 4-hidróxi-benzaldeído antes e após a reação.

Figura 58-Espectros de massa: (a) **modelo 1** (4-hidróxi-benzaldeído); (b) seu **produto de reação 1**.

Analisando-se o espectro de massa do **modelo 1** apresentado na Figura 58 (a), foram observados os seguintes fragmentos de massa m/z e suas respectivas intensidades relativas: 124 (0,63), 123 (7,4), 122 (87,9), 121 (100), 94 (4,8), 93 (44,1), 74 (2,1), 66 (5,5), 65 (34,6), 63 (7,1), 53 (3,8), 50 (3,7). Além desses fragmentos, o espectro de massa do **modelo 1** apresentou alguns sinais de baixa intensidade, indicando presença de impureza no composto padrão, tais como: 138 (0,04), 147 (0,004), 154 (0,01) e 165 (0,002).

O íon molecular para o modelo 1 (M^{+}) corresponde à razão m/z 122; os picos dos isótopos $M+1$ e $M+2$ correspondem às razões m/z de 123 e 124, sendo que o $M+1$ tem aproximadamente 8% da intensidade do pico do íon molecular, enquanto que o $M+2$ possui 0,7%.

A contribuição isotópica auxilia na determinação do íon molecular de compostos desconhecidos. Para confirmar se um determinado pico consiste no íon molecular, calcularam-se as porcentagens dos picos dos isótopos $M+1$ e $M+2$ em relação ao pico do íon molecular e compararam-se tais valores encontrados experimentalmente, com valores teóricos aproximados.

Como os compostos-modelo apresentaram em sua composição apenas carbono, hidrogênio e oxigênio, as intensidades aproximadas esperadas teoricamente para os picos $M+1$ e $M+2$ foram calculadas para todos os compostos avaliados seguindo a Equação (33), tendo sido desprezada a parcela relativa ao nitrogênio e, a Equação (34) (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000):

$$\%(M+1) \approx (1,1 \times n^{\circ} \text{ de átomos de carbono}) + (0,36 \times n^{\circ} \text{ de átomos de nitrogênio}) \quad \text{Equação (33)}$$

$$\%(M+2) \approx [(1,1 \times n^{\circ} \text{ de átomos de carbono})^2/200] + (0,20 \times n^{\circ} \text{ de átomos de oxigênio}) \quad \text{Equação (34)}$$

Como o modelo 1 possui a fórmula molecular $C_7H_6O_2$, as intensidades esperadas para os picos de $M+1$ e $M+2$ são 7,7% e 0,7%, respectivamente, cujos valores estão próximos dos experimentais, confirmando que o íon molecular é realmente m/z 122.

Os esquemas de fragmentação para o **modelo 1** (4-hidróxi-benzaldeído) e para o **produto de reação 1** estão ilustrados na Figura 59, sendo desenvolvidos com base em dados apresentados na literatura (BUDZIKIEWICZ; DJERASSI; WILLIAMS, 1967; GOTTLIEB, 1968; RIBEIRO, 1990).

Analisando-se o esquema de fragmentação para o **modelo 1**, observou-se perda de hidrogênio do aldeído, levando ao fragmento iônico M-1 (m/z 121), o qual corresponde ao pico base com 100% da abundância relativa. O íon molecular do composto 4-hidróxi-benzaldeído aparece em m/z 122, com intensidade de 87,9% em relação ao pico base. A espécie M-1 expele monóxido de carbono, gerando $C_6H_5O^+$, com razão m/z de 93, o qual se decompõe posteriormente no íon ciclopentadienila (m/z 65), pela eliminação de CO.

Analisando-se o espectro de massa do **produto de reação 1** apresentado na Figura 58 (b), foram observados os seguintes fragmentos de massa m/z e suas respectivas intensidades relativas: 168 (2,8), 140 (0,07), 139 (0,98), 138 (9,5), 137 (100), 136 (5,4), 122 (5,9), 121 (17,4), 108 (2,2), 107 (3,5), 93 (4,5), 91 (5,3), 81 (2,7), 75 (3,9), 65 (6,0), 53 (1,0), 50 (0,7).

O espectro de massa para o produto 1 mostra um fragmento de massa com m/z 168 e outro com m/z 137, o qual corresponde ao pico base, com 100% da abundância relativa. Considerando que o íon molecular seja M^{++} com m/z 168, este perde um fragmento com m/z 31 para gerar o pico base em m/z 137. O fragmento possível que corresponderia à m/z 31 é CH_3O . Como o composto original não possui metoxila, este caminho foi desconsiderado, como justificado abaixo.

Unindo-se estes dados do espectro de massa com as informações obtidas pela análise no infravermelho, foi possível inferir que houve formação de grupo ácido carboxílico, pela oxidação da função aldeído. Este fato pode ser comprovado pelo fragmento de massa m/z 137, o qual possui fórmula molecular $C_7H_5O_3$, indicando a possibilidade de se tratar do

composto ácido 4-hidróxi-benzóico (m/z 138), após perda de um átomo de hidrogênio. Segundo Allinger e colaboradores (1978), os hidroperóxidos orgânicos são compostos extremamente reativos e a ligação oxigênio-oxigênio quebra-se facilmente por homólise, formando radical hidroxila, capaz de provocar a oxidação das cadeias laterais de compostos aromáticos, gerando ácidos carboxílicos (ArCOOH).

Como o meio reacional é oxidante e os reagentes utilizados (H_2O_2 , CO_2 e H_2O) não possuem grupamentos alquila, torna-se inviável cogitar a introdução de uma metoxila no anel aromático para gerar o composto com m/z 168. O que seria viável de ocorrer é a introdução de hidroxila no anel, a partir de reações com o íon hidroxônio (HO^+), gerado pela decomposição do peróxido de hidrogênio. Mas para a massa aumentar de 138 para 168, deveria ocorrer adição de duas hidroxilas no anel uma na posição 2 e outra na posição 6 e ainda liberação de dois átomos de hidrogênio.

Diante da dificuldade em sugerir uma estrutura plausível que corresponda à razão m/z de 168, optou-se em apresentar um esquema de fragmentação a partir da razão m/z de 138, já que os dados adquiridos fornecem suporte para justificar a formação de ácido carboxílico, uma vez que também foi verificado na literatura que o benzaldeído pode reagir com um peroxiácido, originando ácido benzóico. Além disso, o fragmento de massa 168 parece consistir em impureza do composto, já que o modelo 1 original também apresentou picos de impurezas.

Como será possível notar adiante, os produtos de reação 2 e 3 apresentaram fragmentos de massa semelhantes ao produto de reação 1, indicando a ocorrência do mesmo tipo de reação nos três compostos. Seria interessante utilizar técnicas analíticas adicionais para obter informações completas e precisas sobre a estrutura dos compostos formados, como por exemplo, ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de ^{13}C .

O esquema de fragmentação para o produto de reação 1 está ilustrado na Figura 59, considerando que o produto formado pela reação de oxidação do grupo aldeído do modelo 4-hidróxi-benzaldeído, utilizando o sistema $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$, corresponde ao ácido 4-hidróxi-benzóico, com íon molecular em m/z 138. A porcentagem do isótopo $M+1$ observada no espectro foi 10,3% da abundância relativa ao íon molecular e 0,7% da abundância para o isótopo $M+2$. As porcentagens esperadas calculadas são 7,7 e 0,9% para $M+1$ e $M+2$, respectivamente. Os picos dos isótopos podem ser mais intensos que os valores calculados devido às interações íon-molécula que variam com a concentração da amostra ou com a classe do composto envolvido (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

A fragmentação do produto de reação 1 (Figura 59) se inicia com eliminação de radical hidrogênio do grupamento ácido, gerando o íon $C_7H_5O_3^+$, com m/z 137, correspondendo ao pico base com 100% de abundância relativa, o qual se fragmenta eliminando radical oxigênio e originando o íon $C_7H_5O_2^+$, com m/z 121. Observa-se também a perda de CO_2 para produção do fragmento com m/z 93, além da perda de formaldeído, gerando o fragmento com m/z 107. As próximas fragmentações ocorrem com eliminação sucessiva de monóxido de carbono até gerar o íon ciclopentadienila (m/z 65).

