

Aspectos do comportamento do eucalipto e da bétula frente aos agentes de branqueamento

MFN -0939

N CHAMADA:

TITULO: Aspectos do comportamento do eucalipto e da bétula frente aos agentes de branqueamento

AUTOR(ES): REDKO, B.V.P.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO:

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual da ABCP, 11

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 22-25.11.1978

IMPRESSÃO: Sao Paulo, 1978, ABTCP

PAG/VOLUME: p.221-232,

FONTE: Congresso Anual da ABCP, 11, 1978, São Paulo, p.221-232

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR:

RESUMO:



ASPECTOS DO COMPORTAMENTO DO EUCALIPTO E DA BÉTULA FRENTE AOS AGENTES DE BRANQUEAMENTO

BEATRIZ VERA POZZI REDKO
Centro Técnico em Celulose e Papel - IPT

Introdução

Apesar da quase lendária velocidade de crescimento das árvores no Brasil, o volume plantado não está atendendo ao total da demanda de madeira sob as várias formas: - lenha; segundo estatísticas da FAO (1), quase a metade da madeira cortada no mundo é usada como lenha e esta porcentagem está crescendo com o aumento do preço do petróleo; - madeira serrada, compensada e chapas, madeira industrial sólida; - madeira para a fabricação de celulose e papel; - madeira para fabricação do carvão vegetal necessário para a implantação do parque siderúrgico nacional (Cherkassky, 1978).

A madeira está-se tornando um material escasso e o seu preço tem subido progressivamente, devido ao aumento do custo de mão-de-obra e de combustível para o transporte. O recente despertar da consciência ecológica brasileira é um outro importante impedimento ao plantio, já que plantações de eucalipto

ou de pinho são consideradas prejudiciais aos equilíbrios naturais da vegetação, fauna, clima, fertilidade do solo, produção de água, além de "macularem" a paisagem.

O mercado de celulose e papel tem crescido muito no Brasil nos últimos anos - o consumo per capita cresceu de 10.5 Kg por habitante em 1966 para 21.6 Kg por habitante em 1977, mas terá de ainda ser multiplicado por doze se quisermos atingir o nível de consumo de papel dos Estados Unidos, sem pensar nos problemas de exportação.

Embora a indústria de celulose seja baseada em recursos renováveis, madeira e fibras recicláveis, a escassez de celulose, o elevado preço de energia e de produtos químicos tornará impossível à indústria suprir seu crescente mercado, a menos que sejam criadas novas alternativas de produção.

A indústria de celulose e papel foi criada e desenvolveu-se em países de clima temperado, onde o material mais comum e mais fácil de ser utilizado é a madeira das

coníferas. A madeira é clara e leve, as fibras são longas e as árvores crescem retas e ordenadas em vastos talhões, como que prontas para uma enorme fábrica de papel automática.

No Brasil, a Araucária foi a primeira espécie utilizada na fabricação do papel, devido a sua semelhança morfológica com as coníferas européias. Mais tarde, devido ao baixo preço da madeira e a criação de tecnologia, o eucalipto foi utilizado, existindo hoje uma série de fábricas que produzem mais de 400 ton./dia de papel, usando exclusivamente madeira de eucalipto.

Na área de papel de imprensa, que ainda é o maior volume de importação de papel no País, o produto nacional inicialmente era exclusivamente fabricado com *Araucária angustifolia*. Como esta se encontra em fase de extinção, está sendo progressivamente substituída pelas pináceas exóticas e por pastas mecanoquímicas de eucalipto, de rendimento elevado. O que tem limitado a substituição

completa das pináceas pelo eucalipto no papel de imprensa é a difi-
cultade de hidratação e o pequeno
comprimento de suas fibras aliados
à cor um tanto escura da pasta.

A finalidade deste trabalho foi o
estudo das características da ma-
deira de eucalipto para o seu uso
como fonte de celulose de rendi-
mento e alvura elevados.

A madeira de bétula foi também
estudada para comparação, já que
ela é a principal folhosa concorre-
nte do eucalipto no mercado in-
ternacional. Além disso existe farto
material na literatura estudando as
mais diversas características da bé-
tula, enquanto que o material sob-
re o eucalipto é consideravel-
mente mais escasso.

Fundamentação teórica

Neste trabalho, a estrutura quí-
mica da madeira é considerada de
acordo com os conceitos de Ryd-
holm e Sarkanen e só será referida
com relação à cor e à hidrofilici-
dade da madeira e das pastas me-
cânicas e mecanoquímicas.

A cor

Algumas substâncias parecem
coloridas porque contêm grupos
funcionais que são capazes de ab-
sorver radiação de certos compri-
mentos de onda. Os demais com-
ponentes da luz branca são trans-
mitidos, dispersos e refletidos
dando a impressão de cor ao obser-
vador.

Por exemplo, uma substância à
luz do dia ($\lambda = 4000 - 8000\text{Å}$) pa-
rece azul porque ela tem um ou
mais grupos funcionais que absor-
vem radiação de comprimentos de
onda entre $5\ 700$ e $5\ 900\text{Å}$ (luz
amarela), e converte essa radiação
em calor. A luz transmitida, que
agora está deficiente em luz ama-
rela, dá ao olho humano efeito da
cor azul. Os grupos funcionais que
conferem cor às substâncias são
conhecidos como cromóforos. A
maioria deles possui ligações insa-
turadas como $C=O$, $C=C$ ou $N=N$
em sistemas conjugados.

Alguns grupos funcionais como
as hidroxilas ($-OH$), as amins
($-NH_2$), os halogênios ($-Cl$, $-Br$) não
dão cores às substâncias por eles
mesmos, mas conseguem aumentar
a absorção de um cromóforo e des-
locar o seu comprimento máximo
de absorção e são conhecidos
como auxocromos (Parikh 1974).

Os termos auxocromo e cromó-
foro são aplicáveis na absorção da
radiação, na região do visível e do
ultravioleta ($800 - 200\text{ nm}$).

Nessa região, uma substância ab-
sorve radiação de um compri-
mento de onda específico e a con-
verte em calor de acordo com a
energia necessária para elevar um

elétron do estado básico para o or-
bital mais alto na estrutura cromo-
fórica.

A absorção na região visível e ul-
travioleta de compostos orgânicos se
dá principalmente devido à exis-
tência de sistemas conjugados de
duplas ligações. No caso de um
certo sistema absorver preferen-
cialmente energia de um compri-
mento de onda abaixo do da região
visível, a substância é incolor. A
absorção na região visível leva a
uma cor característica.

Denomina-se cromogênio uma
estrutura básica, capaz de absorver
radiação ultravioleta e/ou visível, e
capaz de ter essa absorção deslo-
cada em comprimento de onda
pela ação de um grupo funcional.

A cor da madeira

A madeira pode ser descrita
como um sistema de altos políme-
ros entrelaçados, de natureza com-
plexa. No seu estado natural ela
pode variar praticamente desde o
branco até o preto. Somente as ma-
deiras mais brancas são usadas
para fazer pasta mecânica, que re-
têm a cor da madeira original.

Todos os constituintes da ma-
deira: polissacarídeos, lignina e ex-
trativos são responsáveis pela sua
coloração. O efeito predominante
depende da cor da madeira e do
processo de cozimento. Cromófo-
ros fortes podem colorir uma pasta
da mesma forma que traços de pig-
mentos podem colorir têxteis
(Harkin-1972).

Embora os polissacarídeos, celu-
lose e hemiceluloses sejam bran-
cos, quando são formados grupos
carbonila nos carboidratos de
uma pasta branqueada, observa-se
um amarelecimento. A irradiação
com luz ultravioleta de açúcares/
modelo produz $C=O$ e radicais li-
vres que podem produzir fecha-
mento de anel, degradação e aco-
plamento.

O envelhecimento pela luz e o
cozimento causam degradação nos
carboidratos, especialmente nas
hemiceluloses, produzindo ácidos
reduzidos, furanos, piróis, catecol,
pirogalol e outras substâncias, cuja
oxidação produz também quinonas
coloridas. A lignina, polímeros se-
melhantes à lignina e alguns ex-
trativos são aromáticos e como con-
seqüência apresentam bandas de ab-
sorção intensas na região do ultra-
violeta e menos intensa na região
visível, causando a cor castanha na
madeira e a baixa alvura das pastas
mecânicas.