Figura 59-Esquema de fragmentação para o **modelo 1** (4-hidróxi benzaldeído) e para o **produto de reação 1** (ácido 4-hidróxi benzóico).

MODELO 2:**4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído**

A Figura 60 apresenta os cromatogramas do composto 4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído (vanilina) antes e após a reação.

A partir da Figura 60 observou-se a presença de dois picos no cromatograma referente ao produto de reação do composto 4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído (vanilina), indicando a possível formação de outra substância.

O espectro de massa para ambos os compostos eluídos nos tempos 5,492 e 5,483 minutos é idêntico, confirmando se tratar do mesmo composto (4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído). Para o composto eluído em 6,617 minutos, o espectro de massa obtido foi diferente, conforme apresenta a Figura 61.

Figura 60-Cromatogramas de íon total (CG-EM) do composto 4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído antes e após a reação.

Figura 61-Espectros de massa: (a) **modelo 2** (4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído) e (b) seu **produto de reação 2**.

Analisando-se o espectro de massa do **modelo 2** apresentado na Figura 61 (a), foram observados os seguintes fragmentos de massa m/z e suas respectivas intensidades relativas: 168 (3,9), 156 (0,06), 155 (0,08), 154 (1,0), 153 (9,3), 152 (97,5), 151 (100), 137 (16,1), 123 (27,3), 109 (19,0), 108 (8,2), 93 (5,4), 81 (21,7), 65 (10,5), 63 (5,1), 53 (11,4), 50 (4,5).

O esquema de fragmentação para o modelo 2 e seu produto de reação 2 está apresentado na Figura 62. O espectro de massa para o modelo 2 apresenta um fragmento de massa em m/z 168, correspondendo à impureza presente na amostra original. O íon molecular encontra-se em m/z 152 ($C_8H_8O_3^+$), o qual perde um átomo de hidrogênio, gerando o pico base em m/z 151 ($C_8H_7O_3^+$), com 100% da abundância relativa. Os picos em $M+1$ e $M+2$ correspondem a m/z 153 e 154, os quais possuem 9,5 e 1,0 %, respectivamente, da intensidade do pico do íon molecular. As intensidades aproximadas esperadas são 8,8 e 1,0 para $M+1$ e $M+2$, respectivamente. O fragmento em m/z 151 perde monóxido de carbono, gerando o pico em m/z 123 ($C_7H_7O_2^+$), expelindo em seguida, formaldeído e posteriormente, monóxido de carbono, gerando o fragmento em m/z 65 ($C_5H_5^+$) (BUDZIKIEWICZ; DJERASSI; WILLIAMS, 1967; GOTTLIEB, 1968; RIBEIRO, 1990).

Analisando-se o espectro de massa do **produto de reação 2** apresentado na Figura 61 (b), foram observados os seguintes fragmentos de massa m/z e suas respectivas intensidades relativas: 198 (9,31), 170 (0,09), 169 (1,28), 168 (10,0), 167 (100), 152 (27,6), 151 (19,2), 137 (3,4), 123 (3,2), 109 (3,4), 107 (4,6), 95 (2,1), 93 (0,8), 79 (4,3), 75 (5,0), 65 (2,4), 53 (2,1).

Observou-se a presença de um fragmento em m/z 198, possivelmente devido à presença de impureza no composto modelo original. O íon molecular corresponde à razão m/z 168, com $M+1$ e $M+2$ iguais a 12,8 e 0,9 %, respectivamente, da abundância relativa do íon molecular. As porcentagens esperadas para $M+1$ e $M+2$ são 8,8 e 1,2%, respectivamente. A variação observada nas porcentagens observadas no espectro em relação às porcentagens

esperadas é possível ocorrer, segundo Silverstein e Webster (2000) devido às interações íon-molécula que variam com a concentração da amostra ou com a classe do composto envolvido.

Considerando-se que o modelo 4-hidróxi-3-metóxi benzaldeído também tenha sofrido reação de oxidação do grupamento aldeído a ácido carboxílico, o composto formado deve corresponder ao ácido 4-hidróxi-3-metóxi benzoico, uma vez que a massa molecular do produto teve aumento de 16 unidades de massa atômica, em relação ao composto original.

Conforme ilustra a Figura 62, a fragmentação do íon molecular para o produto de reação 2 se inicia com eliminação de radical hidrogênio, gerando o pico base em m/z 167, com perda de radical oxigênio e sucessivas perdas de monóxido de carbono e formaldeído até originar o íon ciclopentadienila, com m/z 65 (BUDZIKIEWICZ; DJERASSI; WILLIAMS, 1967; GOTTLIEB, 1968; RIBEIRO, 1990).

Figura 62-Esquema de fragmentação para o **modelo 2** (4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído) e para o **produto de reação 2** (ácido 4-hidróxi-3-metóxi-benzoico).

MODELO 3:**Álcool 4-hidróxi-3-metóxi benzílico**

A Figura 63 apresenta os cromatogramas do **modelo 3** (álcool 4-hidróxi-3-metóxi benzílico) e o **produto de reação 3**. Observou-se que os picos em 5,417 e 5,400 minutos correspondem ao mesmo composto, consistindo em impureza contida no modelo-padrão 3, o que pode ser verificado no espectro de massa deste composto ilustrado na Figura 64.

Figura 63-Cromatogramas de íon total (CG-EM) do composto álcool 4-hidróxi-3-metóxi-benzílico antes e após a reação.

Figura 64-Espectro de massa da impureza observada no modelo 3.

O espectro de massa para os compostos eluídos nos tempos 6,000 e 5,967 minutos é idêntico, confirmando se tratar do mesmo composto (álcool 4-hidróxi-3-metóxi benzílico), conforme mostra a Figura 65 (a). Para o composto eluído em 6,592 minutos, o espectro de massa obtido foi diferente, conforme apresenta a Figura 65 (b), indicando a formação de outra substância.

Analizando-se o espectro de massa do **modelo 3** apresentado na Figura 65 (a), foram observados os seguintes fragmentos de massa m/z e suas respectivas intensidades relativas (int. rel.): 168 (0,1), 156 (1,0), 155 (8,9), 154 (100), 153 (15,5), 152 (6,0), 151 (7,9), 137 (45,3), 136 (24,7), 125 (41,6), 122 (41,3), 121 (56,8), 107 (19,8), 93 (77,8), 77 (16,6), 65 (62,0), 55 (14,4), 53 (13,2), 50 (5,8). Notou-se que o pico em m/z 168 corresponde à impureza contida no modelo.

A Figura 66 ilustra o esquema de fragmentação sugerido para o modelo 3, correspondente ao álcool 4-hidróxi-3-metóxi benzílico. Este composto exibiu um forte pico do íon molecular, consistindo também no pico-base, em m/z 154 ($C_8H_{10}O_3^+$), o qual perde radical hidroxila, gerando o pico em m/z 137 ($C_8H_9O_2^+$). Posteriormente, há eliminação de formaldeído (CH_2O) e formação de íon tropílio oxigenado ($C_7H_7O^+$) em m/z 107, cujo anel se contrai, com eliminação sucessiva de $CH_2^{\bullet}$ e de CO para formar o íon ciclopentadienila ($C_5H_5^+$) (BUDZIKIEWICZ; DJERASSI; WILLIAMS, 1967; GOTTLIEB, 1968; RIBEIRO, 1990).

Os picos em $M+1$ e $M+2$ correspondem a m/z 155 e 156, os quais possuem 8,9 e 1,0 %, respectivamente, da intensidade do pico do íon molecular. As intensidades aproximadas esperadas são 8,8 e 1,0 para $M+1$ e $M+2$, respectivamente.

Figura 65-Espectros de massa: (a) **modelo 3** (álcool 4-hidróxi-3-metóxi-benzílico) e (b) seu **produto de reação 3**.

Analisando-se o espectro de massa do **produto de reação 3** apresentado na Figura 65 (b), foram observados os seguintes fragmentos de massa m/z e suas respectivas intensidades relativas: 198 (8,8), 170 (0,1), 169 (1,4), 168 (10,2), 167 (100), 152 (32,1), 151 (23,5), 137 (4,2), 123 (4,8), 109 (4,7), 107 (6,0), 95 (2,7), 93 (1,3), 79 (5,6), 75 (5,4), 65 (3,4), 53 (2,8). O pico em m/z 198 é possivelmente devido à impureza presente no composto original.

O isótopo $M+1$ foi identificado em m/z 169 e o $M+2$ em m/z 170, com 13,7 e 1,0% da abundância relativa ao pico do íon molecular, respectivamente. O íon molecular corresponde ao pico em m/z 168 ($C_8H_8O_4^{+*}$). O esquema de fragmentação (Figura 66) é similar ao produto de reação 2, iniciando com perda de radical hidrogênio, seguindo com sucessivas perdas de radical oxigênio, de monóxido de carbono e formaldeído, até gerar o íon ciclopentadienila ($C_5H_5^+$), com m/z 65. Assim, o produto de reação foi formado pela oxidação do grupamento alcoólico, levando a ácido carboxílico.

Figura 66-Esquema de fragmentação para o **modelo 3** (álcool 4-hidróxi-3-metóxi-benzílico) e para o **produto de reação 3** (ácido 4-hidróxi-3-metóxi-benzóico).

MODELO 4 : 4-hidróxi-3,5-dimetóxi acetofenona

A Figura 67 apresenta os cromatogramas do composto 4-hidróxi-3,5-dimetóxi-acetofenona antes da reação e após a reação.

Figura 67-Cromatogramas de íon total (CG-EM) do composto 4-hidróxi-3,5-dimetóxi acetofenona antes e após a reação.

O espectro de massa para os compostos eluídos nos tempos 9,083 e 9,108 minutos é idêntico, confirmando se tratar do mesmo composto (4-hidróxi-3,5-dimetóxi acetofenona), como se observa na Figura 68 (a). Observou-se que o composto eluído em 9,467 minutos consiste em uma nova substância formada, conforme apresenta a Figura 68 (b).

Figura 68-Espectros de massa: (a) **modelo 4** (4-hidróxi-3,5-dimetóxi-acetofenona) e (b) seu **produto de reação 4**.

Analizando-se o espectro de massa do **modelo 4** apresentado na Figura 68 (a), foram observados os seguintes fragmentos de massa m/z e suas respectivas intensidades relativas (int. rel.): 198 (0,8), 197 (6,0), 196 (51,4), 182 (10,0), 181 (100), 167 (1,0), 153 (28,1), 138 (7,7), 123 (8,6), 110 (6,8), 108 (7,6), 93 (9,1), 85 (5,4), 82 (5,1), 79 (5,3), 77 (5,0), 67 (9,5), 65 (12,5), 53 (5,7), 50 (3,7).

O espectro de massa para o modelo 4 exibe íon molecular em m/z 196 ($C_{10}H_{12}O_4^{++}$), o qual perde metila, gerando o pico base em m/z 181 ($C_9H_9O_4^+$), como se observa na Figura 69. Alquil-aril cetonas, como ocorre em acetofenona, apresentam picos metaestáveis por sucessivas perdas de radical metila (típica clivagem alfa de cetonas), monóxido de carbono, seguida de duas etapas de clivagem de metoxila, com liberação de formaldeído, formando os íons $C_7H_7O_2^+$ e $C_6H_5O^+$, respectivamente. Por fim, há formação de ciclopentadienila, por eliminação de monóxido de carbono.

Os picos em $M+1$ e $M+2$ correspondem a m/z 197 e 198, os quais possuem 11,7 e 1,6 %, respectivamente, da intensidade do pico do íon molecular. As intensidades aproximadas esperadas são 11 e 1,4 para $M+1$ e $M+2$, respectivamente.

Analizando-se o espectro de massa do **produto de reação 4** apresentado na Figura 68 (b), foram observados os seguintes fragmentos de massa m/z e suas respectivas intensidades relativas (int. rel.): 214 (1,6), 213 (11,1), 212 (100), 198 (9,2), 197 (94,0), 196 (5,8), 179 (21,0), 169 (13,4), 164 (18,6), 153 (5,1), 151 (13,1), 141 (10,1), 137 (4,5), 123 (9,6), 113 (9,7), 109 (6,7), 108 (6,1), 107 (1,6), 95 (9,8), 93 (3,1), 81 (7,2), 69 (9,7), 65 (4,1), 53 (8,9).

O íon molecular foi observado em m/z 212 ($C_{10}H_{12}O_5^{++}$), indicando a introdução de um oxigênio na estrutura do composto modelo original, pois a massa molar teve acréscimo de 16 unidades de massa atômica. Os isótopos $M+1$ e $M+2$ foram observados em m/z 213 e 214, com 11,1 e 1,6%, respectivamente, da abundância relativa ao pico do íon molecular. O

espectro de fragmentação do composto formado mostra fragmentos que levam à estrutura de um éster, indicada no esquema de fragmentação do produto 4 (acetato de 4-hidróxi-3,5-dimetóxi-1-fenila) apresentado na Figura 69.

A fragmentação do produto 4 se inicia com eliminação de radical metila, gerando o íon $C_9H_9O_5^+$ (m/z 197), o qual perde dióxido de carbono, dando origem ao íon $C_8H_9O_3^+$ (m/z 153). Em sequência, há eliminação de formaldeído, gerando o fragmento com m/z 123, o qual pode perder tanto formaldeído, originando $C_6H_5O^+$ (m/z 93), quanto dióxido de carbono, originando $C_6H_7O^+$ (m/z 95) e posteriormente, há formação do íon ciclopentadienila ($C_5H_5^+$ (m/z 65)).

Modelo 4:

4-hidróxi-3,5-dimetóxi acetofenona

Figura 69-Esquema de fragmentação para o **modelo 4** (4-hidróxi-3,5-dimetóxi-acetofenona) e seu **produto de reação 4** (acetato de 4-hidróxi-3,5-dimetóxi-1-fenila).

Como o modelo 4 possui uma função cetona, é possível que tenha ocorrido uma oxidação de Baeyer-Villiger de cetonas, a partir de um peroxiácido (ácido peróxicarbônico), conforme ilustra a Figura 70. O mecanismo desta reação tem início com a remoção de um

próton do peroxiácido, pelo reagente carbonilado (I); em seguida, o peroxiácido ataca o reagente carbonilado protonado (II); um próton é removido do íon oxônio (III); o grupo carbonila do peroxiácido neste intermediário é protonado, preparando a parte do HOCO_2H , que se tornará o grupo retirante (IV); finalmente, um próton é removido, resultando em um produto éster (V) (SOLOMONS; FRYHLE, 2006).

Figura 70-Mecanismo de reação proposto para a oxidação de Baeyer-Villiger de cetonas, em presença de ácido peróxicarbônico (SOLOMONS; FRYHLE, 2006).

5.10.3. Conclusão Parcial

O estudo utilizando modelos de ligninas serviu de base para compreender os tipos de reações envolvidas no branqueamento da polpa CTMP empregando o sistema $P_{(SC/CO_2)}$. Observou-se que as reações ocorreram na cadeia lateral dos compostos modelos, tendo sido formado grupamento de ácido carboxílico, pela oxidação dos grupos aldeído e alcoólico. Houve também oxidação da função cetona da cadeia lateral, gerando estrutura em éster. Estes resultados indicaram possível formação de peroxiácido, ao submeter o reagente peróxido de hidrogênio aquoso na presença de dióxido de carbono em condições sub/supercríticas.