Os extrativos são a causa prin-
cipal da cor, em algumas madeiras
muito escuras como o jacarandá, o
mogno ou o ébano. Todavia, em
madeiras de cor bege, como Wes-

tern hemlock e Jack pine, foi pro-
vado por Polcin e co-autores (1969)
que a remoção dos extrativos au-
mentou a alvura da pasta em ape-
nas 3 pontos e melhorou muito
pouco a reflectividade ótica ao
longo da região visível.

Inicialmente, foi assumido que a
fonte primária de cor da madeira
era a estrutura de sua lignina (Pol-
cin 1970). Todavia, foi revelado
por meio de análises espectrais que
outras estruturas, possuindo pro-
priedades cromofóricas muito es-
pecíficas, precisam também estar
presentes para justificar a cor apre-
sentada pelas pastas, desde que ne-
nhuma das estruturas básicas da
lignina, guaiacil propano ou siringil
propano absorve radiação de
comprimento de onda na região
visível. Os máximos de absorção
são $280 - 210\text{ nm}$ para as unidades
guaiacil propano e $273 - 212\text{ nm}$
para as unidades siringil propano
(Polcin 1971).

A presença de grupos auxocrô-
micos situados estrategicamente
com relação aos cromogênios
pode aumentar a absorção por
meio de uma mudança batocrô-
mica para comprimentos de ondas
mais elevados até talvez a região
visível do espectro.

A madeira possui vários cromó-
foros incorporados ao acaso na sua
estrutura (Rapson, 1969): orto e
paraquinonas (Ia, Ib), orto e para-
quinonas métidos (IIa, IIb), orto e
para hidroxifenil cetonas (IIIa,
IIIb) compostos oxonila e carbo-
nila (IVa e IVb) (Fig. 1).

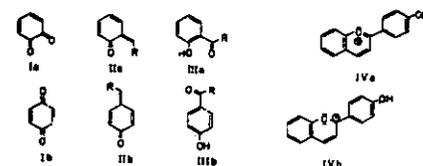


Figura 1. Cromóforos incorporados na madeira (Rapson, 1969)

Os mais importantes grupos cromogênicos entre os radicais encaixados na molécula da lignina são as carbonilas conjugadas, as duplas ligações, e combinações de ambas (Fig. 2).

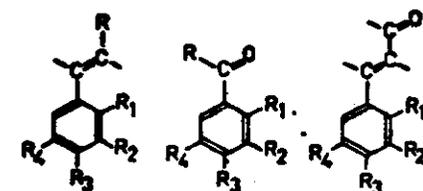


Figura 2 Grupos cromogênicos encaixados na lignina (Polcin 1971)

A lignina atua como um sistema policromofórico devido à grande

variedade de combinações de cromogênios e auxocromos possíveis em sua molécula, e suas bandas de absorção vão desde o ultravioleta até o fim da parte visível do espectro.

Remoção da cor

A remoção da cor da madeira ou da pasta mecânica pode ser conseguida por:

(a) Remoção da lignina e extrativos existentes, por um processo de branqueamento (Processo destrutivo)

(b) Modificação da estrutura da lignina, sem a dissolução da mesma (Processo não destrutivo).

Os processos não destrutivos de branqueamento da lignina englobam 3 tipos de reação.

I. interrupção da conjugação entre os cromogênios individuais

II. mudança da estrutura química do cromogênio

III. troca de lugar dos auxocromos ou quebra de conexão com os cromogênios

Os principais cromóforos considerados neste trabalho foram os compostos alfa-carbonila e os compostos alfa-beta-carbonila insaturados, por três motivos:

- Provou-se a sua ocorrência na lignina

- A sua cor é estável em relação a ácidos diluídos, álcalis diluídos e redutores fracos, da mesma maneira que a cor da madeira é.

- Eles podem estender a conjugação do anel benzênico pelas cadeias laterais e podem estabelecer uma ponte entre 2 sistemas já conjugados ou diretamente com a formação de um sistema cruzado conjugado maior, ou indiretamente por enolização parcial ou criação de uma dupla ligação.

A molécula da lignina introduz alguns efeitos especiais.

Muitos cromogênios são construídos na própria estrutura da lignina de uma forma aleatória, e o resto da molécula pode influenciar a deslocação dos elétrons que causa a absorção, tornando a cor mais carregada.

Além disso, a macromolécula da lignina pode causar dois tipos de impedimento estérico: ela pode bloquear o acesso dos agentes de branqueamento e pode inibir a transição de uma estrutura cromofórica coplanar, insaturada e conjugada para uma estrutura tetraédrica saturada não cromofórica.

Hidrofilicidade - Hidrofobabilidade

A afinidade da fibra da pasta celulósica pela água é fundamental na preparação do papel. (Hidrofilicidade).

Uma das principais características das pastas com elevado con-

túdo de lignina é a sua hidrofobabilidade. A hidrofobabilidade é mais acentuada em pastas mecânicas de folhosas do que nas de resinosas, devido à estrutura de sua lignina. A pasta de folhosa é rica em lignina do tipo siringil propano e a de resinosas contém lignina guaiacil propano e na lignina siringil propano há um maior impedimento estérico para formação de pontes de hidrogênio, causado pela presença dos dois radicais metoxila no lugar de um só. Notar que o anel benzênico é coplanar.

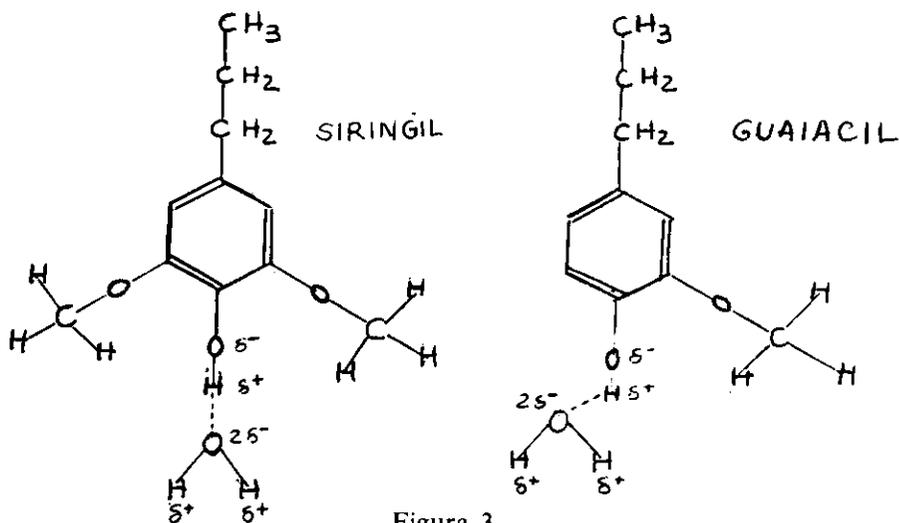


Figura 3

Figura 3 - Formação de pontes de hidrogênio nos radicais siringil e nos radicais guaiacil
Impedimento estérico

Isso pode ser constatado pelo simples toque de uma pasta mecânica de pinus e de uma pasta mecânica de eucalipto: a pasta de eucalipto é muito mais áspera e dura.

Objetivo

O objetivo do trabalho foi verificar aspectos do comportamento da madeira do eucalipto e da bétula, frente a agentes de branqueamento por redução (boridreto de sódio NaBH₄) e por oxidação: ácido peracético (H₃C COOOH), clorito de sódio (NaClO₂) e dióxido de cloro.

Foram estudados também aspectos de aumento da hidrofiliicidade das madeiras após esses tratamentos.

Material

O material usado neste trabalho foi uma amostra de madeira de *Eucalyptus saligna* de sete anos de idade fornecida pelas Indústrias de Papel Simão, uma amostra de pasta mecanoquímica de eucalipto, proveniente também das Indústrias de Papel Simão e uma amostra de bétula, *Betula papyrifera* sp, de sessenta anos de idade, proveniente de Bobcaygeon, Ontário.

Plano de ataque

A finalidade dessa pesquisa foi

obter informações sobre as características dessas madeiras e de seus cromóforos, especialmente daqueles originários da lignina, e do seu comportamento em frente de agentes de branqueamento.