Esta afirmação é justificada pela evidência de ocorrência da reação de oxidação de Baeyer-Villiger de cetonas e da reação de oxidação de benzaldeído por peroxiácido, formando ácido benzóico. Contudo, é importante destacar que os compostos-modelo empregados não representam bem a estrutura da lignina *in situ*, uma vez que tais compostos não apresentam cadeia lateral propânica, consistindo em fragmentos de ligninas já em estágio de degradação. Apesar deste fato, foi possível abstrair informações a respeito das reações envolvidas, permitindo concluir que houve ocorrência de reações de oxidação.

Devido ao elevado teor de lignina na CTMP, as modificações causadas em sua estrutura foram de pequena extensão. Assim, o uso de ácido peroxicarbônico seria mais bem empregado como agente de deslignificação, em amostras de polpas contendo lignina já modificada, onde se objetiva remoção total da lignina. Como exemplo, cita-se o trabalho desenvolvido no mestrado, onde se empregou o sistema ($P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$) utilizando amostra de polpa Kraft pré-branqueada com oxigênio; os resultados revelaram cerca de 60% de deslignificação empregando 80°C, 60 minutos, 10% de consistência e 74 bar de pressão (FRANCISCO et al., 2004; FRANCISCO, 2005).

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como principal objetivo estudar o comportamento da polpa CTMP quando esta é submetida a reações com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de dióxido de carbono (CO_2) líquido ou em condições sub/supercríticas. Dentre outras características, estas condições experimentais levam à redução no volume de efluentes gerados, devido à volatilização do CO_2 ao final da reação. Para tanto, foram realizados vários estudos de branqueamento tanto em reator de fluido supercrítico, envolvendo o uso de dióxido de carbono e de nitrogênio, quanto empregando processo convencional em banho termostaticado. Com os dados obtidos foi possível realizar estudos estatísticos e assim gerar modelos matemáticos que se ajustassem aos dados, facilitando a visualização dos efeitos dos fatores sobre as variáveis de resposta estudadas.

Em virtude dos melhores resultados obtidos para o Sistema $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-ácido})}$, verificou-se que as condições mais adequadas a este tipo de branqueamento foram: 16% de peróxido de hidrogênio, 180 minutos, 20% de consistência, 70°C e 73 bar (ensaio 11), obtendo-se valor de alvura igual a aproximadamente 60°GE. Nestas condições, o material celulósico, em geral, não apresentou degradação acentuada, mesmo considerando as condições de elevadas pressões e concentrações de peróxido de hidrogênio. Por outro lado, o método convencional permitiu a obtenção de alvuras mais elevadas (aproximadamente 80°GE), com o emprego de menor quantidade de H_2O_2 (9%), sendo utilizada média consistência (15%). Assim, observou-se que o método de branqueamento convencional, desenvolvido em meio alcalino, possibilitou a obtenção de alvuras mais elevadas em relação ao método realizado em condições sub/supercríticas.

Apesar disso, o branqueamento empregando o sistema $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$ revelou resultados interessantes, tendo gerado acréscimo no valor de alvura da polpa, causando mínima degradação das fibras e utilizando um volume de água reduzido, o que levou à menor produção de efluentes líquidos.

As análises das ligninas extraídas das polpas branqueadas permitiram inferir que o branqueamento $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$ pode provocar clivagem das ligações β -O-4 e das ligações da cadeia lateral propânica (C_β - C_γ e C_α - C_β), com oxidação de grupamentos alcoólicos a grupos aldeído e ácido carboxílico. Essas reações de oxidação podem ser explicadas pela presença de radicais hidroxila, gerados a partir da degradação do peróxido de hidrogênio em meio ácido. Além desses radicais, podem ainda estar presentes no meio reacional, espécies químicas denominadas peroxiácido; no caso específico, essas espécies correspondem ao ácido peroxicarbônico, formado pela reação entre H_2O_2 e CO_2 .

Os estudos empregando modelos de lignina apresentaram resultados capazes de fornecer suporte para confirmar a formação de peroxiácido. Esta confirmação foi possível devido à análise do espectro de massa do produto formado a partir da oxidação em éster do composto 4-hidróxi-3,5-dimetóxi acetofenona. Os resultados indicaram ocorrência da oxidação de Baeyer-Villiger de cetonas em éster, que ocorre na presença de peroxiácidos.

Sendo assim, foi possível concluir que o sistema $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$ pode gerar, além de íons hidroxônio (HO^+) e radicais hidroxila ($OH^\bullet$), produção de espécies químicas, correspondentes aos peroxiácidos, tais como o ácido peroxicarbônico (H_2CO_4).

Observou-se que estas possíveis espécies químicas (HO^+ , $OH^\bullet$, H_2CO_4) atuaram na lignina presente na polpa CTMP rompendo ligações da cadeia lateral, com posterior oxidação de grupos funcionais (cetonas, alcoóis e aldeídos), em maior extensão do que as reações de epoxidação, as quais interrompem a conjugação das ligações duplas, responsáveis pela absorção na região do espectro visível. Isto pode justificar a obtenção de menor alvura para as

polpas branqueadas pelo sistema $P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$, em relação ao sistema de branqueamento convencional, o qual utiliza meio alcalino, proporcionando a formação das espécies HOO^- ; tais espécies atuam interrompendo as duplas ligações, com formação de intermediários epóxidos, os quais participam de processos de rompimento de ligações carbono-carbono.

Foi possível notar semelhança nos espectros de infravermelho e na distribuição de massa molar para as ligninas branqueadas tanto pelo método convencional (meio alcalino), quanto pelo método em meio ácido ($P_{(SC/CO_2\text{-ácido})}$). A estrutura da macromolécula de lignina apresentou-se modificada após cada branqueamento, exibindo distribuição de massa molar mais heterogênea, ou seja, contendo fragmentos de tamanhos diferentes. Essa semelhança pode ser explicada porque ambos os tratamentos químicos foram realizados com H_2O_2 , tendo presença de radicais hidroxila, podendo causar diversos tipos de reações semelhantes, tais como abertura oxidativa do anel, clivagem de ligações β -aryl éter, epoxidação de estruturas olefinicas, dentre outras.

Como a polpa CTMP possui elevado teor de lignina, sendo este praticamente o mesmo existente na madeira, as modificações causadas na estrutura da lignina pela possível presença de ácido peroxicarbônico foram de pequena extensão, devido à natureza química da lignina. Ou seja, este tipo de reagente seria mais bem empregado como agente de deslignificação, em amostras de polpas contendo lignina já modificada, como no caso de polpa Kraft, onde se objetiva remoção total de lignina.

Com base nos estudos realizados empregando o método convencional em banho termostatizado, concluiu-se que a alcalinidade da reação é um fator determinante no branqueamento de pastas CTMP com peróxido de hidrogênio. Assim, o pH da reação deve ser controlado levando em consideração a contribuição alcalina tanto do silicato quanto do hidróxido de sódio.

As condições experimentais que apresentaram maior eficiência, considerando o branqueamento convencional com peróxido de hidrogênio em meio alcalino, foram realizadas empregando a polpa previamente tratada com agente quelante, conforme os seguintes dados:

- 9,0% de H₂O₂, 1,2% de silicato de sódio, 1,5% de hidróxido de sódio, 0,15% de sulfato de magnésio, a 70°C e 120 minutos, obtendo alvura de 80,2°GE.

O método utilizando o sistema P_(SC/N₂-alcalino) apresentou valores de alvuras (79°GE) comparáveis ao método convencional. Sendo assim, os resultados indicaram que a presença da pressão (empregando N₂ a 150 bar) no branqueamento alcalino de polpa CTMP com peróxido de hidrogênio pouco influenciou nas propriedades da polpa, tendo proporcionado, em geral, degradação da macromolécula de lignina em fragmentos menores e pequena redução no teor de lignina total.