As seguintes amostras básicas foram preparadas:

1. Madeira de eucalipto, moída em um moinho Wiley de laboratório, recolhendo-se a fração que passa pela peneira de 40 mesh.

2) Madeira de bétula, moída em um moinho Wiley de laboratório,

recolhendo-se a fração que passa pela peneira de 40 mesh

3) Extrato em etanol benzeno da madeira de eucalipto

4) Extrato em etanol benzeno de madeira da bétula

5) Extrato em acetona/água (1/1) de madeira de eucalipto, após 3

6) Extrato de acetona/água (1/1) da madeira de bétula, após 4

7) Lignina de eucalipto, obtida pelo processo de moinho de bolas

8) Lignina de bétula, obtida pelo processo de moinho de bolas

9) Lignina de eucalipto, obtida pelo processo de dioxano - HCl

10) Lignina de bétula, obtida pelo processo de dioxano - HCl

11) Pasta mecânica de eucalipto.

Essas amostras foram submetidas a dois ou mais dos tratamentos ou determinações seguintes:

- Redução com boridreto de sódio

- Oxidação com ácido peracético, clorito de sódio, dióxido de cloro

- Brancura
- Espectroscopia no ultravioleta e no visível

- Espectroscopia no infravermelho

- Cromatografia por sílica gel

A bibliografia apresenta os detalhes da preparação das amostras.

(Redko, 1975; Brownell, 1965; Pepper, 1967; Rapson, 1965)

Ensaíos espectroscópicos

– Espectroscopia no ultravioleta

Os espectros no ultravioleta e no visível foram varridos, usando-se um espectrofotômetro Beckman DB. Os extrativos e as várias ligninas foram redissolvidos em dióxido de carbono antes da análise.

– Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho foi feita pela formação de pastilhas de amostras em KBr, na proporção de 3mg da amostra em 400mg de KBr, salvo menção em contrário. Os espectros foram var-

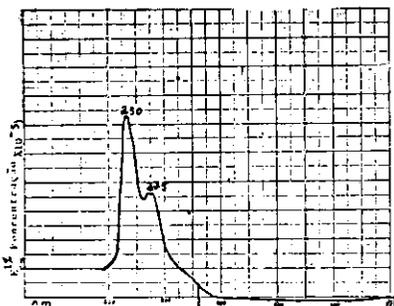


Fig. 4 - Espectro no UV e no visível dos extratos em etanol benzeno do eucalipto.



Fig. 5 - Espectro no UV e no visível do extrato em acetona-água do eucalipto.

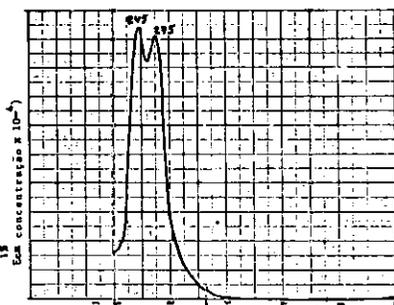


Fig. 6 - Espectro no UV e no visível do extrato em etanol benzeno da bétula.

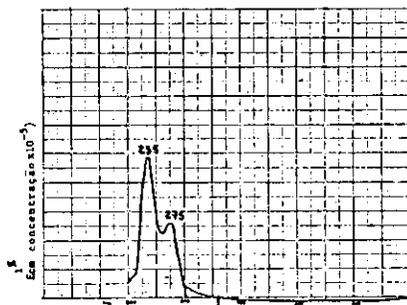


Fig. 7 - Espectro do UV e no visível do extrato em acetona-água da bétula.

ridos usando-se um espectrofotômetro Beckman IR9.

– Alvura

A determinação da alvura foi feita usando-se o filtro R457 de um reflectômetro Elrepho-Zeiss, padronizado contra MgO.

Resultados Experimentais

As figuras ao lado descrevem os aspectos no ultravioleta e no infravermelho dos vários extrativos da madeira do eucalipto e da madeira da bétula.

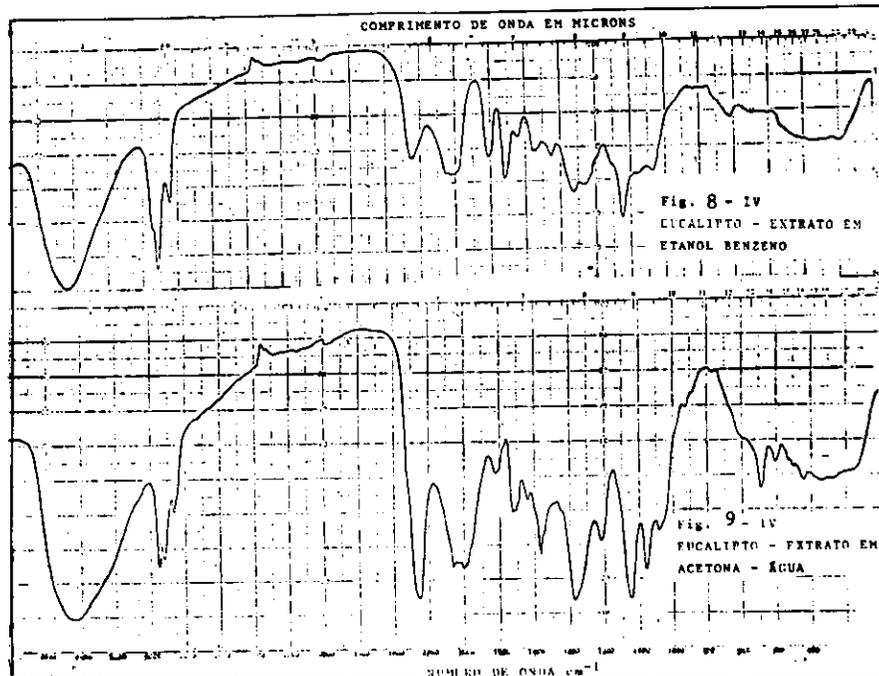


Fig. 8 - Espectro no IV do extrato em etanol benzeno do eucalipto.

Fig. 9 - Espectro no IV do extrato em acetona-água do eucalipto.

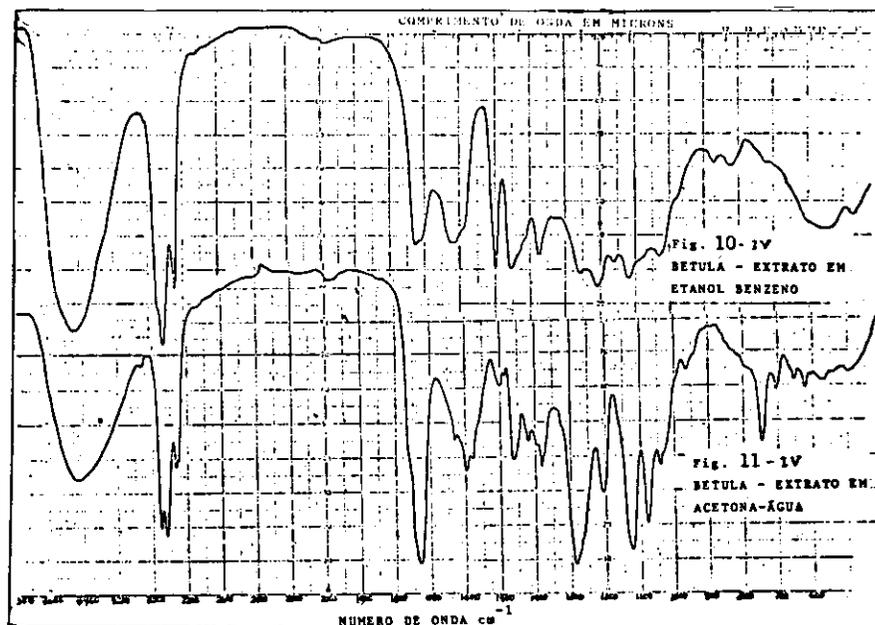


Fig. 10 - Espectro no IV do extrato em etanol benzeno da bétula

Fig. 11 - Espectro no IV do extrato em acetona-água da bétula.

$I\% = I$ madeira tratada - I madeira original

I madeira original

A seguir estão apresentados alguns dos mais típicos espectros obtidos após os tratamentos das ligninas e da madeira do eucalipto e de bétula.

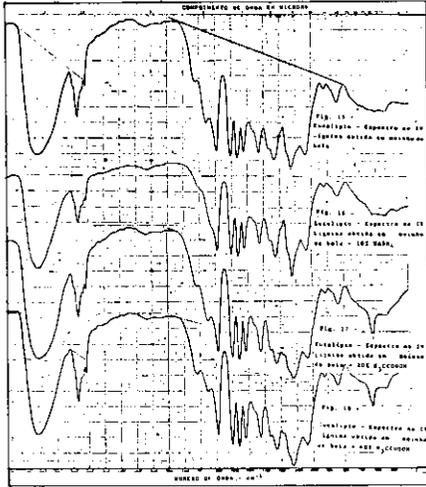


FIG. 15 - Eucalipto - Espectro no infravermelho. Lignina obtida em moinho bola

FIG. 16 - Eucalipto - Espectro do infravermelho. Lignina obtida em moinho de bola + 10% NaBH4

FIG. 17 - Eucalipto - Espectro no infravermelho. Lignina obtida em moinho de bola + 20% H3C-COOH

FIG. 18 - Eucalipto - Espectro no infravermelho. Lignina obtida em moinho de bola + 40% H3C-COOH

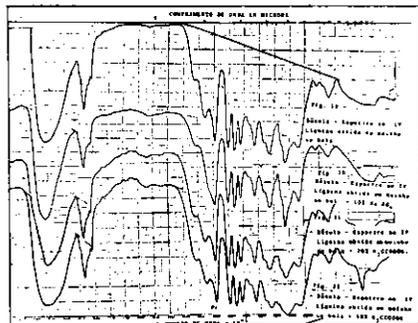


FIG. 19 - Bétula - Espectro no infravermelho. Lignina obtida em moinho de bola.

FIG. 20 - Bétula - Espectro no infravermelho. Lignina obtida em moinho de bola + 10% Na BH14

FIG. 21 - Bétula - Espectro no infravermelho. Lignina obtida em moinho de bola + 20% H3C-COOH

FIG. 22 - Bétula - Espectro no infravermelho. Lignina obtida em moinho de bola + 40% H3C-COOH

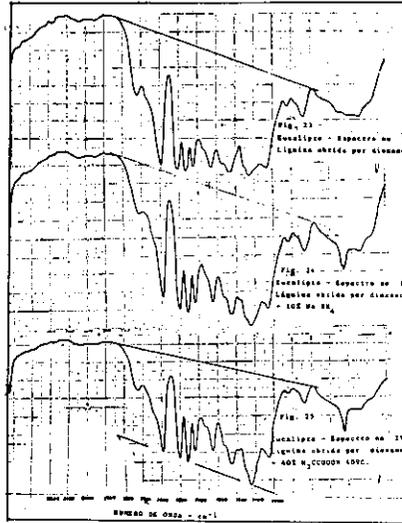


FIG. 23 - Eucalipto - Espectro no infravermelho. Lignina obtida por dioxano.

FIG. 24 - Eucalipto - Espectro no infravermelho. Lignina obtida por dioxano + 10% NaBH4

FIG. 25 - Eucalipto - Espectro no infravermelho. Lignina obtida por dioxano + 40% H3CCOOH 40°C

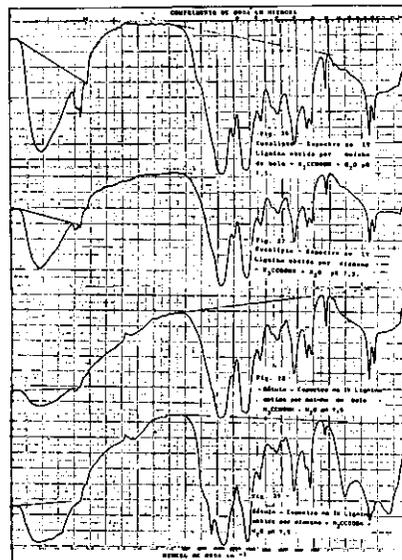


FIG. 26 - Eucalipto - Espectro no infravermelho. Lignina obtida por moinho de bola + H3C-COOH + H2O pH 7,5

FIG. 27 - Eucalipto - Espectro no infravermelho. Lignina obtida por dioxano + H3CCOOH + H2O pH 7,5

FIG. 28 - Bétula - Espectro no infravermelho. Lignina obtida por moinho de bola + H3C-COOH + H2O pH 7,5

FIG. 29 - Bétula - Espectro no infravermelho. Lignina obtida por dioxano + H3CCOOH + H2O pH 7,5

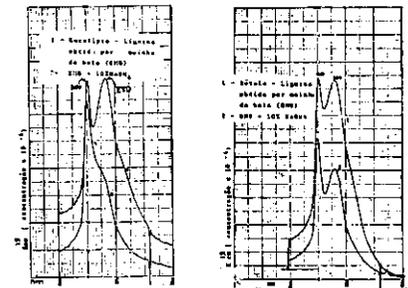


FIG. 30 - Eucalipto - Espectro no ultravioleta de lignina obtida por moinho de bola = original e após tratamento com 10% NaBH4

FIG. 31 - Bétula - Espectro no ultravioleta de lignina obtida por moinho de bola original e após tratamento com 10% NaBH4

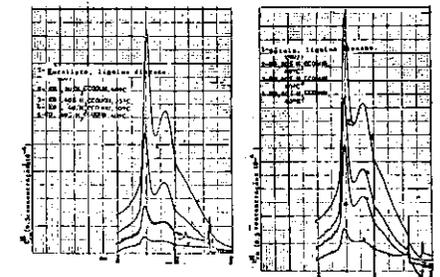


FIG. 32 - Eucalipto - Espectro no ultravioleta de lignina dioxano original e após tratamento com H3CCOOH

FIG. 33 - Eucalipto - Espectros no ultravioleta de lignina dioxano original e após tratamentos com H3CCOOH

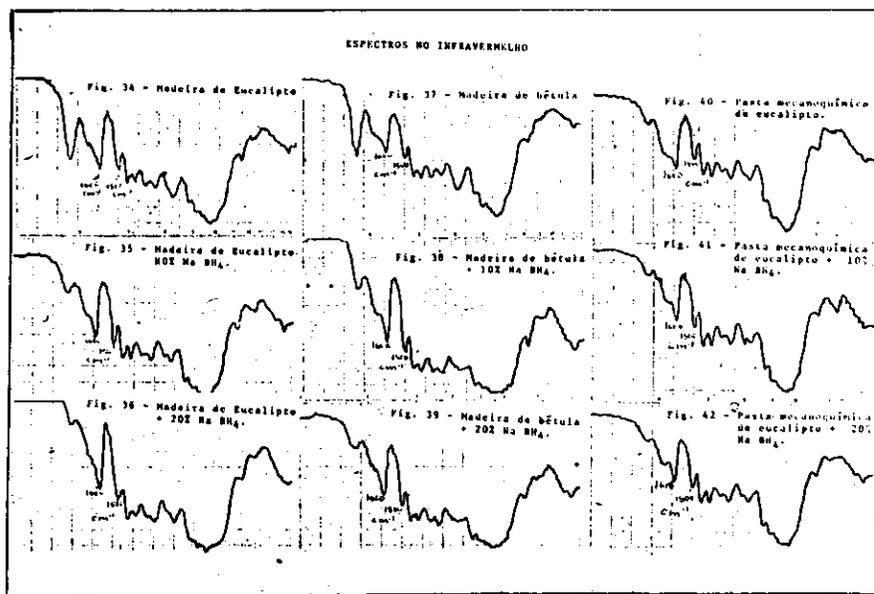


FIG. 34 - Espectro no infravermelho de madeira de eucalipto
 FIG. 35 - Espectro no infravermelho de madeira de eucalipto + 10% NaBH₄
 FIG. 36 - Espectro no infravermelho de madeira de eucalipto + 20% NaBH₄
 FIG. 37 - Espectro no infravermelho de madeira de bétula
 FIG. 38 - Espectro no infravermelho de madeira de bétula + 10% NaBH₄
 FIG. 39 - Espectro no infravermelho de madeira de bétula + 20% NaBH₄
 FIG. 40 - Espectro no infravermelho de pasta mecanoquímica de eucalipto
 FIG. 41 - Espectro no infravermelho de pasta mecanoquímica de eucalipto + 10% NaBH₄
 FIG. 42 - Espectro no infravermelho de pasta mecanoquímica de eucalipto + 20% NaBH₄