A substituição do fluido CO₂ por N₂, realizada para avaliar o efeito da pressão sobre o branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio ácido, praticamente não causou influência sobre as propriedades do material fibroso, tendo sido observado apenas leve redução (~2%) no teor de lignina total ao se aumentar a pressão de 73 para 150 bar.

Diante dos resultados em relação às propriedades da polpa, notou-se comportamento semelhante tanto utilizando CO₂ quanto N₂. Ainda assim, não se pode afirmar ao certo que o CO₂ não tenha participado da reação com H₂O₂, pois os resultados com modelos de lignina indicaram possibilidade de formação de peroxiácido, considerando a ocorrência da oxidação de Baeyer-Villiger. Entretanto, para afirmar com maior precisão que realmente houve formação de peroxiácido, seria interessante realizar análises complementares. Desta forma, os estudos realizados forneceram suporte para confirmar a ocorrência de oxidação.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em geral, todos os objetivos propostos para esta tese foram concretizados, tendo surgido algumas idéias para trabalhos posteriores que possam complementar os resultados aqui discutidos:

- ✓ Como sugestão para se obter conclusões mais precisas, seria interessante realizar reações com modelos de lignina (monômeros e dímeros, contendo cadeia lateral propânica) substituindo o fluido CO_2 por N_2 , como foi feito com a polpa e assim, realizar análises do produto de reação empregando diversas técnicas, tais como: infravermelho, cromatografia de permeação em gel, ressonância magnética nuclear de ^1H e de ^{13}C e cromatografia gasosa acoplada com espectroscopia de massa;
- ✓ Utilizar ácido peracético no branqueamento de polpa CTMP e comparar com os resultados obtidos pelo o sistema $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-ácido})}$;
- ✓ Realizar o branqueamento da polpa CTMP empregando o sistema $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-ácido})}$ em temperaturas entre 80 e 90°C e pressão de 150 bar, a fim de verificar a ocorrência de deslignificação e em seguida, realizar um segundo estágio empregando peróxido de hidrogênio em meio alcalino para avaliar o aumento da alvura;
- ✓ Realizar um estágio de pré-branqueamento de polpa Kraft marrom, empregando o sistema $\text{P}_{(\text{SC}/\text{CO}_2\text{-ácido})}$ em temperaturas entre 80 e 90°C e pressão entre 73 e 150 bar, a fim de verificar a ocorrência de deslignificação e em seguida comparar com o estágio de pré-branqueamento com oxigênio (Pré- O_2);
- ✓ Substituir o reagente peróxido de hidrogênio por ditionito de sódio no branqueamento de polpas de alto rendimento empregando meio ácido na presença de CO_2 em condições sub/supercríticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAD, S.; SAAKE, B.; PULS, J.; PARAJO, J. C. Totally chlorine free bleaching of *Eucalyptus globulus* dissolving pulps delignified with peroxyformic acid and formic acid. **Holzforschung**, v. 56, p. 60-66, 2002.

ACID-insoluble lignin in wood and pulp T222 om-98. In: TAPPI test method 1999. Atlanta: TAPPI PRESS, 1999. v. 1.

ACID-soluble lignin in wood and pulp UM 250. In: TAPPI test method 1985. Atlanta: TAPPI PRESS, 1985. v. 1.

ALENCAR, G. S. B.; BARRICHELO, L. E. G.; SILVA JÚNIOR, F. G. Qualidade da Madeira de híbrido de *E. grandis* x *E. urophylla* e seleção precoce. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 35., 2002, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2002. p. 1-6.

ALLINGER, L. N.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química Orgânica**. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1978. 961p.

ALMEIDA, Fábio Sérgio de. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Sólids® para madeiras de Eucalipto**. 2003. 115 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

ALMEIDA, D. M.; SEVRINI, G. I.; LEODORO, L. M.; FAEZ, M. S.; SOTO, M. R.; KANECO, S. Y. Tratamento mecânico de fibra curta de eucalipto utilizando discos de refino com maior comprimento efetivo de corte. . In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 38., 2005, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2005. p. 1-11.

ASH in wood, pulp, paper and paperboard (combustion at 525°C) T 211 om-97. In: TAPPI test method 1999. Atlanta: TAPPI PRESS, 1999. v. 1.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. **Tecnologias de aplicação de gás carbônico e carbonato de cálcio precipitado (PCC) para a indústria de papel**. São Paulo. International Paper, 1994. 14p.

ASSUMPÇÃO, R. M. V.; PINHO, M. R. R.; CAHEN, R.; PHILIPP, P. Polpação química. In: CELULOSE e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2.ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. v. 1, p. 169-319.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química analítica quantitativa elementar**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. 308 p.

BALOGH, Débora Terezia. **Efeito de variáveis do processo na deslignificação organossolve de *Eucalyptus grandis***. 1993. 110 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

- BARRICHELO, L. E. G.; FOELKEL, C. E. B. Produção de celulose sulfato a partir de misturas de madeira de *Eucalyptus saligna* com pequenas proporções de cavacos de *Bambusa vulgaris* VAR. vitatta. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, n. 10, p. 93-99, 1975.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2003. 401 p.
- BAUMHARDT NETO, R. Raios X. In: TÉCNICAS de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 2007. p. 41-60.
- BELLMER, G. Branqueamento moderno de pasta mecânica. In: CONVENÇÃO ANUAL – “SEMANA DO PAPEL”, 1., 1968, Niefern. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1968. p. 1-12.
- BEYER, M.; FISCHER, K.; SÜSS, H.-U. Brightness stabilization of bleached high-yield pulps by novel sulfur-containing inhibitors. **Holzforschung**, v. 60, p. 223-230, 2006.
- BRASIL, M. A. M.; FOELKEL, C. E. B.; BARRICHELO, L. E. G.; HIGA, A. R. Variação das características e das propriedades físico-mecânicas com refinação da celulose sulfato de madeira de *Eucalyptus saligna* Smith. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, n. 5, p. 33-45, 1972.
- BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 819-829, 2001.
- BRIGHTNESS of pulp, paper, and paperboard (directional reflectance at 457 nm) T 452 om-98. In: TAPPI test method 1999. Atlanta: TAPPI PRESS, 1999. v. 1.
- BROWNING, B. L. **Methods of Wood Chemistry**. New York: Interscience Publishers, 1967. v. 2, p. 385-823.
- BUDZIKIEWICZ, H.; DJERASSI, C.; WILLIAMS, D. H. **Mass spectrometry of organic compounds**. San Francisco: Holden-Day, 1967. 690 p.
- BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da Madeira**. São Paulo: Nobel, 1991. 154 p.
- CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007. 448 p.
- CARBOHYDRATE composition of extractive-free wood and wood pulp by gas-liquid chromatography T 249 cm-00. In: TAPPI test method 2000. Atlanta: TAPPI PRESS, 2000. v. 1.
- CARDOSO, G. S. **Fabricação de celulose**. Curitiba: Senai, 2006. 350 p.
- CASEY, J. P. **Pulp and paper chemistry and chemical technology**. 3.ed. New York: John Wiley, 1980a. v. 1, 820 p.
- CASEY, J. P. **Pulp and paper chemistry and chemical technology**. 3.ed. New York: John Wiley, 1980b. v. 2, p. 821-1446.

CASTRO, M. D. L.; VALCÁRCEL, M.; TENA, M. T. **Analytical supercritical fluid extraction**. Berlin: Springer- Verlag, 1994. 321 p.

CHAI, X.S.; ZHU, J.Y.; LI, J. A simple and rapid method to determine hexenuronic acid groups in chemical pulp. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 27, n. 5, p. 165-169, 2001.