FIG. 43 - Espectro no infravermelho de madeira de eucalipto
 FIG. 44 - Espectro no infravermelho de madeira de eucalipto + 14% NaClO₂
 FIG. 45 - Espectro no infravermelho de madeira de eucalipto + 28% NaClO₂
 FIG. 46 - Espectro no infravermelho de madeira de eucalipto + 42% NaClO₂
 FIG. 47 - Espectro no infravermelho de madeira de eucalipto + 70% NaClO₂

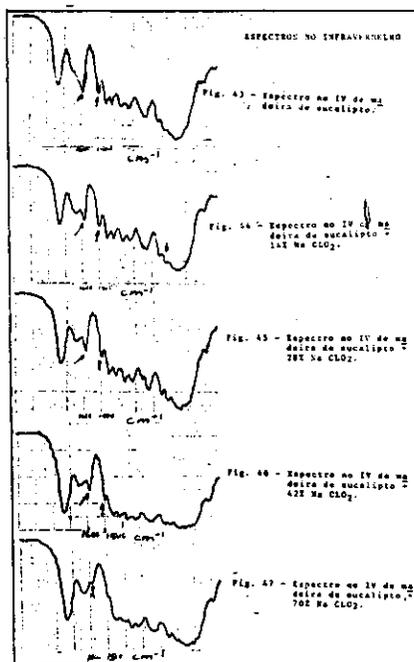
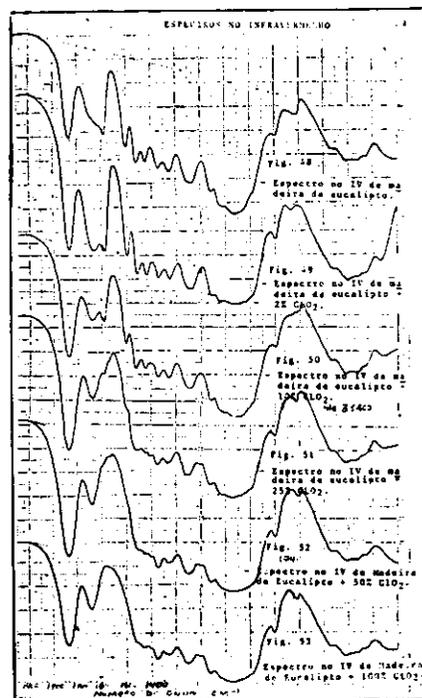


FIG. 48 - Espectro no infravermelho de madeira de eucalipto
 FIG. 49 - Espectro no infravermelho de madeira de eucalipto + 2% ClO₂
 FIG. 50 - Espectro no infravermelho de madeira de eucalipto + 10% ClO₂
 FIG. 51 - Espectro no infravermelho de madeira de eucalipto + 25% ClO₂
 FIG. 52 - Espectro no infravermelho de madeira de eucalipto + 50% ClO₂
 FIG. 53 - Espectro no infravermelho de madeira de eucalipto + 100% ClO₂



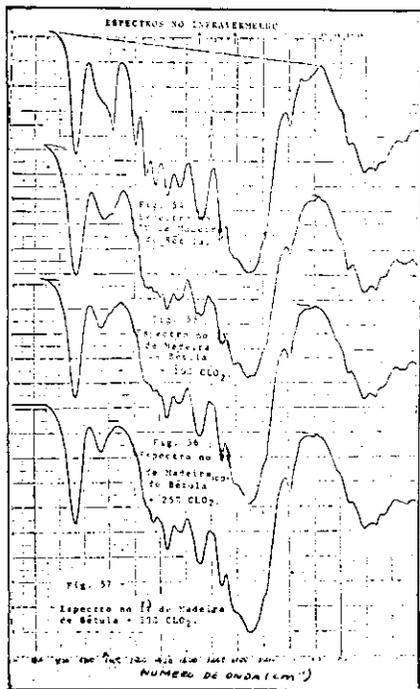


FIG. 54 - Espectro no infravermelho de madeira de bétula

FIG. 55 - Espectro no infravermelho de madeira de bétula + 10% ClO2

FIG. 56 - Espectro no infravermelho de madeira de bétula + 25% ClO2

FIG. 57 - Espectro no infravermelho de madeira de bétula + 50% ClO2

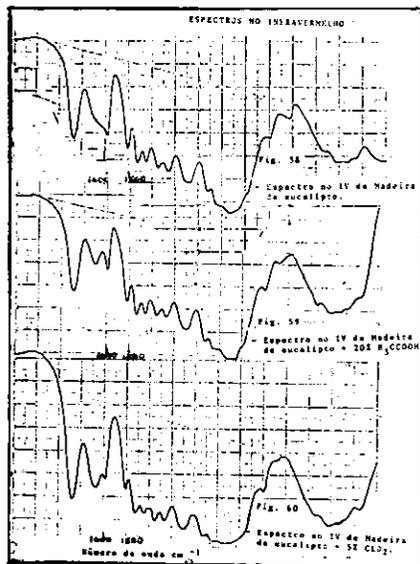


FIG. 58 - Espectro no infravermelho de madeira de eucalipto

FIG. 59 - Espectro no infravermelho de madeira de eucalipto + 20% H3CCOOH

FIG. 60 - Espectro no infravermelho de madeira de eucalipto + 5% ClO2

cm ⁻¹	Intensidades										
	EU	A	B	C	D	E	ΔIA	ΔIB	ΔIC	ΔID	ΔIE
3400	109	151	132	114	107	134	+22	+3	+5	-2	+25
2900	22	35	34	41	24	42	+13	+12	+19	+2	+20
1733	59	73	57	85	76	87	+4	-2	+16	-7	+18
1660	48	47	39	38	37	41	-1	-9	-10	-11	-7
1633	49	52	39	36	38	42	+4	-9	-14	-10	+6
1590	78	82	51	40	33	30	-16	-27	-38	+5	+43
1550	17	12	13	13	9	17	9	-5	-4	-8	-8
1500	78	69	36	53	54	45	-9	-22	-25	-24	-33
1470	98	95	84	86	84	83	-2	-14	-12	-16	-15
1430	94	96	86	86	82	84	+2	-8	-8	-12	-10
1370	100	100	100	100	100	100	0	0	0	0	0
1330	101	101	97	100	101	95	-6	-1	0	0	-6
1280	75	70	70	76	76	90	14	-5	+1	+15	-1
1260	123	123	116	99	118	116	0	-7	-24	-5	-7
1200	83	105	79	81	89	89	+22	+2	+1	+6	+6
1160	132	145	132	131	128	140	+11	-2	-3	-8	+6
1130	186	180	152	130	143	167	+14	-14	-36	-23	+1
1030	217	234	192	195	128	243	+17	-20	-22	+1	+26
900	40	32	50	75	62	40	-8	+10	+35	+24	-5
840	13	10	28	20	45	8	-3	+13	+7	+32	-5

cm ⁻¹	ΔIEA	ΔIB	ΔIC	ΔID	ΔIE
3400	+35	+21	-5	-2	-23
2900	+59	+55	+85	+9	+91
1730	+6	-8	+23	+10	+25
1660	-2	+12	+12	-15	-15
1633	+6	-19	-29	-21	-13
1590	-21	-35	-49	-58	-62
1550	+25	+24	-47	0	+42
1500	-12	-28	-32	-31	-42
1470	-2	-14	-12	-14	-15
1430	2	9	8	11	89
1370	0	0	0	0	0
1330	0	0	0	0	0
1280	-7	-7	+20	-4	-4
1260	+27	-5	0	+7	+7
1200	+6	-1	-2	-4	-4
1160	+3	-8	-22	-14	+1
1130	+8	-9	-10	-10	-12
1030	+50	+25	+86	+60	0
900	-23	+100	+54	+245	-89

Tabela 4 - Efeito do tratamento com NaClO₂ na madeira de Eucalipto.

A tabela 4 mostra a análise do efeito do tratamento com NaClO₂ em madeira de eucalipto.

As demais tabelas (26) podem ser consultadas na referência nº 11, já que a discussão dos resultados será baseada nas informações obtidas a partir delas.

Discussão dos Resultados

Extratos do eucalipto e da bétula. As principais diferenças entre os extratos do eucalipto e da bétula são:

- Presença de polifenóis (ácidos elágico e de ácido gálico, na madeira do eucalipto, evidenciada pela maior intensidade de absorção da banda a 300 nm no UV e pelo máximo a 300 nm no UV do extrato em acetona-água. A principal consequência desses extrativos é a coloração escura da madeira, pelo alto grau de conjugação que apresentam, e o aumento da viscosidade da lixívia, no caso de utilizar-se a madeira para fabricação de celulose kraft.

- Maior quantidade de ácidos livres na madeira da bétula, evidenciada pelo maior teor de extrativos em etanol benzênico, pelo desvio dos máximos no espectro na ultravioleta e pela banda mais intensa a 1740-20cm⁻¹ nesse extrato.

- Ocorrência de maior quantidade de hemicelulose na madeira de bétula - a banda mais intensa a 1720 cm⁻¹ no extrato com acetona-água, o que significa maior quantidade de matéria orgânica, facilmente dissolúvel por processos mecânicos ou químicos.

- Ocorrência de compostos não saponificáveis na madeira da bétula (absorção a 1370 cm⁻¹ e a 1165 cm⁻¹ no IV) o que poderá ocasionar problema de "pitch" tanto na obtenção de pasta mecânica quanto de pasta química, já que es-

ses compostos não são retirados da madeira pelo processo sulfato.

Estudos das Ligninas

Tanto a lignina da madeira de eucalipto estudada quanto a lignina da madeira da bétula contém uma proporção entre 45 e 50% de unidades siringil propano (cálculo feito de acordo como exemplificado por Sarkanen 1967, 1971, 1973).

Ambas as ligninas apresentam alfa carbonilas (1660cm⁻¹) e alfa-beta carbonilas (1720 cm⁻¹). As alfa-beta carbonilas da bétula são mais resistentes ao boridreto de sódio, por serem mais numerosas, já que são as mais prováveis pontes de união entre hemicelulose e lignina. O boridreto de sódio reduz ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos a álcoois. Notar a redução ocorrida pelo aumento da intensidade da banda correspondente aos álcoois (1100 cm⁻¹). O tratamento de ambas com ácido peracético na presença de dioxano não destruiu o anel benzênico, apenas diminuiu a conjugação deste, o que é confirmado pela varredura no ultravioleta. O ataque pode ser explicado pela oxidação de Baeyer-Villiger, pela qual a conjugação de carbonila é interrompida pela adição de um oxigênio. (Fig. 62)

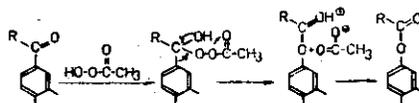


Fig. 62 - Oxidação de Baeyer-Villiger (Polcin, 1971).

Há também a possibilidade da formação de quinonas mais evidenciada na bétula e de novos grupos carboxílicos pelo tratamento, aumentando a hidrofiliabilidade do material - (Fig. 15 a 22).

A lignina obtida por dioxano não acusou banda nítida a 1660 cm⁻¹, não sendo, portanto, apropriada para estudar o efeito dos tratamentos nas alfa carbonilas (Fig. 23 a 25).

O efeito do tratamento das ligninas com 40% de ácido peracético em água a pH 7,5 já acusou destruição quase completa do anel benzênico e aumento das carbonilas e carboxilas (Fig. 26 a 29).

A lignina de eucalipto foi mais resistente do que a lignina de bétula a esse ataque.

Alguns dos processos de destruição do anel benzênico por ácido peracético encontrados na literatura

tura estão esquematizados abaixo, (figura 63). A abertura do anel pode não acarretar perda de massa, mas traz ganho em hidrofiliçidade.

Portanto, o branqueamento por oxidação por ácido peracético, se bem conduzido, é bastante aconselhável para ligninas de folhosas, porque ele altera a estrutura dos cromogênios sem perda de rendimento e faz a macromolécula da lignina mais hidrofílica, pela transformação das ligações éter metil arílicas em hidroxilas ou ácidos carboxílicos, o que não acontece nos branqueamentos por redução.

O ácido peracético, porém, é muito caro. Recentemente Kratzl (1976) chegou aos resultados mostrados na figura 64, no estudo da oxidação de lignina e compostos modelo de lignina com ozônio.

Comparando-se as figuras 63 e 64 vê-se que o resultado dos tratamentos são bastante semelhantes e como a obtenção do ozônio pode ser relativamente barata, ele poderá ser aplicado com sucesso no tratamento de folhosas de alto rendimento, para melhoria na alvura e na hidrofiliçidade.

Estudo da Madeira

Os espectros no infravermelho da madeira do eucalipto e da bétula foram bastante semelhantes. As bandas a 1730, 1660 e 1630 cm^{-1} são mais acentuadas para a bétula, devido à presença de maior conteúdo de hemiceluloses, que confere à bétula maior hidrofiliçidade do que ao eucalipto. A banda a 1595 cm^{-1} é mais forte para o eucalipto do que para a bétula, indicando mais unidades siringil propano no eucalipto que na bétula, é também maior hidrofobidade na pasta do eucalipto que na da bétula.

A pasta mecanoquímica apresenta pouca absorção entre 1740 - 1720 cm^{-1} , indicando a retirada de hemiceluloses, devido ao tratamento químico.

Fig. 63 - Tratamentos com ácido peracético (literatura).

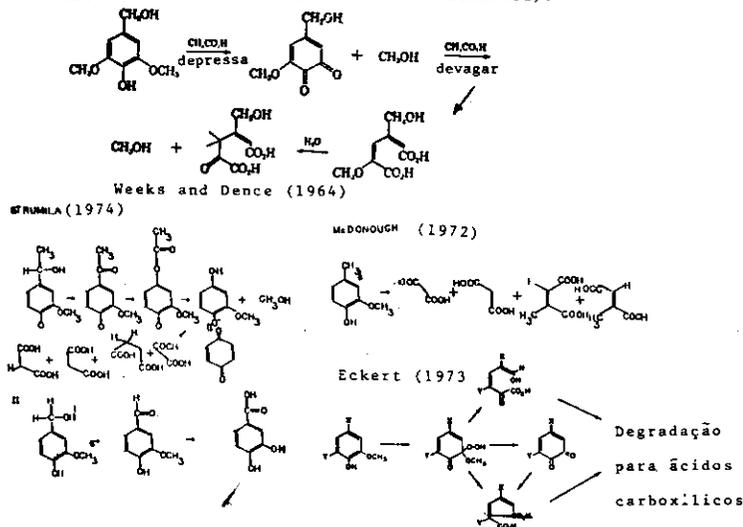
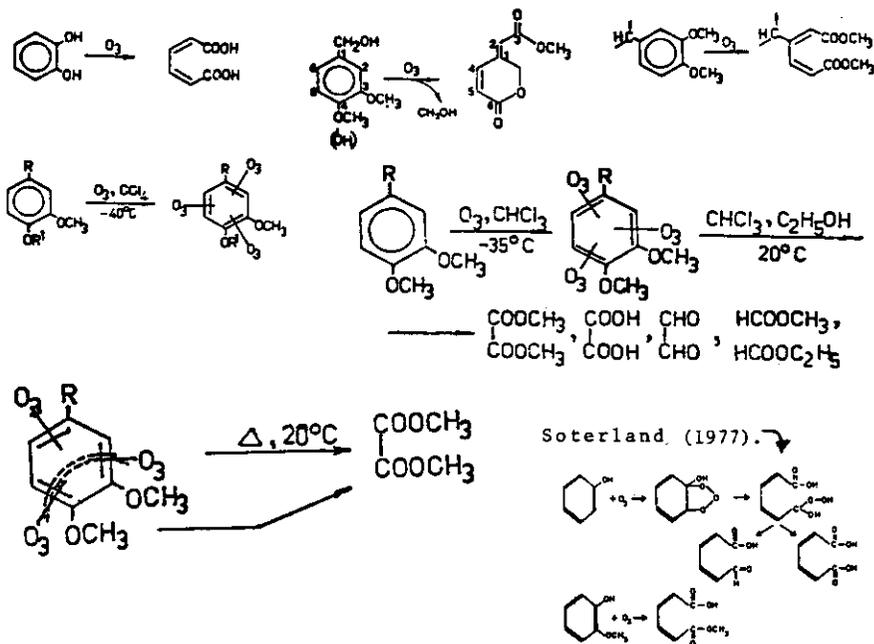


Fig. 64 - Tratamentos com ozônio (Kratzl 1976)



A tabela 5 mostra o aumento da alvura causada pelo branqueamento com NaBH_4 na madeira de eucalipto, da bétula e na pasta mecanoquímica.