COLODETTE, J. L., (Ed.). **Curso: Branqueamento da Pasta Celulósica**. São Paulo, Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 1997. v. 1.

COLODETTE, J. L.; FAIRBANK, M. G.; WHITING, P. Efeito do controle do pH no branqueamento de pasta mecânica convencional com peróxido de hidrogênio. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 22., 1989, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1989. p. 551-561.

CURVELO, Antonio Aprigio da Silva. **Processos de deslignificação organossolve**. 1992. 94 f. Tese (Livre-Docência em Físico-Química) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

D'ALMEIDA, M. L. O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: CELULOSE e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2.ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. v. 1, p. 45-127.

DANILAS, R. M. Branqueamento de pastas celulósicas. In: CELULOSE e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2.ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. v. 1, p. 427-512.

DETERMINATION of sodium, calcium, copper, iron, and manganese in pulp and paper by atomic absorption spectroscopy T 266 om-94. In: TAPPI test method 1999. Atlanta: TAPPI PRESS, 1999. v. 1.

DOMENECH, C. H. **Como fazer um DOE com sucesso**. Parte II: Análise e interpretação de resultados. Disponível em: <[HTTP://www.statistical.com.br/artigos.asp](http://www.statistical.com.br/artigos.asp)>. Acesso em: 01 abr. 2008.

DUARTE, A. P.; ROBERT, D.; LACHENAL, D. *Eucalyptus globulus* kraft pulp residual lignin. Part 2: Modification of residual lignin structure in oxygen bleaching. **Holzforschung**, v. 55, n. 6, p. 645-651, 2001.

EFFECT of dry heat on properties of paper and board T 453 sp-97. In: TAPPI test method 1999. Atlanta: TAPPI PRESS, 1999. v. 1.

ESAU, K. **Anatomia das plantas com sementes**. São Paulo: Edgard Blücher, 1974. 293 p.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Gruyter, 1989. 613 p.

FERREIRA, Luiz Henrique. **Deslignificação Organossolve/Dióxido de Carbono de *Eucalyptus urograndis* em condições sub e supercríticas**. 2001. 197 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

- FERREIRA, C. R.; FANTINI JUNIOR, M.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 1 - qualidade da madeira para produção de celulose Kraft. **Scientia Florestalis**, n. 70, p. 161-170, 2006.
- FERREIRA, L. H.; CURVELO, A. A. S.; DURAN, N. E. C. High-Pressure CO₂ – Organosolve pulping of *Eucalyptus urograndis*. 1-Utilization of Dioxano/Water as co-solvent. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNIN AND OTHER WOOD COMPONENTS, 7., 2001, Belo Horizonte. **Proceedings...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2001. p. 161-167.
- FERREIRA, L. H.; PIMENTA, M. T. B.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A. S.; DURAN, N. E. C. High-Pressure CO₂ – Organosolve pulping of *Eucalyptus urograndis*. 2-Utilization of Ethanol/Water as co-solvent. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS, 4., 2001, Salvador. **Anais...** Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2001. p. 197-204.
- FOELKEL, C. As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose Kraft para a fabricação de papel. **Eucalyptus online book & Newsletter**. São Paulo. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel e Grau Celsius, 2007. 48 p. Disponível em: <[HTTP://www.eucalyptus.com.br/disponiveis.html](http://www.eucalyptus.com.br/disponiveis.html)>. Acesso em: 25 fev. 2008.
- FOELKEL, C. E. B. ; BUSNARDO, C. A. O fenômeno de apodrecimento central do cerne de árvores vivas de *Eucalyptus*: qualidade da madeira. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, v. 33, p. 31-38, 1986.
- FRANCISCO, Roberta Pacheco. **Reações de branqueamento de polpas celulósicas: Utilização de dióxido de carbono no estado supercrítico**. 2005. 145 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- FRANCISCO, R. P.; CURVELO, A. A. S. Branqueamento de polpa Kraft-O₂ de *Eucalyptus* com emprego de peróxido de hidrogênio associado a dióxido de carbono no estado supercrítico. **O Papel**, v. 66, n. 9, p. 58-66, 2005.
- FRANCISCO, R. P.; CURVELO, A. A. S.; CALDEIRA, A. F.; PIMENTA, M. T. B., PASQUINI, D. Bleaching of *Eucalyptus* kraft pulp with supercritical-CO₂ and hydrogen peroxide. 1. Preliminary results. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNIN AND OTHER WOOD COMPONENTS, 8., São Pedro, 2004. **Proceedings...** São Carlos: Associação Brasileira de Polímeros, 2004. p. 402-404.
- FRANCISCO, R. P.; CURVELO, A. A. S. Caracterização química de polpa quimiotermomecânica de *Eucalyptus grandis*. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS KRAFT PULP, 3., 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 1-6.
- FREDDO, A.; FOELKEL, C. E. B.; FRIZZO, S. M. B.; SILVA, M. C. M. Mineral elements in woods of eucalyptus and black wattle and its influence in a bleached kraft pulp mill. **Ciência Florestal**, v. 9, n. 1, p. 193-209, 1999.
- FREMONT, H. A. **Extracting tall oil and turpentine from coniferous wood using supercritical carbon dioxide**. US 4,308,200, 28 dec. 1981.

GAMOEDA, R. B. Pastas de alto rendimento de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 21., 1988, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 1988. p. 265-287.

GELLERSTEDT, G. The chemistry of bleaching and post-color formation in kraft pulps. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS KRAFT PULP, 3., 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 1-5.

GLASSER, W. G.; KELLEY, S. S. **Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York: John Wiley, 1987. 852 p.

GOTTLIEB, O. R. **Introdução à espectrometria de massa das substâncias orgânicas**. Rio de Janeiro: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1968. 175 p.

GUARIENTI, A. ; DA ROSA, C. A. B.; PEDRAZZI, C.; CARDOSO, G. V.; SOUZA, M. C. H.; FOELKEL, C. E. B.; FRIZZO, S. M. B. Amostragem de madeiras de *Eucalyptus saligna* e *E. globulus* para determinação de lignina Klason e extrativos totais. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 33., 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2000. p. 1-10.

ASSOCIAÇÃO Brasileira de Celulose e Papel. Setor de celulose e papel. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra/eveventos_bracelpa/press_release.pdf>. Acesso em: 28 fev. 2008.

HÂNCU, D.; GREEN, J; BECKMAN, E. J. H₂O₂ in CO₂: sustainable. production and green reactions. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p. 757-764, 2002.

HE, Z.; NI, Y. Peroxide bleaching of eucalyptus CTMP using magnesium hydroxide as the alkali source. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS KRAFT PULP, 3., 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 1-7.

HOSOYA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Secondary reactions of lignin-derived primary tar components. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 83, p. 78-87, 2008.

INTERNAL bond strength of paperboard (z-direction tensile) T 541 om-89. In: TAPPI test method 1999. Atlanta: TAPPI PRESS, 1998. v. 1.

JÄÄSKELÄINEN, A.-S.; SAARIAHO, A.-M.; VYÖRYKKÄ, J.; VUORINEN, T.; MATOUSEK, P.; PARKER, A. W. Application of UV-Vis and resonance Raman spectroscopy to study and photoyellowing of thermomechanical pulps. **Holzforschung**, v. 60, p. 231-238, 2006.

JACKSON, M.; FALK, R.; MOLDENIUS, S.; EDSTROM, A. The manufacture and end use potential of yield pulp from eucalyptus. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 20., 1987, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 1987. p. 89-101.

JORNAL Sif. **O eucalipto, felizmente existe**. n.82, ano 14. Disponível em: <[HTTP://www.sif.org.br](http://www.sif.org.br)>. Acesso em: 20 fev. 2008.