Tabela 5

Amostra	Tratamento com NaBH_4		
	Alvura % NaBH_4	Elrepho depois do Tratamento 10% NaBH_4	20% NaBH_4
Madeira de eucalipto	23.1	28.2	29
Madeira de bétula	29	35.8	36
Pasta mecano-química de Eucalipto	30	38	38.1

Para 10% de boridreto de sódio, houve um decréscimo de 65% na intensidade da banda a 1730 cm^{-1} (alfa-beta-carbonila, hemiceluloses) na madeira do eucalipto, de

71% na madeira da bétula e de 43% na pasta mecanoquímica.

Para 20% de boridreto, o decréscimo foi de 72% para o eucalipto, 76% para a bétula e 43% para a pasta mecanoquímica, considerando-se a mesma banda.

Para a banda a 1660 cm^{-1} (alfa carbonila) usando-se 10% de boridreto de sódio houve um decréscimo de 30% no eucalipto, 24% na bétula e 44% na pasta mecânica.

Usando-se 20% de boridreto de sódio, houve um decréscimo de 18% no eucalipto, de 35% na bétula e de 43% na pasta mecânica.

Dai-se conclui que 10% de boridreto são suficientes para a redução desses grupos. Notar que devido à alcalinidade do tratamento processa-se uma enolização e o branqueamento não é eficiente acima desse limite, pela formação de quinonas ou chelação de parte da molécula da lignina ou dos extrativos com íons metálicos (Fig. 34 a 42).

A oxidação com clorito de sódio (Fig. 43 a 47 e tabela 4), removeu a lignina, sem degradação da celulose.

Foi observado um decréscimo na intensidade das bandas características da lignina quando se aumentou a quantidade de NaClO₂ aplicado.

A retirada da lignina apresentou porém duas particularidades, que podem ser observadas na tabela 6 e nas figuras 43 a 47.

gundo Chang (1971) mostrando as etapas de transformação do composto modelo.

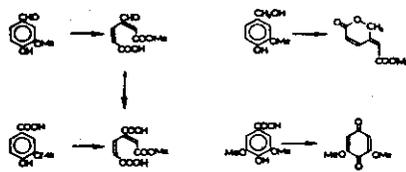


Fig. 65 - Reações com dióxido de cloro (Chang, 1971).

Tabela 6

Efeito do tratamento com NaClO₂ nas bandas a 1500 cm⁻¹ e 1595 cm⁻¹

Decréscimo (%)

% NaClO ₂	Eucalipto	Bétula	Pasta mecânica
0	1.00	1.00	1.00
14	0.90	0.86	0.83
28	0.82	0.83	0.71
42	0.76	0.78	0.51
56	0.61		
70			

$$\text{Decréscimo} = \frac{I_{1595\text{cm}^{-1}} / I_{1500\text{cm}^{-1}} \text{ Tratamento}}{I_{1595\text{cm}^{-1}} / I_{1500\text{cm}^{-1}} \text{ Madeira}} \times 100$$

- As unidades siringil propano são removidas mais depressa que as guaiacil propano.

- A ausência da hemicelulose na pasta mecânica torna sua deslignificação mais fácil, pois ela fica mais exposta ao agente de oxidação e os poros da madeira tornam-se maiores.

- A presença da maior quantidade de hemicelulose, aliada ao maior conteúdo de unidades guaiacil propano, torna a deslignificação da bétula comparativamente mais difícil que a do eucalipto, apesar de seu menor conteúdo de lignina (lembrar que a bétula tem 68% da quantidade de lignina do eucalipto).

O comportamento das duas madeiras frente à deslignificação com dióxido de cloro segue as mesmas características, isto é, as unidades siringil propano são retiradas preferencialmente e a deslignificação da bétula é comparativamente mais difícil (tabela 7).

Tabela 7

Efeito do tratamento com ClO₂ nas bandas a 1500 cm⁻¹ e 1595 cm⁻¹

Decréscimo (%)

% ClO ₂	Eucalipto	Bétula
0	1.00	1.00
10	0.88	0.85
25	0.64	0.71
50	0.50	-

$$\text{Decréscimo} = \frac{I_{1595\text{cm}^{-1}} / I_{1500\text{cm}^{-1}} \text{ Tratamento}}{I_{1595\text{cm}^{-1}} / I_{1500\text{cm}^{-1}} \text{ Madeira}} \times 100$$

A figura 65 mostra o mecanismo de ataque de lignina por ClO₂, se-

As figuras 58 a 60 ilustram a diferença do ataque da madeira de eucalipto com ácido peracético e dióxido de cloro.

Com ácido peracético há uma transformação dos radicais siringil em o-quinonas (a banda a 1500 cm⁻¹ continua sem alteração; há um decréscimo a 1595 cm⁻¹ e um acréscimo a 1660 cm⁻¹); e há formação de ácidos carboxílicos (1740 cm⁻¹ fica mais acentuada).

A pasta ficou portanto mais hidrofílica, mas ficou clara.

Numa deslignificação com dióxido de cloro a fase inicial torna também a madeira mais hidrofílica, mas p-quinonas são formadas, estáveis e em muito maior quantidade (1660 cm⁻¹) e a pasta fica mais escura.

A proporção siringil-guaiacil não ficou muito alterada nessa fase e a hidrofílicidade adveio da ruptura de anéis benzênicos, com formação de grupos de ácidos carboxílicos.

Conclusões

1 - A composição química do eucalipto e da bétula apresenta diferenças que influenciam as propriedades das pastas mecânicas e mecanoquímicas delas obtidas.

As pastas de bétula são naturalmente mais hidrofílicas, devido ao menor conteúdo e à natureza de sua lignina (mais radicais guaiacil) e maior quantidade de hemicelulose.

2 - O eucalipto, pelo baixo teor de hemicelulose, apresentará me-

nor conteúdo de material orgânico dissolvido num tratamento mecânico, contribuindo menos para a poluição ambiental. Muitos dos extrativos da bétula, especialmente os não saponificáveis são letais à vida aquática.

3 - O branqueamento com agentes redutores é mais eficiente para a bétula do que para o eucalipto, pois não aumenta a hidrofílicidade do eucalipto e o escurece por chelação da lignina com íons + e pelo equilíbrio ceto-enólico. A redução da bétula deve porém ser feita com cuidado, evitando elevados pH que causarão dissolução da hemicelulose e escurecimento da lignina pelo equilíbrio ceto-enólico. No caso de utilização de branqueamentos redutores com eucaliptos, o pH deverá ser conservado baixo.

4 - Os branqueamentos com agente oxidante, como ácido peracético ou ozônio, favorecem mais o eucalipto do que a bétula, já que o tornam mais hidrofílico e a sua lignina reage mais eficientemente, pela própria natureza. A perda de hemicelulose é maior no caso da bétula.

5 - Na deslignificação com clorito de sódio (NaClO₂) ou ClO₂, como a bétula apresenta menos lignina ela pode ser deslignificada com menos oxidante, mas em compensação a perda em hemicelulose é relativamente maior e o rendimento total da pasta será maior para o eucalipto.

6 - Os grupos siringil reagem preferencialmente em relação aos grupos guaiacil com clorito de sódio e com dióxido de cloro.

7 - O método desenvolvido parece ser útil para a análise rápida de celulose e de lignina.

A parte experimental deste trabalho foi executada no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Toronto, sob a supervisão do Prof. W. H. Rapson e constitui parte do material apresentado para obtenção da tese de "Master in Applied Science" da autora na Universidade de Toronto.