- KAAR, W. E.; BRINK, D. L. Simplified Analysis of Acid Soluble Lignin. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 11, n. 4, p. 465-477, 1991.
- KIRAN, E.; BALKAN, H. High-pressure extraction and delignification of red spruce with binary and ternary mixtures of acetic acid, water, and supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 7, p. 75, 1994.
- KIRAN, E.; BRENNECKE, J.F. **Supercritical fluid engineering science: fundamentals and applications**. Washington: American Chemical Society, 1993. 410 p.
- KISHIMOTO, T.; SANO, Y. Delignification mechanism during high-boiling solvent pulping. Part 1. Reaction of guaiacylglycerol-b-guaiacyl ether. **Holzforschung**, v. 55, p. 611-616, 2001.
- KOGA, M. E. T. Matérias-primas fibrosas. In: CELULOSE e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2.ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. v. 1, p. 15-44.
- KOUBAA, A.; KORAN, Z. Measure of the internal bond strength of paper/board. **Tappi Journal**, v. 78, n. 3, p. 103-111, 1995.
- LAPIERRE, L.; BERRY, R.; BOUCHARD, J. The effects of the order of chemical addition on the peroxide bleaching of an oxygen-delignified softwood kraft pulp. **Holzforschung**, v. 54, p. 279-286, 2000.
- LAPIERRE, L.; BERRY, R.; BOUCHARD, J. The Effect of Magnesium Ions and Chelants on Peroxide Bleaching. **Holzforschung**, v. 57, p. 627-633, 2003.
- LI, K.; TAN, X.; YAN, D. The middle lamella remainders on the surface of various mechanical pulp fibres. **Surface and Interface Analysis**, v. 38, p. 1328-1335, 2006.
- LIMA, A. F.; JARA, E. R. P.; ALFONSO, V. A. Madeira como matéria-prima para fabricação de pasta celulósica. In: CELULOSE e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2.ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. v. 1, p. 129-168.
- LIMA, C. K. P.; MORI, F. A.; MENDES, L. M.; CARNEIRO, A. C. O. Características anatômicas e químicas da madeira de clones de *Eucalyptus* e sua influência na colagem. **Cerne**, v. 13, n. 2, p. 123-129, 2007.
- LIN, L.; NAKAGAME, S.; YAO, Y.; YOSHIOKA, M.; SHIRAISHI, N. Liquefaction Mechanism of b-O-4 Lignin Model Compound in the Presence of Phenol under Acid Catalysis. Part 2. Reaction Behavior and Pathways. **Holzforschung**, v. 55, p. 625-630, 2001.
- LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 578 p.
- LIU, Y.; ABREU, P. J. M. Long Chain Alkyl and Alkenyl Phenols from the Roots of *Ozoroa insignis*. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 3, p. 527-532, 2006.

- LIU, Q.; WANG, S.; ZHENG, Y.; LUO, Z.; CEN, K. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, p. 170-177, 2008.
- MACHADO, Antonio Eduardo da Hora. **Influência do peróxido de hidrogênio na fotodegradação de ligninas**. 1991. 183 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.
- MACORRA, C.; VILLAR, J. C.; PETIT-CONIL, M. Comparación de pastas “APRM” de *E. globulus* y *P. radiata*. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACION EM CELULOSA Y PAPEL, 2., 2002, Campinas, **Anais...** Posadas: Red Iberoamericana de Docencia e Investigacion en Celulosa y Papel, 2002. p. 1-8.
- MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química**: um curso universitário. São Paulo: Edgard Blücher, 1995. 582 p.
- MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. **Análise térmica**: termogravimetria. In: TÉCNICAS de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 2007. p. 209-228.
- MELHORAMENTOS Papéis. Disponível em: <<http://www.melhoramentos.com.br>>. Acesso em: 13 fev. 2008.
- MENEZES, Aparecido Junior de. **Preparação e caracterização de sistema bifásico monocomponente (SBM) a partir da reação de oxipropilação de fibras celulósicas e amido**. 2007. 118 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- MINAMI, E.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Reaction behavior of lignin in supercritical methanol as studied with lignin model compounds. **Journal of Wood Science**, v. 49, p. 158–165, 2003.
- MOKFIENSKI, A., GOMIDE, J.L., COLODETTE, J.L. & OLIVEIRA, R.C. Importância da densidade e do teor de carboidratos totais da madeira de eucalipto no desempenho da linha de fibras. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 1., 2003, Viçosa, **Anais...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2003. p. 15-38.
- MORI, C. L. S. O.; LIMA, J. T.; MORI, F. A.; TRUGILHO, P. F.; GONCALEZ, J. C. Caracterização da cor da madeira de clones de híbridos de *Eucalyptus* spp. **Cerne**, v. 11, n. 2, p. 137-146, 2005.
- MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes**: padronização, preparação, purificação. São Paulo: Edgard Blücher, 1972. 627 p.
- NEVES, J. M. Polpação de alto rendimento e semiquímica. In: CELULOSE e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2.ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. v. 1, p. 321-403.
- NEVES, J. M.; OTSUKI, H. CTMP de eucalipto: Influência dos reagentes no branqueamento com peróxido. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 23., 1990, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 1990. p. 333-348.

NOLEN, S. A.; LU, J.; BROWN, J. S.; POLLET, P.; EASON, B. C.; GRIFFITH, K. N.; GLÄSER, R.; BUSH, D.; LAMB, D. R.; LIOTTA, C. L.; ECKERT, C. A. Olefin epoxidations using supercritical carbon dioxide and hydrogen peroxide without added metallic catalysts or peroxy acids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 316-323, 2002.

OLIVEIRA, R. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas Kraft. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 33., 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2000. p. 1-24.

OLIVEIRA, J. T. S.; SOUZA, L. C.; DELLA LUCIA, R. M.; JÚNIOR, W. P. S. Influência dos extrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira. **Revista Árvore**, v. 29, n. 5, p. 819-826, 2005.

OLIVEIRA, Marcia Rozenfeld Gomes de. **Estudo espectroscópico de compostos-modelo de ligninas e de ligninas**. 1988. 90 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1988.

O PAPEL. Revista mensal de tecnologia em celulose e papel. São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2007. n.09, 102 p.

O PAPEL. Revista mensal de tecnologia em celulose e papel. São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2008a. n.01, 42 p.

O PAPEL. Revista mensal de tecnologia em celulose e papel. São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2008b. n.02, 74 p.

PAIVA, Joseilson Alves de. **Estudo fitoquímico em espécies do gênero Senecio (Asteraceae)**. 2002. 163 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

PAN, G. X. Relationship between dissolution of fiber materials and development of pulp strength in alkaline peroxide bleaching of mechanical pulp. **Holzforschung**, v. 58, p. 369–374, 2004.

PARTHASARATHY, V. R.; COLODETTE, J. L.; Influence of final bleaching stage on ECF brightness development, refineability and pulp properties. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS KRAFT PULP, 3., 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 1-15.

PASQUINI, D.; PIMENTA, M. T. B.; FERREIRA, L. H.; CURVELO, A. A. S. High-Pressure CO₂ – Organosolve pulping of Sugarcane bagasse. 1-Utilization of Ethanol/Water as co-solvent. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNIN AND OTHER WOOD COMPONENTS, 7., 2001, Belo Horizonte. **Proceedings...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2001a. p. 161-167.

PASQUINI, D.; PIMENTA, M. T. B.; FERREIRA, L. H.; CURVELO, A. A. S. High-Pressure CO₂ – Organosolve pulping of Sugarcane bagasse. 2- Utilization of Methanol/Water as co-solvent. In: ENCONTRO SOBRE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS, 4., 2001, Salvador. **Anais...** Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2001b. p. 153-160.

PASQUINI, Daniel. **Polpação organossolve/dióxido de carbono supercrítico de bagaço de cana-de-açúcar**. 2004. 180 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

PEPPER, J. M.; BAYLIS, P. E. T.; ADLER, E. The isolation and properties of lignins obtained by the acidolysis of Spruce and Aspen woods in dioxane-water medium. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 37, n. 8, p. 1241-1248, 1959.

PHYSICAL testing of pulp handsheets T 220 sp-96. In: TAPPI test method 1999. Atlanta: TAPPI PRESS, 1999. v. 1.

PIMENTA, Maria Teresa Borges. **Polpação organossolve de *Pinus taeda* utilizando CO₂ no estado supercrítico – Utilização de misturas álcool/água como co-solvente**. 2002. 143 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

PIMENTA, Maria Teresa Borges. **Utilização de fluídos no estado sub/supercrítico na polpação de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda***. 2005. 178 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

PRANOVICH, A. V.; REUNANEN, M.; SJÖHOLM, R.; HOLMBOM, B. Dissolved lignin and other aromatic substances in thermomechanical pulp waters. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 25, p. 109-132, 2005.

PULKKINEN, I.; FISKARI, J.; AITTAMAA, J. The effect of refining on transverse dimension distributions of eucalypt pulp species. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS KRAFT PULP, 3., 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 1-8.

QUEIROZ, S. C. S.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. Influência da densidade básica da madeira na qualidade da polpa Kraft de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake. **Revista Árvore**, v. 28, n. 6, p. 901-909, 2004.

RAAD, T. J.; PINHEIRO, P. C. C.; YOSHIDA, M. I. Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização do *Eucalyptus spp.* **Cerne**, v. 12, n. 2, p. 93-106, 2006.

RABELO, M. S.; COLODETTE, J. L.; SACON, V. M.; SILVA, M. R. Utilização do estágio de peróxido ácido catalisado com molibdênio em uma sequência de branqueamento. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 33, 2005, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2005. p. 1-17.

RADOSZ, M.; COTTERMAN, R. L.; PRAUSNITZ, M. Phase equilibria in supercritical propane systems for separation of continuous oil mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 4, p. 731-737, 1987.

RÄISÄNEN, U.; PITKÄNEN, I.; HALTTUNEN, H.; HURTTA, M. Formation of the main degradation compounds from arabinose, xylose, mannose and arabinitol during pyrolysis **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, p. 481-488, 2003.

REVISTA da madeira. **Nós na madeira**: problemas na qualidade da madeira serrada e laminada. n.75, ano 13, Agosto, 2003. Disponível em: <[HTTP://remade.com.br/pt/revista_materia.php?edicao=75&id=406](http://remade.com.br/pt/revista_materia.php?edicao=75&id=406)>. Acesso em: 25 fev. 2008.

RIBEIRO, Maria Lúcia. **Contribuição ao estudo da fragmentação de modelos de lignina por espectrometria de massas**. 1990. 90 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.

SALVADOR, E.; MANFREDI, V.; CALDAS, P. G.; SILVA, F. A. Utilização de sulfato de magnésio na linha de branqueamento da Bahia sul. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS KRAFT PULP, 1., 2003, Viçosa. **Anais...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2003. p. 1-8.

SALVADOR, E.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. Efeito da deslignificação com oxigênio nas propriedades físico-mecânicas de polpas kraft. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 33., 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2000. p. 1-24.

SAVAGE, P.E.; GOPALAN, S.; MIZAN, T.I.; MARTINO, C.J.; BROCK, E.E. Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals. **AIChE Journal**, v. 41, p. 1723, 1995.

SCHOLZE, B.; HANSER, C.; MEIER, D. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). Part II. GPC, carbonyl groups, and ¹³C-NMR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58–59, p. 387-400, 2001.

SEVASTYANOVA, O.; LI, J.; LINDSTRÖM, M. E.; GELLERSTEDT, G. Influence of the bleaching sequence on the brightness stability of eucalyptus kraft pulp. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS KRAFT PULP, 3., 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 1-6.

SHERSON, G. E.; WOO, K. L.; JANG, H. F.; HUNTLEY, S.; DRUMMOND, J.; LAWRENCE, V.; GOMES, F. From forest to product: new solutions for rapid, comprehensive wood and fiber analyses. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS KRAFT PULP, 3., 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 1-12.

SHUKRY, N.; FADEL, S. M.; AGBLEVOR, F. A.; EL-KALYOUNI, S. F. Some physical properties of acetosolv lignins from bagasse. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p. 434-444, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. 460 p.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry**. New York: Academic Press, 1981. 223 p.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica 2**. 9. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006. v. 2.
- SOLVENT extractives of wood and pulp T204 cm-97. In: TAPPI test method 1999. Atlanta: TAPPI PRESS, 1999. v. 1.
- SOUZA, L. C.; ROBLES, Y. M.; REGGIANE, W. P.; DO BEM, E. C. Sodium hydroxide substitution at bleaching alkaline stage of eucalyptus bleached kraft pulp. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS KRAFT PULP, 3., 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 1-6.
- SUN, J. X.; SUN, X. F.; ZHAO, H.; SUN, R.C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 331-339, 2004.
- SUN, R. C.; FANG, J. M.; TOMKINSON, J. Delignification of rye straw using hydrogen peroxide. **Industrial Crops and Products**, v. 12, p. 71-83, 2000.
- SUN, X. F.; SUN, R. C.; FOWLER, P.; BAIRD, M. S. Isolation and characterization of cellulose obtained by a two-stage treatment with organosolv and cyanamide activated hydrogen peroxide from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, p. 379-391, 2004.
- TAKADA, D.; EHARA, K.; SAKA, S. Gas chromatographic and mass spectrometric (GC-MS) analysis of lignin derived products from *Cryptomeria japonica* treated in supercritical water. **Journal of Wood and Science**, v. 50, p. 253-259, 2004.
- TARABANKO, V. E.; PETUKHOV, D. V.; SELYUTIN, G. E. New mechanism for the catalytic oxidation of lignin to vanillin. **Kinetics and Catalysis**, v. 45, n. 4, p. 569-577, 2004.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE AMERICAN PULP AND PAPER INDUSTRY: TAPPI test methods. Atlanta: TAPPI PRESS, 1998. v. 1.
- TEIXEIRA, Eliangela de Moraes. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. 201 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- TENSILE properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus) T 494 om-96. In: TAPPI test method 1999. Atlanta: TAPPI PRESS, 1999. v. 1.
- TSOUMIS, G. **Science and technology of wood**: structure, properties, utilization. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. 494 p.
- TRUGILHO, P. F.; BIANCHI, M. L.; GOMIDE, J. L.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M.; MORI, F. A.; GOMES, D. F. F. Clones de *Eucalyptus* versus a produção de polpa celulósica. **Ciência Florestal**, v. 15, n. 2, p. 145-155, 2005.
- TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Cerne**, v. 2, n. 1, p. 1-15, 1996.
- TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MORI, F. A.; LINO, A. L. Avaliação de clones de *Eucalyptus* para produção de carvão vegetal. **Cerne**, v. 7, n. 2, p. 104-114, 2001.

VALLE, Cyro Eyer do. **Qualidade ambiental: ISO 14000**. São Paulo: Senac, 2006. 200 p.

VOGEL, Arthur Israel. **Química analítica qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 665 p.

VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMAM, J.; TENKANEN, M.; FAGERSTRÖM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of Kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, Washington, 1996. **Anais...** Washington: s. ed., 1996.

XU, E. C.; GALATTI, P. E. Chemical mechanical pulps from *Eucalyptus* and their comparison with *Eucalyptus* chemical pulps. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS KRAFT PULP, 2., 2005, Concepción. **Anais...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2005. p. 1-8.

XU, F.; GENG, Z. C.; LIU, C. F.; REN, J. L.; SUN, J. X.; SUN, R. C. Structural characterization of residual lignins isolated with cyanamide-activated hydrogen peroxide from various organosolvs pretreated wheat straw. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p. 555–564, 2008.

XU, F.; SUN, J. X.; SUN, R. C.; FOWLER, P.; MARK, S. B. Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. **Industrial Crops and Products** v. 23, p. 180–193, 2006.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, 2007.