A autora agradece ao Prof. W. H. Rapson pela sua sábia e entusiástica orientação durante todo o seu trabalho.

Ela também agradece ao Prof. Alberto Pereira de Castro pela confiança e consideração, ao IPT, ao Conselho Nacional de Pesquisas e ao National Research Council of Canada pela ajuda financeira concedida.

Bibliografia

(1) FAO - Food & Agriculture Organization of the United Nations 1971. Agricultural Commodity

Projections 1970 - 1980. Rome, 1971. Vol. I Pg. 302.

(2) H. Horácio Cherkassky - 1978. Situação no Mercado Nacional de Papel e Celulose. O Papel - Setembro 1978. Pg. 55 e seguintes.

(3) Sven Rydholm - 1965. Pulp Processes - Interscience Publishers.

(4) K. W. Sarkanen, C. H. Ludwig - 1971. Lignin - Occurrence, Formation, Structure and Reactions. Wiley Interscience.

(5) V. W. Parikh - 1974. Absorption Spectroscopy of Organic Molecules. Addison Wesley Publishing Company Inc.

(6) J. M. Harkin - 1972. Pulp Chromophores - A critical Review. Tappi, julho 1972. Vol. 55, nº 5.

(7) J. Polcin, M. Wayman, C. B. Anderson, W. H. Rapson (1969). Sapwood and Heartwood Groundwood of Western Hemlock and Jack Pine - Part I. Influence of Extractives on Optical Properties. PPMC 70, nº 21, T410 - T 417, November 7, 1969.

(8) J. Polcin, W. H. Rapson - 1970. Paper presented at CPPA Tappi Conference. Atlanta Ga Maio 17-21, 1970.

(9) J. Polcin, W. H. Rapson (1971). Effects of Bleaching Agents on the Absorption Spectra of Lignin in Groundwood Pulps. Part I - Reductive Bleaching PPMC 72, nº 3, T103 - T115, março 1971. Part II - Oxidative-Reductive Bleaching PPMC 72 nº 3 - T115 - T125, Março 1971.

(10) W. H. Rapson. Mechanisms of Groundwood Bleaching. Appita 23 nº 2, 102 - 14, Setembro 1969.

(11) B. V. P. Redko (1975). Comparison of the Behaviour of Eucalyptus and Birch in the Presence of Bleaching Agents. (Tese para MS Ap SC, Universidade de Toronto).

(12) H.H. Brownell, 1965 - Isolation of Milled Wood Lignin and Lignin Carbohydrate Complex Tappi - Setembro 1965 - Vol. 48 nº 9.

(13) J. M. Pepper; M. Siddiqueh (1967). Canadian Journal of Chemistry 39, 390, 1967.

(14) W. H. Rapson, M. Wayman e C. B. Anderson. Hydrosulphite and peroxide bleaching of nine pines species of groundwoods. PPMC Vol. 66, nº 5 Maio 1965. T - 255.

(15) P. K. Paasonen, 1967. On the Extractives of Birch Wood and Birch Sulphate Pulp Paper Och Tra nº 1, 1967 P3.

(16) N. Levitin 1970. The Extractives of Birch, Aspen, Elm and Maple-Review and Discussion PPMC Vol. 71, nº 16. Agosto 1970, Pg. 81.

(17) B. Swan, I. S. Akerblom (1967). Wood Extractives from Eucalyptus Globulus Labilli. Svensk Papperstidning - 1967, ag. 70, nº8, 15 de abril de 1967.

(18) B. Swan (1967). Extractives of Unbleached and Bleached Prehydrolysis Kraft Pulp from Eucalyptus Globulus. Svensk Papperstidning. - ag. 70, nº 19. 15 de outubro de 1967, P. 616.

(19) J. Bergman, B. Lindgren, O. M. Svann (1965). Triterpenes and 4 L - Methysterols in Birch Wood. Acta Chemica Scandinavica 19 (1965) nº 710

(20) D.E. Bland, M. Meshun 1971. Determination of Total Lignin and Polyphenol in Eucalyptus Woods. Appita Vol. 25 nº 2 - Setembro 1971, p 110.

(21) D. E. Bland, M. Menshun, J. Skicko. Colour Producing Reactions of Eucalyptus Lignin with Iron and Air. CSITO - South Melbourne, 1974.

(22) W. E. Hillis (1962). Wood Extractives and their Significance to the Pulp and Paper Industries. Academic Press.

(23) W. E. Hillis (1969). The Contribution of Polyphenolic Wood Extractives to Pulp Colour. Appita Vol. 23, nº 2 - Setembro, p. 89 e seg.

(24) W. E. Hillis (1972). Properties of Eucalyptus Woods of Importance to the Pulp and Paper Industry. Appita Vol 26 nº 2 - Setembro 1972 - p. 113 - 122.

(25) R. W. Hemingway, W. E. Hillis (1971). Behaviour of Ellagitanins, Gallic Acid and Ellagic Acid under Alkaline Conditions. Tappi Vol. 54, nº 6 - June 1971, pg. 933 e seg.

(26) M. Seikel, W.E. Hillis (1970). Hidrolisable Tannins of Eucalyptus Delegatensis Wood Phytochemistry - 1970 - Vol 9, p. 1115 - 1128.

(27) V. B. Karklin, P. P. Erinsh (1971). Infrared Spectroscopy of Wood and its main components (1). Quantitative Comparison of Infrared Spectra in the Study of Wood and Legnin. Khim Drev (Riga) 7. 83 - 93 - 1971.

(28) K. W. Sarkanen I, II, III, H; M. Chang I, II, III, B. Ericsson I.

G.G. Allan II, III (1967). Species Variation in Lignins. I - Infrared Spectra of Guayacyl and Siringyl Models - Tappi Vol. 50, nº 11, Novembro 1967 - p. 572 - 575. II - Conifer Lignins - Tappi Vol 50, nº 12, Dezembro 1967 - p. . Pag. 583 - 587 III - Hardwood Lignins - Tappi Vol. 50, nº 12 - Dezembro 1967, Pág. 587 - 590.

(29) I. Kawamura, Y. Shinoda, S. Nonomura (1974). The Comparison of Relative Intensities of IR Absorption Bands of MWL of Various Woods from Tropical and Temperate Zones. Mokuzai Gakkai Shi - Vol. 20, nº 1, pág. 15-20 (1974)

(30) H. M. Chang, K. M. Sarkanen (1973). Species Variation in Lignin - Effect of Species on the Rate of Kraft Delignification - Tappi Vol. 56, nº 3, Março 1973, Vol. 132 - 137.

(31) A. J. Mitchell, A. J. Watson, H.G. Higgin. Estudo da deslignificação do Eucalyptus reginaus por espectroscopia no infravermelho. Tappi vol 48, nº 9 - Setembro 1965, pg. 520 - 532.

(32) L. E. Weeks, C. W. Dence 1964. Stoichiometry and Kinetics of the Reactions of Peroxyacetic Acid with Lignin Model Compounds, Lignin Preparations and Wood Proceedings of the 3rd International Pulp Bleaching Conference. Tappi, Seattle, Washington. Agosto 17-19, 1964.

(33) T. J. Mc Donough, 1972. Peracetic Acid Decomposition and Oxidation of Lignin Model Phenols in Alkaline Solution - PhD Thesis, 1972. University Toronto.

(34) K. Kratzl, P. Claus, G. Reichel, 1976. Reactions of Lignin and Lignin Model Compounds with Ozone. Tappi - Vol. 59, nº 11, novembro 1976, pg. 86-87.

(35) N. Soterland. The effect of ozone in mechanical pulps. PPMC Vol. 78, nº 7, julho 1977 - pg. T-157 T- 160.

(36) G. B. Strumila. Peracetic Acid Oxidation of Model Lignin Phenols in Neutral Aqueous Medium, Master of Applied Science Thesis. University of Toronto, 1973.

(37) K. C. Eckert, H. M. Chang, W. P. Tucker. Oxidative Degradation of Phenolic Lignin Model Compounds with Oxygen and Alkali. Tappi Vol. 56, nº 6, Junho 1973. pg. 134-8.

(38) H. M. Chang e G. G. Sarkanen. Oxidation-in Sarkanen, Lignins, op. cit. pg. 468.